



**INNOWACYJNA  
GOSPODARKA**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



**Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni  
im. J. Habera PAN**

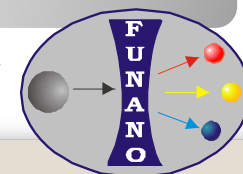
**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO



# Synteza i charakterystyka fizykochemiczna nanocząstek oraz ich monowarstw

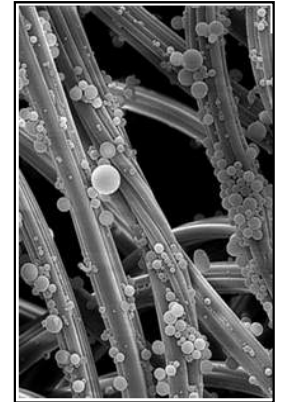
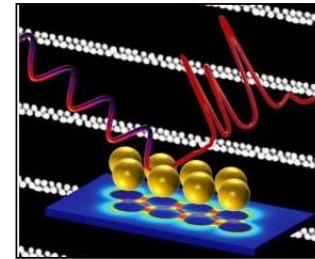
**Magdalena Oćwieja, Zbigniew Adamczyk, Maria Morga, Aneta Michna,  
Elżbieta Bielańska, Katarzyna Kubiak, Adam Węgrzynowicz**

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 “Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)”



# Znaczenie oraz zastosowania nanocząstek

- Biologia, medycyna – narzędzia chirurgiczne, plombę dentystyczne, cewniki, implanty
- Diagnostyka – biosensory, sondy biologiczne
- Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia ramanowska (SERS)
- Kataliza
- Przemysł tekstylny – antybakteryjne włókna
- Mikroelektronika – diody i materiały przewodzące
- Optyka – materiały antyrefleksyjne
- Modyfikatory bioszkieł
- Przemysł – przewodzące farby, tusze, sprzęt AGD



Projekt nr POIG.01.01.02-12-028/09 “Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)”

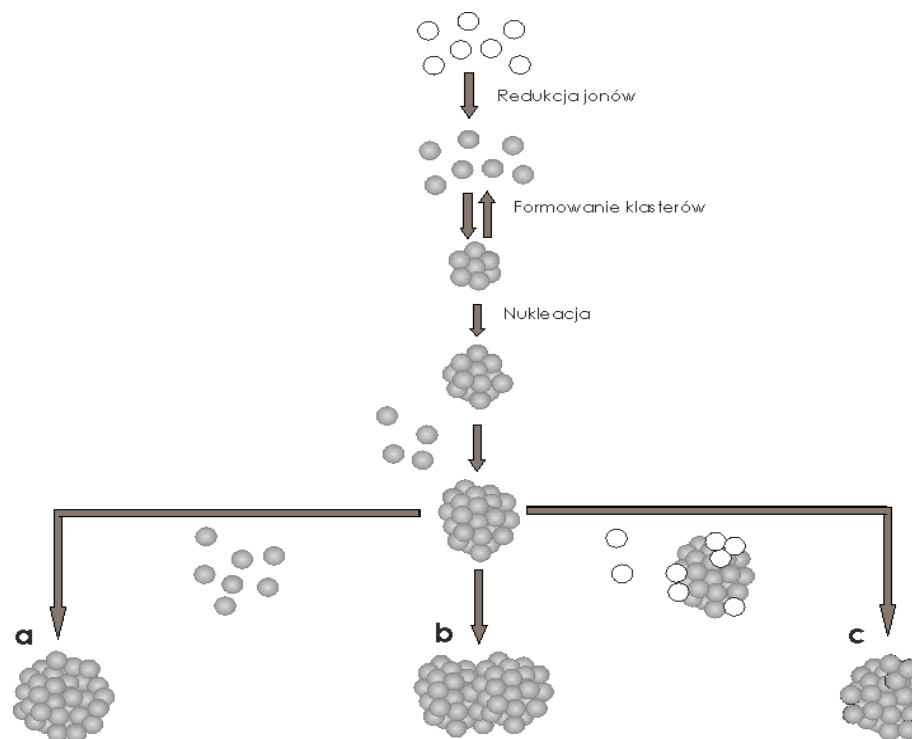
# Metody otrzymywania nanocząstek srebra

- Metody fizyczne

- ablacja laserowa
- metoda Bregida
- metody sonochemiczne
- metody fotochemiczne

- Metody chemiczne

- Metody biologiczne



Schemat mechanizmów formowania nanocząstek srebra: **a)** wzrost przez dyfuzję atomów, **b)** wzrost przez agregację, **c)** wzrost autokatalityczny.

# Metody pomiarowe stosowane w badaniach

Oczyszczanie suspensji oraz  
wyznaczanie stężenia nanocząstek



Densytmeter  
DMA 5000M.



Komora filtracyjna  
AMICON.

