

Sposób otrzymywania nanocząstek srebra i miedzi, modyfikowanych powierzchniowo nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką oraz nanocząstki srebra i nanocząstki miedzi, modyfikowane powierzchniowo nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanocząstek srebra i nanocząstek miedzi, modyfikowanych powierzchniowo nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką oraz nanocząstki srebra i nanocząstki miedzi, modyfikowane powierzchniowo nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką do zastosowań w ochronie mikrobiologicznej, wykazujące efekt synergistyczny (hiperaddycyjny) właściwości bioaktywnych. Modyfikowane powierzchniowo nanocząstki srebra i nanocząstki miedzi mogą być używane samodzielnie, bądź dodawane na etapie wytwarzania różnych innych produktów jako czynnik biobójczy, posiadający szerokie spektrum działania w procesie kontroli rozwoju i namnażania mikroorganizmów, zwłaszcza bakterii i grzybów.

Ostatnich kilka lat jest okresem intensywnych badań nad zastosowaniem nanoproszków w wielu gałęziach przemysłu. Niezwykle duże nadzieje wiąże się z wprowadzaniem układów zawierających cząstki metalu w rozmiarze nanometrycznym, głównie ze względu na ich bardzo mocno rozwiniętą powierzchnię właściwą. Cząstki o nanometrycznych rozmiarach znajdują zastosowanie przede wszystkim do wytwarzania nowych, technologicznie zaawansowanych wyrobów. Dodatek nanocząstek do tych materiałów daje możliwość skutecznej modyfikacji ich właściwości i/lub otrzymania materiałów charakteryzujących się zupełnie nowymi, nieznanymi dotychczas właściwościami.

Efektem prowadzonych prac badawczych nad nanosrebrem i nanomiedzią są obecne już na rynku liczne produkty spełniające funkcję środków czystości a zawierające w swoim składzie nanosrebro i nanomiedź. Są to proszki do prania, mydła, żele odkażające itp. W ostatnim czasie nanocząstki srebra i miedzi badane są przede wszystkim pod kątem wykorzystania ich jako środków biobójczych nowej generacji. W dobie zagrożenia pandemią szczególnie istotne

stają się te właściwości materiałów, które pozwalają wykorzystać je w ochronie zdrowia ludzkiego przed groźnymi patogenami.

Powszechnie wiadomo, że nanocząstki srebra są skutecznymi czynnikami unieszkodliwiającymi szeroki zakres bakterii Gram-ujemnych i Gram-dodatnich, nie wyłączając przy tym szczepów odpornych na antybiotyki [J. B. Wright et al. *American Journal of Infection Control*, 27, 4 (1999) 344]. Spośród bakterii Gram-ujemnych nanosrebro oddziałuje efektywnie na szczepy należące do rodzajów: *Acinetobacter* [S. Niakan et al. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 6, 5 (2013)], *Escherichia* [W.-R. Li et al. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 4 (2010) 1115], *Pseudomonas* [M. Niakan et al. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 6, 6 (2013) e8570], *Salmonella* i *Vibrio* [E. M. Petrus et al. *International Food Research Journal*, 18, (2011) 55–66]. Spośród bakterii Gram-dodatnich wrażliwych na nanosrebro można wymienić przykładowo drobnoustroje należące do rodzajów : *Bacillus*, [S. Shahrokh et al. *European Journal of Biological Sciences*, 1, 3 (2009) 28], *Clostridium* [V. K. Juneja et al. *Food Microbiology*, 15, 3, (1998) 281], *Enterococcus* [M. Lotfi et al. *African Journal of Biotechnology*, 10, 35 (2011) 6799], *Listeria* [M. Zarei et al. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 7, 1 (2014) e8720], *Staphylococcus* [M. Gholami-Ahangaran et al. *Global Veterinaria*, 8, 1 (2012) 73] i *Streptococcus* [L. Cheng et al. *Dental Materials*, 29, 4 (2013) 462]. Nanosrebro stosowane w celu eliminacji grzybów daje również zadowalające wyniki. Badania potwierdziły, że nanocząstki srebra są efektywnym i szybko działającym czynnikiem przeciwko grzybom z rodzajów: *Aspergillus* [N. Naghsh et al. *Indian Journal of Science and Technology*, 5, 3 (2012) 2448], *Candida* [K.-J. Kim et al. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 18, 8 (2008) 1482] czy *Saccharomyces* [J. B. Wright et al. *American Journal of Infection Control*, 27, 4 (1999) 344]. Wykazano, że nanocząstki miedzi również posiadały dobre właściwości przeciwbakteryjne [K.J. Carroll et al. *J. Phys. Chem. C* 115 (2013) 2656].

