

Jerzy Choma, Dominik Jamiola, Mietek Jaroniec

Synteza i właściwości fizykochemiczne kulistych struktur węglowo-srebranych

Koloidalne struktury w ostatniej dekadzie wzbudzają duże zainteresowanie badaczy z uwagi na ich właściwości fizykochemiczne, które zależą od wymiarów, składu chemicznego, budowy strukturalnej i uporządkowania krystalicznego. Struktury te już dziś znajdują szerokie zastosowanie, między innymi są wykorzystywane do podawania leków, w biodiagnostyce, w złożonych syntezach czy w fotonice [1, 2]. Powodzenie tych zastosowań zależy w dużej mierze od dostępności koloidalnych struktur o ściśle określonych wymiarach, znanym składzie chemicznym i zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych. Jak dotąd bez większych problemów otrzymuje się amorficzną krzemionkę, polimery, metale i tlenki metali w postaci kul o stosunkowo małej dyspersji rozkładu ich średnic [3]. Ostatnio podjęto także udane próby syntezy koloidalnych kul węglowych w wyniku katalizowanej amoniakiem polimeryzacji rezorcynolu i formaldehydu w roztworze wodno-etanolowym i karbonizacji w atmosferze obojętnej [4, 5]. Zaproponowana synteza kul węglowych opiera się na metodzie Stöbera, pierwotnie stosowanej do otrzymywania koloidów krzemionkowych [6]. Metoda Stöbera jest głównie wykorzystywana do otrzymywania monodispersyjnych kul krzemionkowych o wymiarach 150÷500 nm. Polega ona na stopniowej hydrolizie i kondensacji alkoksylanów, np. tetraetoksylanu (TEOS), w roztworze wodno-alkoholowym w obecności katalizatora zasadowego, np. amoniaku.

Kule węglowe mogą być wykorzystywane w adsorpcji, katalizie, inżynierii środowiska oraz jako materiały do przechowywania energii czy dawkowania leków [7–10]. Równie ważne znaczenie mogą odgrywać nanostruktury węglowo-metaliczne składające się z węglowego kulistego rdzenia i metalicznej warstwy otaczającej ten rdzeń (tzw. struktury core-shell). Otrzymywanie tego typu struktur węglowo-złoty zostało opublikowane przez J. Chomę i wsp. [11]. Kule węglowe otrzymywano zmodyfikowaną metodą Stöbera z wykorzystaniem żywicy fenolowo-formaldehydowej, którą w końcowym etapie poddano procesowi karbonizacji w temperaturze 600 °C w ciągu 4 h w atmosferze obojętnej. W celu pokrycia kul węglowych nanocząstkami złota niezbędną była utleniająca modyfikacja ich

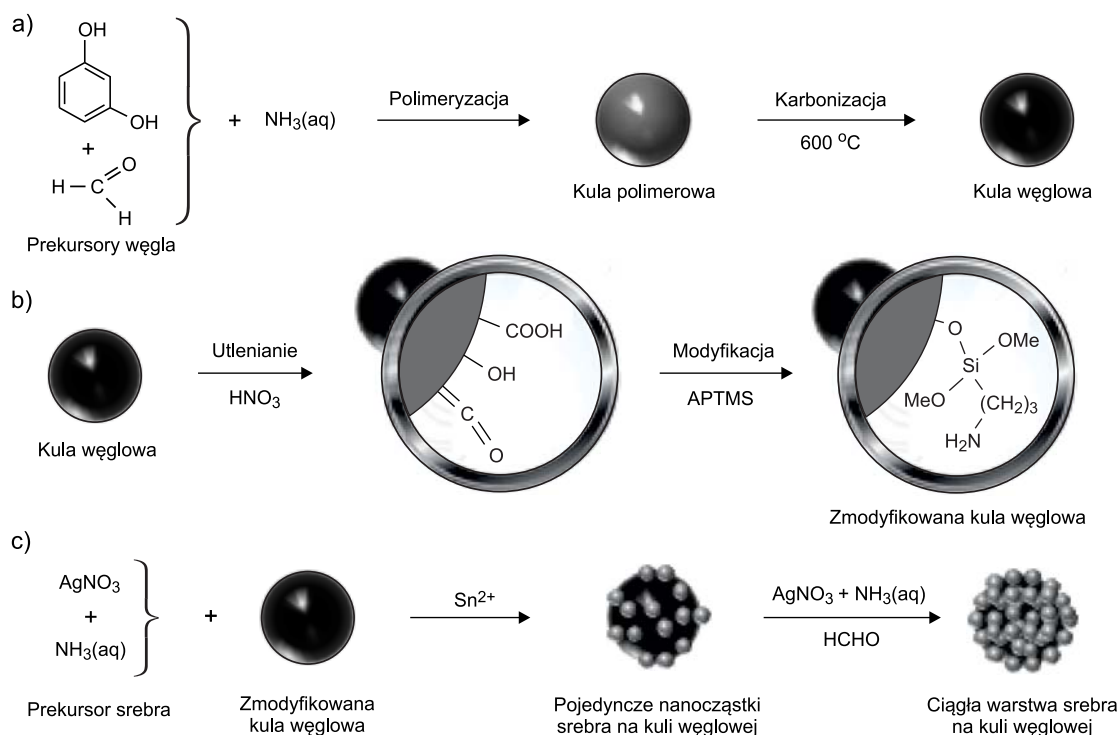
powierzchni za pomocą 5 M roztworu kwasu azotowego i dalej modyfikacja za pomocą 3-aminopropylotrimetoksy-silanu (APTMS). Na tak zmodyfikowanej powierzchni osadzono nanocząstki złota w wyniku reakcji redukcji kwasu tetrachlorozłotowego (HAuCl_4) za pomocą formaldehydu (HCHO) w obecności roztworu węglanu potasu (K_2CO_3). W ten sposób otrzymano struktury węglowo-złote składające się z rdzenia węglowego o wymiarach ok. 500 nm, szczelnie pokrytego nanocząstkami złota o wymiarach ok. 50 nm. Nanostruktury typu core-shell cieszą się dużym zainteresowaniem w badaniach biologicznych i biochemicznych [12], np. w diagnostyce chorób nowotworowych czy identyfikacji patogenów [13], w spektroskopii, np. powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana [14], do modulacji sygnałów optycznych [15], w fotonice [16] czy też jako nowoczesne biokatalizatory [17].