Określanie rozmiaru  
nanocząstek



ZETASIZER ZS Malvern

Właściwości optyczne



Spektrometr  
UV-vis SHIMADZU UV-1800

Pomiary elektrokinetyczne



BROOKHAVEN ZETA PALS



Ntegra NTMDT, AFM

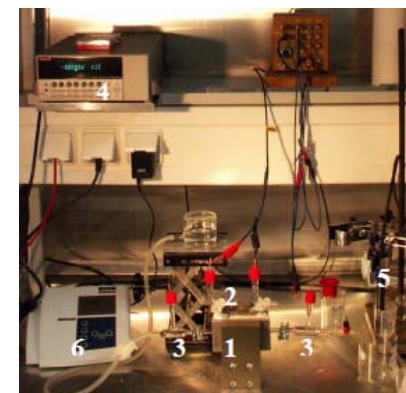


JEOL JSM-7500F, SEM

Pomiary grawimetryczne



Mikrowaga kwarcowa QCM-D



ZESTAW DO WYZNACZANIA  
POTENCJAŁU PRZEPIŹYWKI

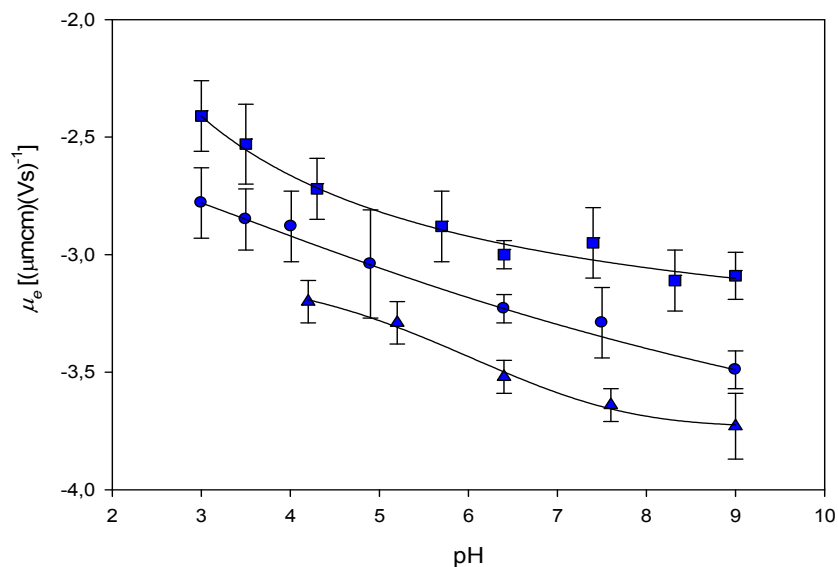
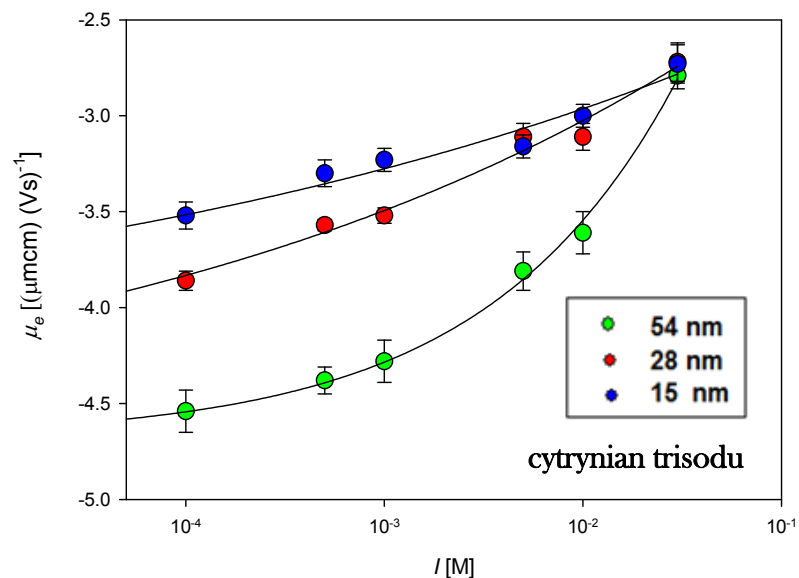
Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

# Wybrane właściwości nanocząstek srebra

Właściwość Suspensja/ rodzaj użytego reagenta	$d_p$ [nm] (TEM)	$d_H$ [nm] (DLS) ( $T = 298$ K, pH 5,5 $I = 0.01$ M NaCl)	$\zeta_p$ [mV] ( $T = 298$ K, pH 5,5 $I = 0.01$ M NaCl)
Kwas 3,4,5-trihydroksybenzoesowy	14±5	17±4	-47.1
Kwas taninowy	17±5	16±3	-53.9
Glukoza	18±5	18±3	-23.1
Chlorowodorek hydroksyloaminy	13±2	16±5	-48.4
Fosfinian/heksametafosforan sodu	13±4	13±4	-33.2
Fosfinian/tripolifosforan sodu	13±6	10±5	-35.6
(Borowodorek sodu)/ Cytrynian trisodu	15±4	16±4	-58.9
	28±4	29±5	-52.7
	54±10	58±6	-61.6

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

# Pomiary ruchliwości elektroforetycznej



d [nm]	I [M]	$\kappa^{-1}$ [nm]	$\mu_e$ [( $\mu\text{mcm}$ )(Vs) $^{-1}$ ]	$\zeta$ [mV]	$N_c$	$\sigma$ [e nm $^{-2}$ ]
15	0.0001	30.5	-3.52	-74	-31	-0.0438
	0.001	9.64	-3.23	-66	-29	-0.0408
	0.01	3.05	-3.00	-59	-26	-0.0368
	0.03	1.76	-2.73	-51	-24	-0.0340

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

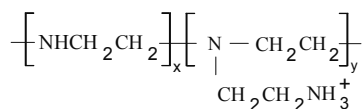
# Osadzanie nanocząstek srebra na monowarstwach polielektrolitów