Bimetaliczne nanocząstki Ag-Cu pojawiają się jako inny ważny materiał w wielu zastosowaniach, takich jak: urządzenia elektroniczne, stomatologiczne i materiały biologiczne. Nanocząstki Ag-Cu zwracały we wcześniejszym okresie znaczną uwagę ze względu na wysoką przewodność elektryczną i możliwość zastosowania do wytwarzania bezołowiowego stopu lutowicznego [M. Huang et al. *Res. Chem. Intermed.* 40 (2013) 1957]. W ostatnich latach unikatowe

właściwości nanocząstek bimetalicznych badane są pod kątem zastosowania w układach katalitycznych czy czujnikach [M. Rai et al. *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 76]. Nanocząstki Ag-Cu zdobyły także zainteresowanie dziedziny takiej jak kataliza ze względu na obserwowane efekty synergiczne [H. Search et al. *Journals C, Contact A and Iopscience M* 025402]. Istnieją cztery sposoby łączenia komponentu Ag i Cu w nanocząstkę takie jak: core-shell, subcluster, mieszane (stopowe) oraz multi-shell [L. Rahman et al. *Comptes Rendus Chim.* 15 (2012) 533]. Nanocząstki bimetaliczne, w formie stopu lub jako struktura typu rdzeń-powłoka wykazywały unikalne właściwości elektroniczne, optyczne i katalityczne w porównaniu do czystych metalicznych nanocząstek [Z. Chen et al. *Nanotechnology* 24 (2013) 265602]. Połączenie Ag i Cu również okazało się korzystne także w odniesieniu do stabilizacji nanocząstek Cu, które łatwo utleniają się i są niestabilne w atmosferze [Environ. 373 572]. Dodatek nanocząstek Ag do Cu skutecznie chronił nanocząstki Cu przed utlenianiem, tym samym zwiększając ich aktywność przeciwbakteryjną. Ponadto Ag i Cu w układzie bimetalicznym wykazywały wyższą reaktywność powierzchni i dlatego zostały wykorzystane do zwiększenia aktywności katalitycznej procesów chemicznych [K-Y. Yoon et al. *Sci. Total Environ.* 373 (2007) 572; K.S. Tan et al. *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013) 1537].

Dane literaturowe ponadto wskazują, że możliwa jest modyfikacja właściwości bioaktywnych nanocząstek Ag poprzez modyfikację ich powierzchni nanocząstkami Al_2O_3 . Wykazano, że nanocząstki tlenku glinu wykazywały efekt nano-stabilizujący oraz mitygujący eko- i cytotoksyczność biobójczych nanocząstek Ag [Jastrzębska *et al.* *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2014) 1-17]. Modyfikacja nanocząstek Ag, Au lub Pd nanocząstkami Al_2O_3 lub TiO_2 , pozwalała na manipulację bioaktywnością oraz właściwościami biosorpcyjnymi otrzymanych nanokompozytów [Jastrzębska A.M. *et al.* *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 908]. Badania przeprowadzone w tym zakresie wykazały więc unikatowe celowane właściwości biobójcze oraz silne właściwości bioadsorpcyjne nanocząstek kompozytowych o składzie Ag/ Al_2O_3 .

Wykazano więc, że nanocząstki srebra i miedzi mogą być więc stosowane w zwalczaniu potencjalnie niebezpiecznych mikroorganizmów, które mogą być obecne na powierzchni lub wewnątrz materiałów litych, a także w różnych mediach ciekłych.

Ochrona powierzchni różnych wyrobów przed mikroorganizmami może być realizowana przez dodatek nanocząstek srebra i miedzi do powłok ochronnych stosowanych powierzchniowo. Uwzględnienie nanocząstek srebra i miedzi w formule farb olejnych, lateksowych i wodnych pozwala na kontrolę rozwoju grzybów. Farbami tymi mogą być pokrywane powierzchnie znajdujące się w wilgotnym środowisku np. mającym kontakt z wodą morską, ściany piwniczne czy też ściany po północnej stronie budynków. Nanosrebro i nanomiedź chronią pomalowaną powierzchnię przed odbarwieniem i spękaniami powodowanym aktywnością mikrobiologiczną. Stosowane są w powłokach ochronnych pomieszczeń wymagających zachowania sterylności np. szpitale. W pomieszczeniach tych priorytetem jest kontrola namnażania mikroorganizmów chorobotwórczych.

Dodatek nanocząstek srebra i miedzi do różnych materiałów konstrukcyjnych daje możliwość przedłużenia ich trwałości i wydłuża żywotność wykonanych z nich produktów. Dotyczy to np. betonu, torkretu, bloków betonowych, cegieł, płyt gipsowych itp. Zaatakowanie materiału konstrukcyjnego przez mikroorganizmy może spowodować jego odbarwienia, nieestetyczny wygląd, odpryski, spękania, a w skrajnych przypadkach jego zniszczenie.