Węglowo-srebrne struktury typu core-shell, podobnie jak struktury krzemionkowo-srebrne o właściwościach antybakteryjnych, próbuje się wykorzystywać w procesach oczyszczania wody [18]. Antybakteryjną aktywność nanocząstek srebra badano w stosunku do bakterii *Escherichia coli* w wodzie [19]. Unikalne właściwości nanocząstek srebra wynikają między innymi z ich dużej powierzchni właściwej i dużej aktywności atomów znajdujących się na powierzchni nanocząstek. Ponadto – co jest bardzo istotne – antymikrobiologiczną aktywność nanocząstek srebra obserwuje się już przy niewielkiej ilości tych cząstek [20]. Wykazano, że np. zawartość nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ w wodzie, odpowiednio w ilości około 16 g/m³ oraz około 32 g/m³, powoduje działanie bakteriostatyczne (MIC) w stosunku do bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, natomiast ilości bakteriobójcze (MBC) tych cząstek wynoszą odpowiednio 250 g/m³ i 500 g/m³ [21]. Nanostruktury typu core-shell $\text{SiO}_2\text{-Ag}$, ale również i C-Ag, mogą być także stosowane np. do impregnacji wyrobów tekstylnych [22].

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań kulistych struktur węglowo-srebrnych typu core-shell składających się z węglowego rdzenia (core) otoczonego warstwą srebra (shell) złożoną z nanocząstek tego metalu. Kule węglowe o wymiarach ok. 450÷550 nm modyfikowano za pomocą kwasu azotowego (HNO_3), 3-aminopropylotrimetoksy-silanu (APTMS) oraz kationów Sn^{2+} , a następnie osadzono na nich nanocząstki metalicznego srebra. Do obserwacji morfologii kulistych struktur węglowo-srebrnych typu core-shell wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Schemat sposobu otrzymywania struktur węglowo-srebrnych pokazano na rysunku 1.

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr inż. D. Jamiola: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
jchoma@wat.edu.pl, djamiola@wat.edu.pl

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44-242 USA
jaroniec@kent.edu



Rys. 1. Schemat otrzymywania struktur węglowo-srebrnych typu core-shell (a – synteza kul węglowych zmodyfikowaną metodą Stöbera, b – utlenianie i modyfikacja powierzchni kul węglowych, c – dwustopniowe osadzanie srebra na powierzchni zmodyfikowanych kul węglowych)

Fig. 1. Schematic illustration of subsequent stages in the preparation of carbon-silver core-shell structures (a = preparation of carbon spheres by the modified Stöber method, b = oxidation of carbon spheres and modification of their surfaces, c = two-step deposition of silver on the modified carbon spheres)