## POWIERZCHNIA STAŁA

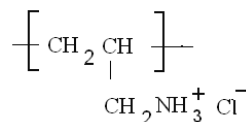


$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

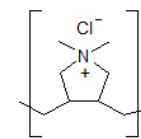
## POLIELEKTROLITY



Poli(etylenoimina)  
(PEI)  $M_w = 70$  kDa

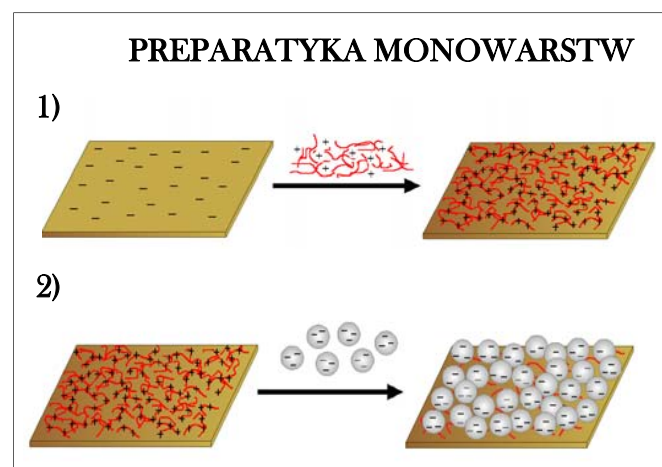
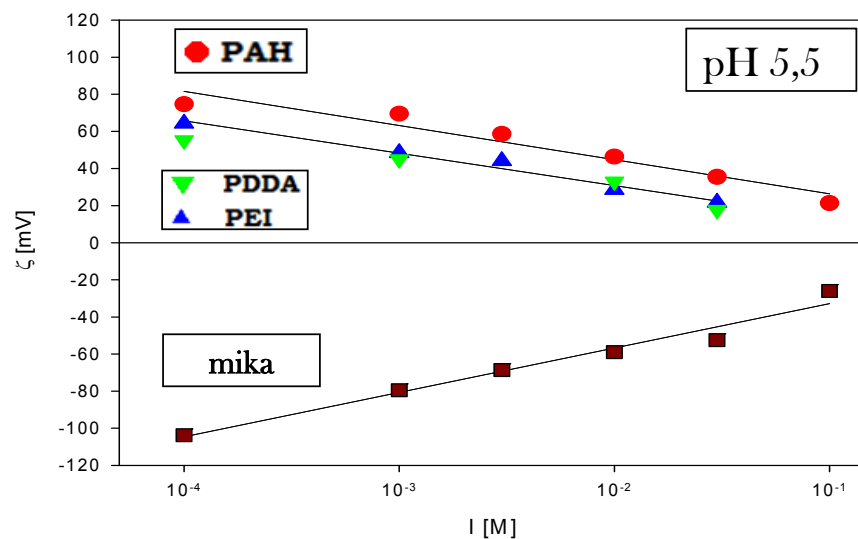


Chlorowodorek poli(alliloaminy)  
(PAH)  $M_w = 70$  kDa



Poli(chlorek  
dialilodimetyloamoniowy)  
(PDDA)  $M_w = 120$  kDa

## SUSPENSJA SREBRA

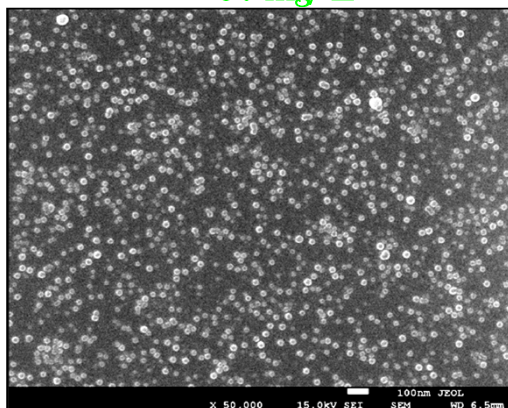


Monitorowana  
za pomocą:  
AFM, SEM,  
QCM, potencjał  
przepływu

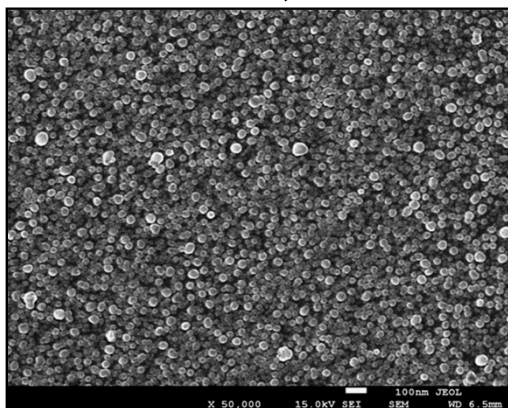
Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