Kolejnym obszarem zastosowań nanocząstek srebra i miedzi w kontroli namnażania mikroorganizmów są materiały wytwarzane z celulozy, bawełny i innych włókien. Nanocząstki srebra i miedzi dodane do włókien nadają wyrobom z nich wytworzonym właściwości bakterio i grzybobójcze. W przypadku produktów na bazie drewna, impregnacja nanocząstkami srebra i miedzi wydłuża żywotność na skutek zmniejszenia aktywności mikrobiologicznej na powierzchni i wewnątrz tych wyrobów.

Innym przykładem zastosowania nanocząstek srebra i miedzi jest ich wykorzystanie w materiałach sorpcyjnych używanych w gospodarstwach rolnych hodowli zwierząt do likwidacji odorów zwierzęcych. Dodatek nanocząstek srebra i miedzi do tych materiałów sorpcyjnych zapewnia kontrolę mikrobiologiczną skutkując redukcją nieprzyjemnych zapachów oraz wydłużeniem czasu użytkowania sorbentów z dodatkiem nanosrebra i nanomiedzi.

Zastosowanie nanocząstek srebra i miedzi w katalizie stwarza ogromne możliwości zwiększenia aktywności katalitycznej stosowanych katalizatorów. Katalizatory srebrne i miedziowe składają się zwykle z trzech lub czterech komponentów: materiału nośnikowego, katalitycznie aktywnego srebra lub miedzi metalicznej, promotora, oraz inhibitora stosowanego opcjonalnie. Tlenek glinu lub krzemionka w katalizatorach przemysłowych pełnią najczęściej funkcję nośnika, odpowiadając między innymi za rozwinięcie powierzchni właściwej, zwiększenie odporności mechanicznej katalizatora, wzrost stabilności procesu oraz modyfikację naniesionych na jego powierzchnię składników aktywnych. Dzięki temu katalizowane reakcje są szybsze i bardziej selektywne.

Nanocząstki srebra i miedzi znalazły również zastosowanie w kontroli rozwoju mikroorganizmów w różnych ośrodkach ciekłych. Najczęściej dotyczy to środowiska wodnego. Nanocząstki srebra i miedzi stosowane są w biofiltrach wszędzie tam gdzie konieczne jest uzdatnienie wody, oczyszczanie ścieków, szlamu, mułu czy osadów kanalizacyjnych, ale także w akwariach, basenach, saunach, wodnych systemach cyrkulacyjnych np. instalacjach klimatyzacyjnych, pompach ciepła, wieżach chłodniczych, kondensacyjnych. Projektuje się również układy dla procesów filtracji powietrza i montuje w nawilżaczach, jonizatorach powietrza. W ostatnim czasie, w ramach ochrony epidemiologicznej, bada się wykorzystanie nanocząstek srebra i miedzi w samolotowych biofiltrach powietrza.

Połączenie ceramicznej litej osnowy oraz nanocząstek metalu stosowane jest obecnie w takich dziedzinach nauki jak: optyka, elektryka, kataliza oraz mechanika. W literaturze spotyka się następujące układy: $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ag/SiO_2 , $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cu/SiO_2 , $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a także $\text{Cu-Ag}/\text{SiO}_2$ oraz $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, często w połączeniu z innymi rodzajami tlenków np. MgO , ZrO_2 , Nb_2O_5 czy TiO_2 . Są one obecnie najczęściej badane głównie w obszarze katalizy [Lippits M.J., Gluhoi A.C., Nieuwenhuys B.E., A comparative study of the selective oxidation of NH_3 to N_2 over gold, silver and copper catalysts and the effect of addition of Li_2O and CeO_x , *Catalysis Today*, vol. 137, no. 2-4 (2008) p. 446-452; Lippits M.J., Iwema, R., Nieuwenhuys B.E., A comparative study of oxidation of methanol on gamma- Al_2O_3 supported group IB metal catalysts, *Catalysis Today*, vol. 145 no. 1 (2009) p. 27-33; Lippits M.J., Nieuwenhuys B.E., Direct conversion of ethanol into ethylene oxide on copper

and silver nanoparticles. Effect of addition of CeOx and Li₂O, *Catalysis Today*, 154 (1-2) (2010), p.127-132; Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-C., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S., Cu and Cu-based Nanoparticles: Synthesis and Application in Catalysis, *Chem. Rev.* 11 (6) (2016) p. 3722-3811].

Huang et al. [Huang Y., Ariga H., Zheng X., Duan X., Takakusagi S., Asakura K., Yuan Y., Silver-modulated SiO₂-supported copper catalysts for selective 2 hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol *Journal of Catalysis*, 307:11 (2013) 74-83] otrzymał nanocząstki Cu-Ag/SiO₂ do zastosowań katalitycznych metodą żelowania w obecności mocznika (ang. urea-assisted gelation). Krzemionka koloidalna została zdyspergowana w roztworze mocznika a następnie dodano AgNO₃, Cu(NO₃)₂·3H₂O oraz wodny roztwór amoniaku. Zawiesinę mieszano w temperaturze 353 K w łaźni wodnej przez 4 godziny. Następnie zawiesinę przefiltrowano, przemyto trzykrotnie wodą dejonizowaną. Otrzymany proszek wysuszono w 393 K przez noc i poddano rozkładowi termicznemu w 623 K przez 4 godziny.