# Monowarstwy nanocząstek srebra

15 ±5 nm  
50 mg/L

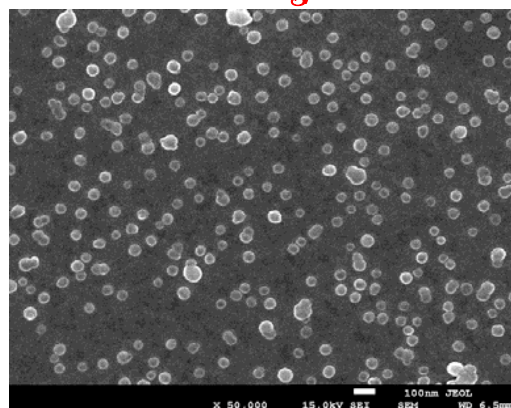


t = 60 min,  $\Theta = 0.06$

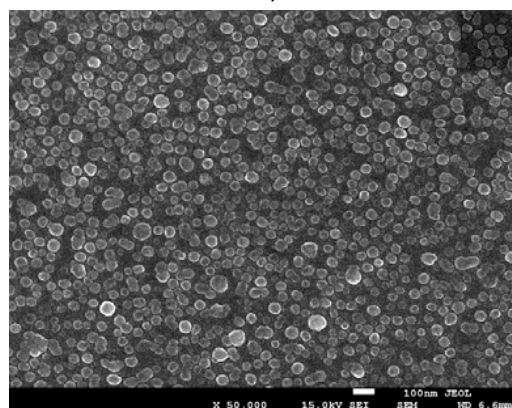


t = 1260 min,  $\Theta = 0.27$

28 ±5 nm  
150 mg/L

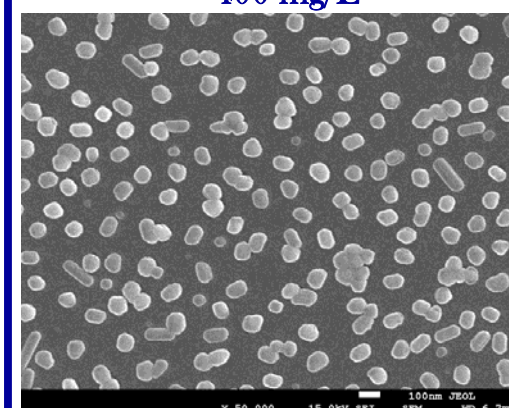


t = 2 min,  $\Theta = 0.03$

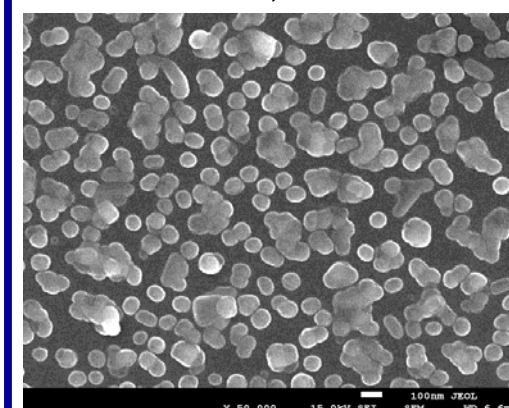


t = 40 min,  $\Theta = 0.17$

54 ±10 nm  
400 mg/L



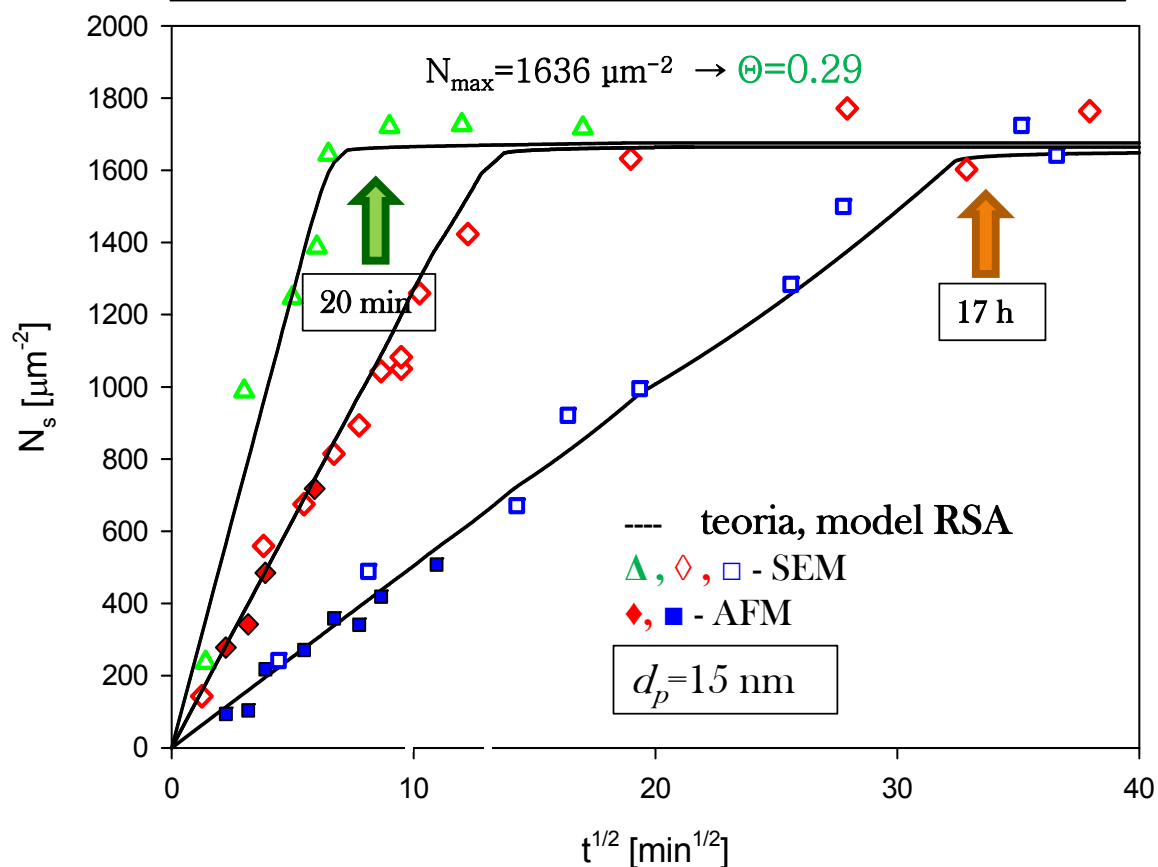
t = 5 min,  $\Theta = 0.02$



t = 100 min,  $\Theta = 0.14$

# Kinetyka osadzania nanocząstek srebra

Warunki pomiarowe:  $I=0.01M$ , pH 5,5 T=293 K.