W innym przykładzie, Sushkevich et al. [Sushkevich V.L., Ivanova I.I., Ordonsky V.V., Taarning E., Design of a metal-promoted oxide catalyst for the selective synthesis of butadiene from ethanol *Chem. Sus. Chem.* 7 (9) (2014) 2527-36] badał następujące układy katalityczne: Ag/MgO/SiO₂, Ag/ZrO₂/SiO₂, Ag/Nb₂O₅/SiO₂, Ag/Nb₂O₅/SiO₂, Ag/Al₂O₃/SiO₂ oraz Cu/MgO/SiO₂, Cu/ZrO₂/SiO₂, Cu/Nb₂O₅/SiO₂, Cu/Nb₂O₅/SiO₂, Cu/Al₂O₃/SiO₂, które wytworzono również wykorzystując metodę zol-żel. Należy przy tym zaznaczyć, że mieszaniny i zawiesiny prekursorów były nanoszone na nośnik, który stanowiła wcześniej przygotowana krzemionka SiO₂.

W innym przykładzie Dai et al. [Dai W.-L., Cao Y., Ren L.-P., Yang X.-L., Xu J.-H., Li H.-X., He H.-Y., Fan K.-N. Ag-SiO₂-Al₂O₃ composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol, *Journal of Catalysis* 228 (1) (2004) 80-91] badał właściwości katalityczne układu Ag/SiO₂/Al₂O₃ wytworzonego metodą zol-żel. W tym celu, wykorzystano prekursory takie jak: Si(OC₂H₅)₄ (TEOS), Al(NO₃)₃ · 9H₂O oraz AgNO₃. 67 mL TEOS zmieszano z 2 mL 0.1 M roztworu HNO₃ w 50 mL etanolu w temperaturze 70°C przez 1 godzinę celem otrzymania zolu krzemionkowego. Zol następnie mieszano w 70 °C przez kolejne 2 godziny. Następnie, dodano

7.36 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oraz 50 mL wody destylowanej. Tak otrzymaną mieszaninę żelowano w 75°C przez dodatkowe 12 godzin. Następnie, otrzymany żel wysuszono w 120°C przez noc i wygrzano w 900°C przez 10 godzin z dostępem powietrza. Otrzymano lity bezbarwny materiał który rozdrobniono w młódcie do wielkości ziarna 40–60 mesh.

Należy zauważyć, że opisane powyżej metody dotyczą głównie tak zwanych metod mokrych, prowadzonych niekorzystnie w wodzie jako rozpuszczalniku procesu bądź z dodatkiem wody. W procesach tych generowana jest również duża ilość odpadów stanowiących obciążenie dla środowiska. Metody te charakteryzują się dużym stopniem skomplikowania technologii, wieloetapowością i czasochłonnością. Otrzymane produkty pozostają często zanieczyszczone reagentami oraz produktami ubocznymi procesu.

Nanocząstki srebra i nanocząstki miedzi były dotychczas stosowane w układach mieszanych i bimetalicznych i ich wcześniej przygotowana mieszanina była nanoszona na powierzchnię nośnika metodami fizycznymi lub z zastosowaniem metod chemicznych, w których powierzchnia materiału nośnika była modyfikowana prekursorami a następnie poddawana reakcji redukcji celem otrzymania metalicznych nanocząstek. Wytwarzanie nanocząstek Ag i Cu na powierzchni materiału nośnika często wiąże się z zastosowaniem wody (metody mokre), różnego rodzaju prekursorów metali, promotorów, inhibitorów, dyspersantów czy modyfikatorów, dodawanych jeśli istnieje taka konieczność.

Dotychczas nie wytworzono układu o wymiarze nano każdego z komponentów, tj. zawierającego jednocześnie nanocząstki Ag, nanocząstki Cu, modyfikowane powierzchniowo nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką, w formie nanoproszku, bezpośrednio po syntezie, wykazujące efekt synergistyczny (hiperaddycyjny) właściwości bioaktywnych. Najkorzystniejszą metodą w wytwarzaniu takich układów wieloskładnikowych wydaje się być metoda zol-żel. Jednak dane literaturowe wskazują, że materiał otrzymany po syntezie występuje w formie naniesionej na nośnik powłoki oraz w formie częściowo lub całkowicie litej (w przypadku metod nie wykorzystujących nośnika), co wymaga zastosowania niekorzystnie dodatkowego etapu rozdrabniania np. z wykorzystaniem młódcie czy młyna celem otrzymania proszku. Stan wiedzy wskazuje więc, że stosowane dotychczas metody nie umożliwiają wytworzenia materiału (w formie nanoproszku bezpośrednio po syntezie) tj. nanocząstek

srebra i nanocząstek miedzi, modyfikowanych powierzchniowo nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką, wykazujących w takim unikatowym układzie efekt synergistyczny (hiperaddycyjny) właściwości bioaktywnych.

Sposób otrzymywania nanocząstek srebra i nanocząstek miedzi, modyfikowanych powierzchniowo nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką, w którym wykorzystuje się proces jednoczesnego rozkładu termicznego mieszaniny związków glinu, krzemu, związków srebra i związków miedzi występujących we wzajemnych proporcjach

związek glinu:związek krzemu od 0,0001:0,9999 do 0,9999:0,0001 molowo,
związek glinu:związek srebra od 0,0001:0,9999 do 0,9999:0,0001 molowo,
związek glinu:związek miedzi od 0,0001:0,9999 do 0,9999:0,0001 molowo,
związek krzemu: srebra od 0,0001:0,9999 do 0,9999:0,0001 molowo, związek krzemu:związek miedzi od 0,0001:0,9999 do 0,9999:0,0001 molowo, związek srebra:związek miedzi od 0,0001:0,9999 do 0,9999:0,0001, polega na tym, że do rozpuszczalnika organicznego wybranego z grupy węglowodory zawierające od 5 do 20 atomów węgla lub alkoholi ROH, w których R oznacza podstawnik alkilowy prosty lub rozgałęziony zawierający od 1 do 20 atomów węgla, dodaje się związek alkoksyglinowy, alkoksykrzemowy lub kwas krzemowy, związki srebra i związki miedzi do stężenia każdego z podanych związków w rozpuszczalniku od 0,0001 do 5 mol/l, stechiometryczną ilość wody lub jej nadmiar w stosunku do związku krzemowego jako reagent- Następnie całość poddaje się mieszaniu przy dostępie powietrza. Następnie prowadzi się żelowanie ewentualnie dodając katalizator żelowania, którego zadaniem jest utrzymanie pH roztworu w zakresie 1-14. Katalizatorami żelowania są związki o charakterze kwasowym takie jak kwasy nieorganiczne i karboksylowe a także sole mocnych kwasów i słabych zasad, najlepiej sole amonowe kwasów a także związki o charakterze zasadowym takie jak zasady, amoniak, sole słabych kwasów i mocnych zasad, związki organiczne o charakterze zasad takie jak mocznik. Po zakończeniu mieszania lub zakończeniu żelowania odparowuje się rozpuszczalnik a tak otrzymany organiczny prekursor nanocząstek srebra i nanocząstek miedzi modyfikowanych nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką poddaje się rozkładowi termicznemu w temperaturze od 100 °C do 950 °C w czasie od 1 godziny. do 72 godzin.

Korzystnie związek alkoksyglinowy wybrany jest z grupy związków o wzorze ogólnym $Al(OR)_3$, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od 1 do 15 atomów węgla.

Korzystnie związek krzemu wybrany jest z grupy związków o wzorze ogólnym $Si(OR)_4$, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od 1 do 15 atomów węgla a także wybrany z grupy kwasów krzemowych H_2SiO_3 , H_4SiO_4 , $H_2Si_2O_5$, $H_6Si_2O_7$ i polikrzemowych.

Jako związek srebra korzystnie stosuje się sól srebra kwasu nieorganicznego lub organicznego, związek kompleksowy srebra AgL_n (gdzie L = ligand zawierający tlen, azot lub siarkę), stężenie związku srebra w rozpuszczalniku korzystnie zawiera się w przedziale od 0,0001 do 1 mol/l.

Jako związek miedzi korzystnie stosuje się sól miedzi kwasu nieorganicznego lub organicznego, związek kompleksowy miedzi CuL_n (gdzie L = ligand zawierający tlen, azot lub siarkę.), stężenie związku miedzi w rozpuszczalniku korzystnie zawiera się w przedziale od 0,0001 do 1 mol/l. Jako katalizator powodujący przyspieszenie procesu żelowania korzystnie stosuje się kwas nieorganiczny taki jak kwas solny lub organiczny, lub fluorek amonu tak aby pH roztworu korzystnie wynosiło od 3 do 7 lub amoniak lub sole amonowe kwasów tak aby pH roztworu korzystnie wynosiło od 7 do 10.