Transport dyfuzyjny cząstek do powierzchni płaskich

$$N_s = 2 \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} n_b$$

$D$  - współczynnik dyfuzji  
 $N_s$  - stężenie powierzchniowe nanocząstek

Warunki osadzania:  
Stężenie suspensji:

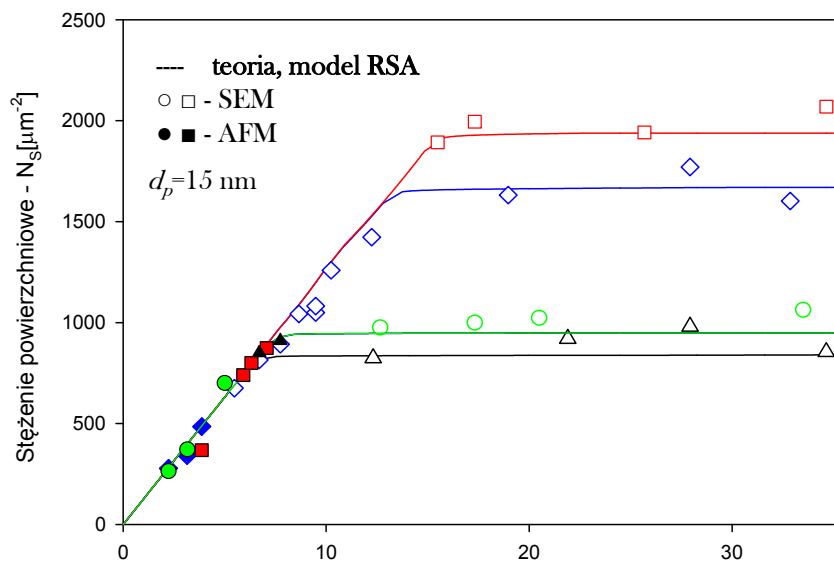
- $\Delta$  - 100 mg/L
- $\diamond, \diamond$  - 50 mg/L
- $\blacksquare, \square$  - 20 mg/L

Pokrycie bezwymiarowe

$$\Theta = \frac{\pi d_p^2 N_s}{4}$$

$d_p$  - średnica nanocząstek  
 $N_s$  - stężenie powierzchniowe nanocząstek

# Zależność pokrycia maksymalnego od siły jonowej



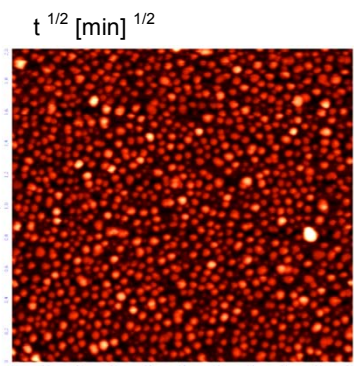
Warunki pomiarowe:  $c_p = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,5 T=293 K.