Prowadząc proces według wynalazku, otrzymuje się nanocząstki srebra i nanocząstki miedzi w postaci metali lub metali i tlenków, modyfikowanych powierzchniowo nanotlenkiem glinu i nanokrzemionką. Dla takiego materiału można przyjąć zapis: nanoproszek $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$. Proces prowadzi się w mieszaninę rozpuszczalnika organicznego i wody, która jest reagentem w reakcji hydrolizy $(RO)_3Al$ i $(RO)_4Si$. Związek glinu, związek krzemu, związek srebra i związek miedzi wprowadza się pojedynczo do mieszaniny reakcyjnej przy czym związek srebra i związek miedzi dodaje się do związków glinu i krzemu przed lub po ich wprowadzeniu. Prekursor tlenku glinu otrzymuje się ze związku alkoksyglinowego w reakcji z wilgocią z powietrza i stechiometryczną ilością wody. Żelowanie rozpoczyna się po zmieszaniu wszystkich reagentów i rozpuszczalników przez dodanie katalizatora. Jeśli wyjściowym związkiem krzemu jest $(RO)_4Si$ to następuje hydroliza do kwasu krzemowego a prekursor krzemionki powstaje w etapie żelowania, który polega na kondensacji kwasu krzemowego i tworzeniu wiązań Si-O-Si oraz wydzielaniu cząsteczek wody.

Przy użyciu kwasów krzemowych jako wyjściowych związków krzemu, po dodaniu katalizatora od razu następuje kondensacja z utworzeniem sieci wiązań Si-O-Si i cząsteczek wody.

Otrzymany po odparowaniu rozpuszczalnika proszek poddaje się rozkładowi termicznemu. Rozkład termiczny prowadzi się w temperaturze od 100 °C do 950 °C w czasie od 1 godz. do 72 godz, korzystnie prowadzi się w temperaturze od 400 °C do 700 °C oraz w czasie od 5 godz. do 36 godz.

Średnia wielkość cząstek tlenku glinu i tlenku krzemu zawarta jest w granicach 10-100 nm i zależy od warunków prowadzenia procesu co pokazano na rysunku Fig. 1 na którym znajdują się przykładowe zdjęcia SEM-SE ukazujące morfologię nanoproszku Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂. Widoczne są liczne nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂ zebrane w niewielkie aglomeraty. Średnia wielkość cząstek srebra i cząstek miedzi jest w granicach 2-30 nm i również zależy od warunków prowadzenia procesu co pokazano na rysunku Fig. 2, na którym pokazano przykładowe zdjęcie SEM-ESB ukazujące morfologię nanoproszku Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂. Widoczne są liczne bardzo drobne białe punkty. Są to nanocząstki Ag i nanocząstki Cu znajdujące się w otoczeniu ciemniejszych obszarów – nanotlenku glinu i nanokrzemionki. Fig. 3 przedstawia wynik analizy SEM-EDS nanoproszku Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂ ukazujące czystość chemiczną nanoproszku. Analiza potwierdza założony skład chemiczny proszku: Ag, Cu, Al, Si, O oraz niewielka ilość C pochodząca z napyłonej wierzchniej warstwy przewodzącej, Fig. 4 przedstawia zdjęcia płytek Petriego ukazujące właściwości bakteriobójcze nanoproszków o składzie: Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂, Ag/Al₂O₃/SiO₂ (materiał referencyjny), Cu/Al₂O₃/SiO₂ (materiał referencyjny) oraz Al₂O₃ (materiał referencyjny) w stosunku do szczepów *E. coli* i *Staphylococcus aureus*. Widoczny jest efekt hiperaddycyjny dla nanoproszku Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂, który posiada najlepsze właściwości bakteriobójcze. Fig. 5 przedstawia zdjęcia płytek Petriego ukazujące właściwości bakteriobójcze nanoproszków o składzie: Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂, Ag/Al₂O₃/SiO₂ (materiał referencyjny), Cu/Al₂O₃/SiO₂ (materiał referencyjny) oraz Al₂O₃ (materiał referencyjny) w stosunku do szczepów *Sarcina lutea* i *Bacillus sp.*. Widoczny jest efekt hiperaddycyjny dla nanoproszku Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂, który posiada najlepsze właściwości bakteriobójcze.

Metoda według wynalazku nie jest metodą moką, co rozwiązuje problem ciekłych odpadów procesowych. Jedynymi niepożądanymi produktami procesu są: dwutlenek węgla, który powstaje podczas termicznego rozkładu części organicznych prekursora zawierających tylko węgiel i wodór lub dwutlenek węgla i tlenki azotu jeśli próbka zawiera dodatkowo azot lub dwutlenek węgla i tlenki siarki jeśli próbka zawiera dodatkowo siarkę. Stanowią one obciążenie dla środowiska ale mogą być wyłapywane przez filtry umieszczone u wylotu pieca, w którym przebiega proces termiczny. Otrzymany według wynalazku produkt występuje w postaci nano-rozdrobnionej, co nie wymaga stosowania dodatkowego etapu rozdrabniania a także charakteryzuje się wysoką czystością chemiczną (Rys. 3, Tab. 1). W metodzie według wynalazku nie prowadzi się procesu redukcji, a nanocząstki srebra i nanocząstki miedzi otrzymywane są *in situ* w postaci tlenków podczas termicznego rozkładu prekursora. Prekursor ten zawiera zmodyfikowane wilgocią i stechiometryczną ilością wody związku glinu i/lub związku krzemu i związku srebra i miedzi.

Metodę według wynalazku charakteryzuje prostota – niski stopień skomplikowania technologii i niska czasochłonność. Nanocząstki charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą BET ponad 150 m²/g. Rozwinięta powierzchnia właściwa powoduje zmniejszenie zużycia związków srebra i miedzi w produkcji nanocząstek przy jednoczesnym zwiększeniu dostępności centrów aktywnych katalitycznie. Dzięki temu, następuje korzystne obniżenie kosztów wytwarzania nanocząstek.

Tab. 1 Wynik analizy SEM-EDS nanoproszku Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂ w ujęciu ilościowym, ukazujący czystość chemiczną nanoproszku. Analiza potwierdza założony skład chemiczny proszku: Ag, Cu, Al, Si, O oraz niewielka ilość C pochodząca z napyłonej wierzchniej warstwy przewodzącej.

Pierwiastek	seria	Stężenie wag. [wt.%]	Stężenie atom. [at.%]	błąd (3 Sigma) [wt.%]
Aluminium	K-series	48.65	39.01	5.72
Oxygen	K-series	19.10	25.83	7.08
Carbon	K-series	15.19	27.37	7.21
Silicon	K-series	5.46	4.20	0.69
Copper	K-series	8.99	3.06	0.99
Silver	L-series	2.61	0.52	0.32
Total:		100.00	100.00	

Wykonane analizy potwierdziły prawie 100% skuteczność biobójczą nanoproszku $\text{Ag/Cu/Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ w stosunku do wszystkich przebadanych szczepów (Fig. 4 i 5) a także unikatowy efekt hiperaddycyjny (synergistyczny, potencjalizacji lub potęgowania działania) nanocząstek Ag i Cu. Polega on na tym, że nanocząstki Ag i nanocząstki Cu występując razem w układzie $\text{Ag/Cu/Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ wykazują większe działanie, niż suma działań nanocząstek Ag i nanocząstek Cu występujących osobno, tj. w układach $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Fig. 4 i 5).

Istota wynalazku objaśniona jest w przykładach wykonania:

Przykład 1

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(\text{iPrO})_3\text{Al}$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO_3 i 1,00 g azotanu miedzi(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem żelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $\text{Ag/Cu/Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Przykład 2.

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(\text{iPrO})_3\text{Al}$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g octanu srebra i 1,40 g acetyloacetonianu miedzi(II) jako kompleksu miedzi w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem żelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który

ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 3

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 40 g trietoksy glinu (EtO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i 1,00 g azotanu miedzi(II) Cu(NO₃)₂ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu mocznika. Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 4

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 60 g świeżo stopionego trisekbutoksy glinu (sec-BuO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g trifluorooctanu srebra Ag(CF₃COO) i 1,00 g azotanu miedzi(II) Cu(NO₃)₂ w 40 ml i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu octanu amonu. Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 5

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 60 g świeżo stopionego trisekbutoksy glinu (sec-BuO)₃Al i 63 g tetrapropoksy silanu (nPrO)₄Si. Następnie wprowadzono 0,60 g benzoesu srebra

$\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu węglanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $\text{Ag}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Przykład 6

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 5 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(\text{iPrO})_3\text{Al}$ i 5 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g p-toluenosulfonianu srebra $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ w 4 ml wody i na koniec dodano 1 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $\text{Ag}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Przykład 7

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 400 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(\text{iPrO})_3\text{Al}$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO_3 i 1,00 g azotanu miedzi(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ w 5 ml wody. Mieszaninę 35 ml wody i 100 ml izopropanolu wkroplono z wkraplacza do reaktora w ciągu 30 minut i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu węglanu sodu Na_2CO_3 . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który

ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 8

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml etanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i 0,75 g chlorku miedzi(II) CuCl₂ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 9

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml etanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,75 g mleczanu srebra CH₃CH(OH)COOAg i 0,75 g chlorku miedzi(II) CuCl₂ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 700°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 10

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 250 ml izopropanolu i 250 ml heksanu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g

azotanu srebra AgNO_3 i 1,00 g azotanu miedzi(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ w 40 ml i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $\text{Ag}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Przykład 11

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(\text{iPrO})_3\text{Al}$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO_3 i 1,00 g azotanu miedzi(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 24 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $\text{Ag}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Przykład 12

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(\text{iPrO})_3\text{Al}$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO_3 i 1,00 g azotanu miedzi(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 1 godzinę. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $\text{Ag}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Przykład 13.