$I=0.03 \text{ M}$

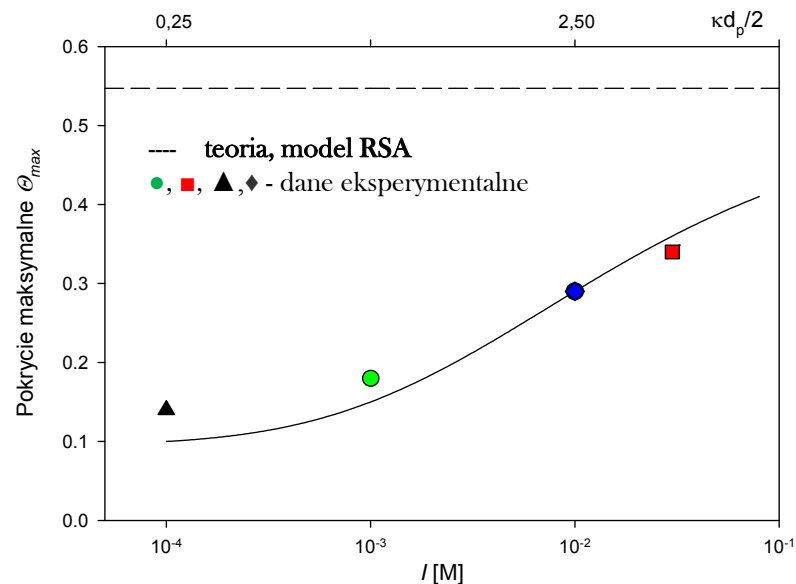
$I=0.01 \text{ M}$

$I=0.001 \text{ M}$

$I=0.0001 \text{ M}$



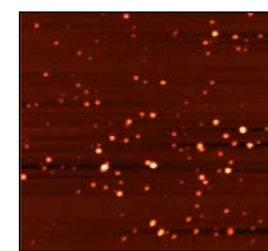
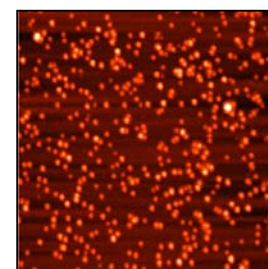
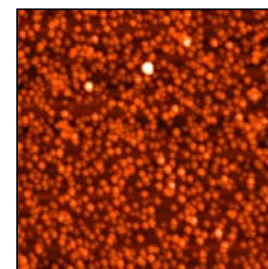
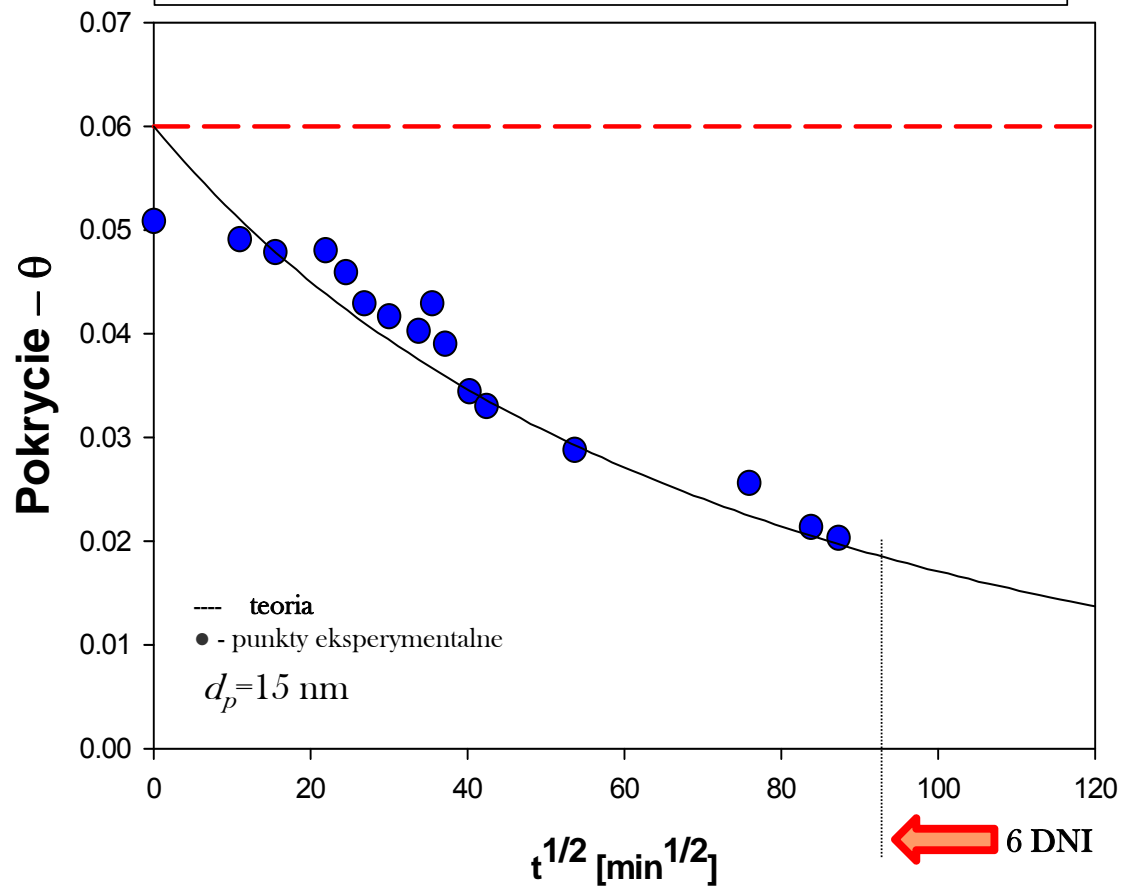
Monowarstwa  
o kontrolowanym  
pokryciu



Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 “Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)”

# Stabilność monowarstw nanocząstek srebra

Warunki pomiarowe:  $I=0.01$  M, pH 5,5 T = 298 K.