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g octanu srebra i 1,40 g acetyloacetonianu miedzi(II) w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 3 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $300^\circ C$ przez 24 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 14

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 40 g trietoksy glinu $(EtO)_3Al$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 1 godzinę. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 5 godzin. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $800^\circ C$ przez 1 godzinę. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 15

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 60 g świeżo stopionego trisekbutoksy glinu $(sec-BuO)_3Al$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu kwasu octowego. Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w

temperaturze 300°C przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 16

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 60 g świeżo stopionego trisecbutoksy glinu (sec-BuO)₃Al i 63 g tetrapropoksy silanu (nPrO)₄Si. Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i 1,00 g azotanu miedzi(II) Cu(NO₃)₂ i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 17

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 5 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 5 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i 1,00 g azotanu miedzi(II) Cu(NO₃)₂ i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 6 godzin. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 1 godzinę celem zżelowania. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 18

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 400 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i 1,00 g azotanu miedzi(II) Cu(NO₃)₂ w 5 ml wody. Mieszaninę 35 ml wody i 100 ml

izopropanolu wkroplono z wkraplacza do reaktora w ciągu 30 minut i na koniec dodano 1 ml 1M roztworu kwasu azotowego(V). Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 600 °C przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 19

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml etanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i 0,75 g chlorku miedzi(II) CuCl₂ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 800°C przez 1 godzinę. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 20

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml etanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,75 g mleczanu srebra CH₃CH(OH)COOAg i 0,75 g chlorku miedzi(II) CuCl₂ i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 6 godzin. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 21

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 250 ml izopropanolu i 250 ml heksanu, a następnie do

mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $300^\circ C$ przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 22

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 1,20 g sulfadiazynianu srebra $C_{10}H_9AgN_4O_2S$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem żelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $500^\circ C$ przez 24 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 23

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 17 g kwasu metakrzemowego H_2SiO_3 . Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem żelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $500^\circ C$ przez 24 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 24

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 25 g kwasu ortokrzemowego H_4SiO_4 . Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem żelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $500^\circ C$ przez 24 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 25

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 40 g kwasu metadikrzemowego $H_2Si_2O_5$. Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem żelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $500^\circ C$ przez 24 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 26

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano kilka kropel stężonego kwasu solnego tak aby pH roztworu wynosiło 6. Następnie mieszano

24 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 27

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i 1,00 g azotanu miedzi(II) Cu(NO₃)₂ w 40 ml wody i na koniec dodano kilka kropel zasady amonowej NH₄OH tak aby pH roztworu wynosiło 8. Następnie mieszano 24 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 28

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 250 ml izopropanolu i 250 ml heksanu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i 1,00 g octanu miedzi(II) Cu(CO₂CH₃)₂ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 300°C przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 29

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 250 ml izopropanolu i 250 ml heksanu, a następnie do mieszaniny

wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 2,00 g kompleksu octanu miedzi(II) z 1,2-bis(difenylofosfino)etanem w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $300^\circ C$ przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 30

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 250 ml izopropanolu i 250 ml heksanu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g kwasu krzemowego $H_6Si_2O_7$. Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $950^\circ C$ przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 31

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 250 ml izopropanolu i 250 ml heksanu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g kwasu polikrzemowego. Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $600^\circ C$ przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 32

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 250 ml izopropanolu i 250 ml heksanu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g kwasu krzemowego $H_6Si_2O_7$. Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g chlorku czteroaminamiedzi(II) $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $950^\circ C$ przez 5 godzin. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 33

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g tetraetoksy silanu (TEOS) i 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$. Następnie wprowadzono 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze $500^\circ C$ przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki $Ag/Cu/Al_2O_3/SiO_2$.

Przykład 34

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu $(iPrO)_3Al$ i 50 g tetraetoksy silanu (TEOS). Następnie wprowadzono 1,00 g azotanu miedzi(II) $Cu(NO_3)_2$ w 40 ml wody i 0,60 g azotanu srebra $AgNO_3$ i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH_4F . Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze

powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 35

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do mieszaniny wprowadzono 50 g tetraetoksy silanu (TEOS) i 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al. Następnie wprowadzono 1,00 g azotanu miedzi(II) Cu(NO₃)₂ w 40 ml wody, 0,60 g azotanu srebra AgNO₃ i na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.

Przykład 36

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 500 ml izopropanolu, a następnie do izopropanolu wprowadzono 1,00 g azotanu miedzi(II) Cu(NO₃)₂ w 40 ml wody i 0,60 g azotanu srebra AgNO₃. Następnie wprowadzono 50 g tetraetoksy silanu (TEOS) i 50 g świeżo stopionego triizopropoksy glinu (iPrO)₃Al. Na koniec dodano 8 ml 1M roztworu fluorku amonu NH₄F. Następnie mieszano 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono w reaktorze z dostępem powietrza na 7 dni celem zżelowania mieszaniny. Kolejnym etapem procesu było odparowanie rozpuszczalnika otrzymując prekursor w postaci jasno-szarego proszku, który ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Otrzymano jasno-brunatny proszek stanowiący nanocząstki Ag/Cu/Al₂O₃/SiO₂.