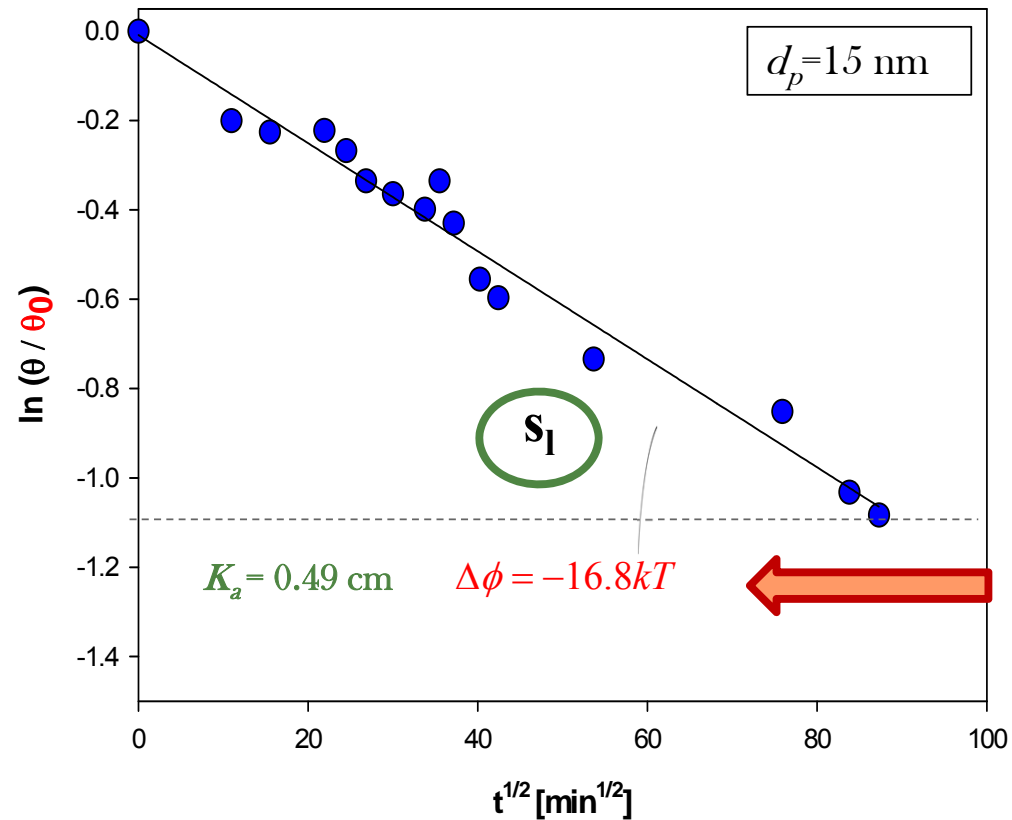
D  
E  
S  
O  
R  
P  
C  
J  
A



Projekt nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

# Kinetyka desorpcji nanocząstek srebra

Warunki pomiarowe:  $I=0.01$  M, pH 5,5 T=298 K.



Równowagowa stała adsorpcji

$$K_a = -\frac{2}{s_l B_0} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2}$$

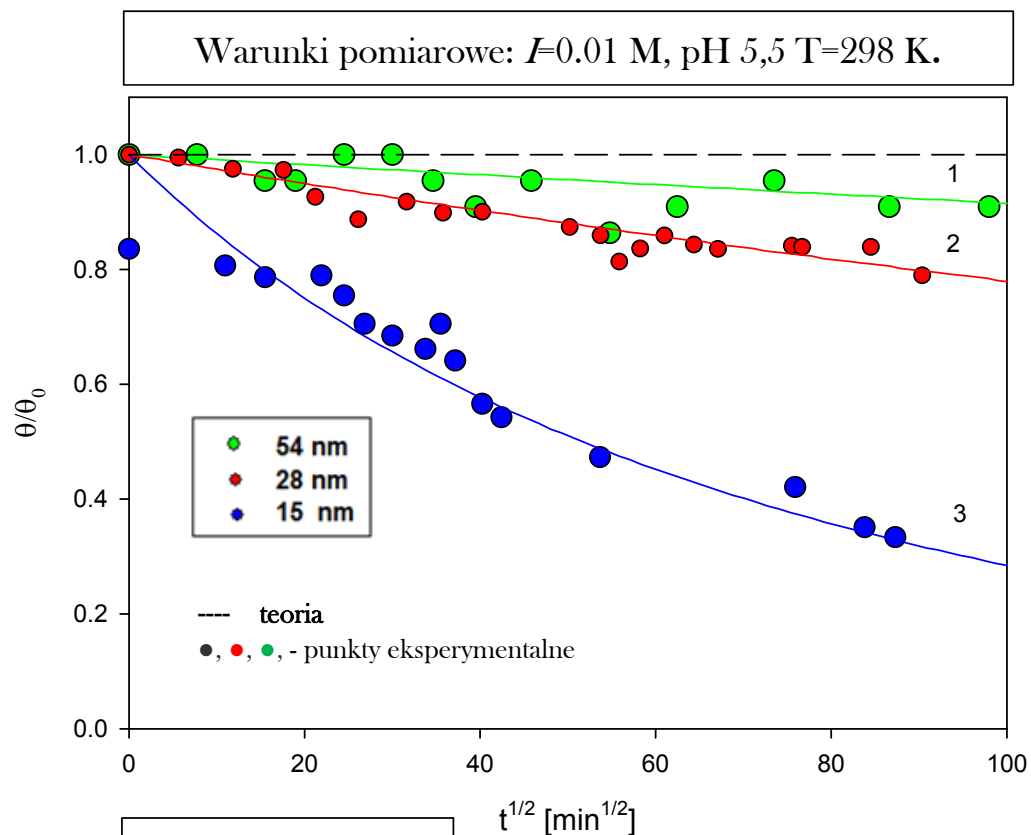
$B_0$  – funkcja blokowania ( $\sim 1$ )

Głębokość minimum energii

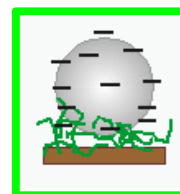
$$\Delta\phi = -kT \frac{K_a}{\delta_m}$$

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09 “Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)”

# Kinetyka desorpcji nanocząstek srebra

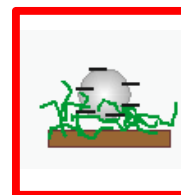


Niezgodnie  
z teorią DLVO!



$$\Delta\phi = -19.1 \text{ kT}$$

$$d_p = 54 \text{ nm}$$



$$\Delta\phi = -18.3 \text{ kT}$$

$$d_p = 28 \text{ nm}$$



$$\Delta\phi = -16.9 \text{ kT}$$

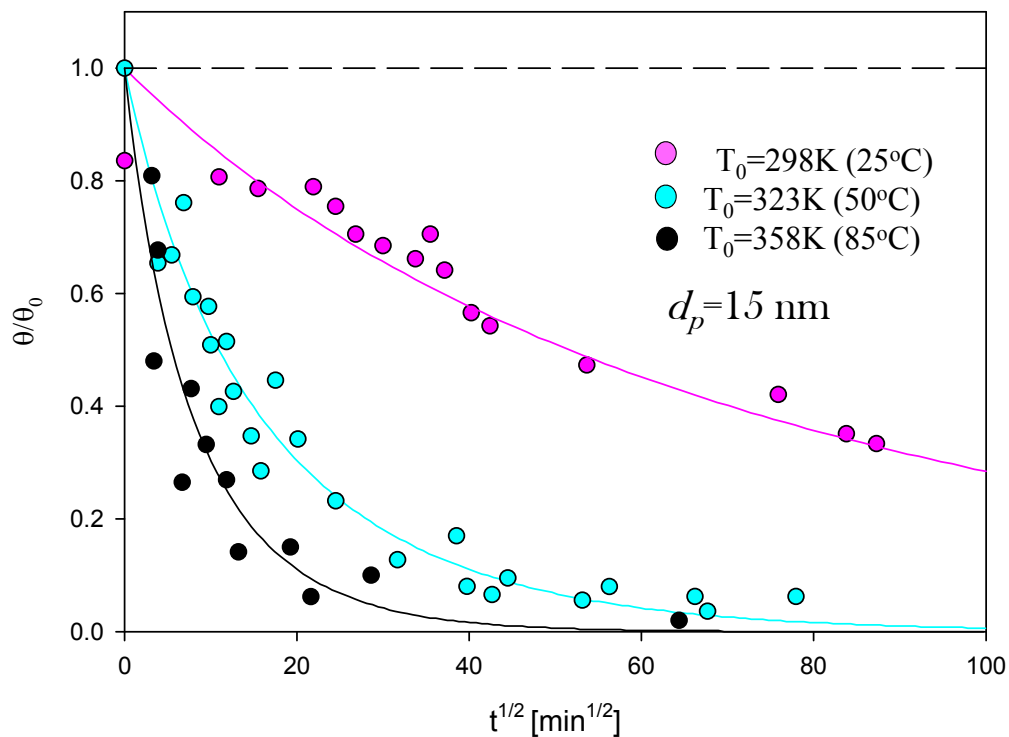
$$d_p = 15 \text{ nm}$$

$d_p$ [nm]	$10^{-4}$		$10^{-2}$		$0.1$	
	$K_a$ [cm]	$\phi_m$ [kT]	$K_a$ [cm]	$\phi_m$ [kT]	$K_a$ [cm]	$\phi_m$ [kT]
15	3.0	-18.8	0.48	-16.9	0.39	-16.7
28	5.0	-19.3	1.9	-18.3	1.1	-17.7
54	24	-20.8	4.0	-19.1	1.0	-17.7

Projekt nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

# Kinetyka desorpcji nanocząstek srebra

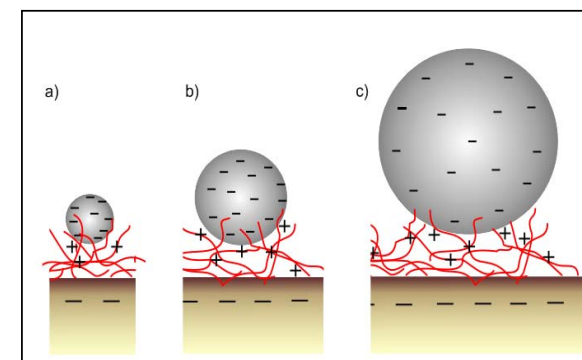
Warunki pomiarowe:  $I=0.01$  M, pH 5,5.



Konceptcja par jonowych

$$\phi_m = -N_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon d_{im}}$$

$N_i$  - liczba par jonowych w strefie oddziaływania,  
 $d_{im}$  - minimalna odległość między parami jonowymi.



$d_p$ [nm]	298 (25°C)			323 (50°C)			358 (85°C)		
	$K_a$ [cm]	$\phi_m$ [kT]	$\phi'_m$ [kT <sub>0</sub> ]	$K_a$ [cm]	$\phi_m$ [kT]	$\phi'_m$ [kT <sub>0</sub> ]	$K_a$ [cm]	$\phi_m$ [kT]	$\phi'_m$ [kT <sub>0</sub> ]
15	0.48	-16.9	-16.9	0.15	-15.7	-17.0	0.10	-15.3	-18.4
28	1.9	-18.3	-18.3	0.68	-17.3	-18.8	0.28	-16.3	-19.6
54	4	-19.2	-19.2	1.18	-17.8	-19.3	0.68	-17.3	-20.8

Projekt nr POIG.01.01.02-12-028/09 "Funkcjonalne nano- i mikrocząstki - synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach (FUNANO)"

# PODSUMOWANIE

- Rozwinięcie metodyki wytwarzania monowarstw nanocząstek srebra na powierzchniach granicznych o kontrolowanym pokryciu i topologii.
- Ilościowe opisanie kinetyki procesów adsorpcji i desorpcji nanocząstek (wyznaczenie energii wiązania, równowagowych stałych adsorpcji oraz izoterm).
- Wykazanie nieadekwatności klasycznych teorii opisu tych zjawisk przy użyciu modeli homogenicznych.
- Określenie uniwersalnego mechanizmu adsorpcji i desorpcji nanocząstek opartego na koncepcji oddziaływań elektrostatycznych między parami jonowymi.

## **Aspekt praktyczny badań:**

- Opracowanie metody wytwarzania stabilnych suspensji nanocząstek srebra o kontrolowanych rozmiarach oraz właściwościach powierzchniowych, mających szeroki zakres potencjalnych zastosowań jako substancje antybakteryjne, a także w metodach analitycznych np. SERS.

**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ**

Projektu nr POIG.01.01.02-12-028/09  
"Funkcjonalne nano i mikrocząstki - synteza  
oraz zastosowania w innowacyjnych  
materiałach i technologiach (FUNANO)"