Część doświadczalna

Synteza kul węglowych

Kule węglowe o średnicy ok. 450 ± 550 nm zsyntezowano według zmodyfikowanej metody Stöbera zaproponowanej przez J. Liu i wsp. [4]. Syntezę przeprowadzono w okrągłodennej kolbie o pojemności 100 cm^3 z mieszadłem magnetycznym. Najpierw przygotowano wodno-alkoholowy roztwór o temp. 30°C składający się z 8 cm^3 etanolu i 20 cm^3 wody destylowanej. Następnie do tego roztworu mieszając dodano $0,1\text{ cm}^3$ 25% wag. wody amoniakalnej oraz $0,2\text{ g}$ rezorcynolu. Dalej wdroplono $0,28\text{ cm}^3$ 37% wag. formaldehydu. Po kilkunastu minutach roztwór zmętniał. Mieszanie kontynuowano przez 24 h. Następnie całą mieszaninę reakcyjną poddano obróbce hydrotermicznej. W tym celu mieszaninę przeniesiono do teflonowej próbówki i umieszczono w szczelnie zamykanym autoklawie. Autoklaw wstawiono do suszarki laboratoryjnej i jego zawartość wygrzewano w temperaturze 100°C w ciągu 24 h. Po zakończeniu ogrzewania osad oczyszczono przemywając go trzykrotnie świeżymi porcjami etanolu i odwirowując. Dalej stały produkt suszono w temp. 100°C w ciągu 12 h. Kolejnym etapem syntezy był proces karbonizacji. W tym celu próbkę umieszczono w kwarcowej łódce i wstawiono do elektrycznego pieca rurowego. Próbkę wygrzewano w atmosferze przepływającego azotu ($20\text{ dm}^3/\text{h}$) według następującego programu temperaturowego: ogrzewanie od temp. ok. 20°C do 350°C ze wzrostem temperatury $1^\circ\text{C}/\text{min}$ i 2 h w tej temperaturze, następnie od temp. 350°C do 600°C ze wzrostem temperatury $1^\circ\text{C}/\text{min}$ i 4 h w tej temperaturze, po czym materiał węglowy schłodzono do temp. ok. 20°C . W efekcie tak zrealizowanej syntezy otrzymano $0,1\text{ g}$ materiału węglowego o kulistej morfologii.

Modyfikacja kul węglowych

Pierwszym etapem modyfikacji kul węglowych było utlenianie ich powierzchni za pomocą kwasu azotowego (HNO_3). Proces ten przeprowadzono w następujący sposób: $0,1\text{ g}$ kul węglowych umieszczono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne i zalano 30 cm^3 5M kwasu azotowego (HNO_3). Uzyskaną mieszaninę energicznie mieszając ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 6 h. Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury ok. 20°C , przefiltrowano pod zmniejszonym ciśnieniem przez filtr membranowy $0,2\text{ mm}$ i produkt przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie suszono w temperaturze 80°C przez kilkanaście godzin. Tak utlenione kule węglowe poddano dalszej modyfikacji za pomocą 3-aminopropylotrimetoksylanu (APTMS). Utlenione kule węglowe zawierają na swej powierzchni dużą ilość grup tlenowych, które ułatwiają modyfikację powierzchni węglowej za pomocą APTMS. Proces modyfikacji utlenionych kul węglowych za pomocą APTMS realizowano w następujący sposób: utleniony materiał węglowy w ilości ok. $0,1\text{ g}$ umieszczono w kolbie okrągłodennej wyposażonej w chłodnicę zwrotną i zalano 30 cm^3 toluenu, a następnie poddano działaniu ultradźwięków przez 30 min. Następnie do kolby dodano 100 cm^3 APTMS i mieszaninę ogrzewano w temperaturze 110°C przez 24 h nieustannie mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego. Otrzymaną mieszaninę przefiltrowano pod zmniejszonym ciśnieniem przez filtr membranowy $0,2\text{ mm}$. Końcowy produkt przemyto toluenem i alkoholem etylowym i suszono w temperaturze 80°C przez kilkanaście godzin. W rezultacie otrzymano ok. $0,1\text{ g}$ kul węglowych o zmodyfikowanej powierzchni, oznaczonych symbolem C-NH₂.

Osadzanie srebra na powierzchni kul

Osadzanie srebra na powierzchni kul zmodyfikowanych grupami aminopropylowymi zrealizowano w dwóch następujących po sobie etapach (rys. 1). W pierwszym zmodyfikowane kule węglowe poddano działaniu kationów Sn^{2+} według następującej procedury: do pięciu probówek stożkowych odważono odpowiednio 5 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg i 50 mg zmodyfikowanych kul węglowych, po czym do każdej probówki dodano po 2 cm^3 roztworu chlorku cyny(II) przygotowanego w następujący sposób: $2,5\text{ g SnCl}_2$ rozpuszczono w 140 cm^3 wody destylowanej, następnie dodano 10 cm^3 stężonego HCl i ok. 3 g granulek metalicznej cyny. Roztwór użyto po minimum jednej dobie. Kule węglowe z roztworem SnCl_2 poddano działaniu ultradźwięków w ciągu 30 min. Następnie zawartość probówek odwirowano (1000 obr./min), roztwór zlanó z nad osadu, a pozostały osad kilkakrotnie przemyto niewielką ilością wody destylowanej w celu wymycia chlorku cyny(II). Materiał węglowy po modyfikacji oznaczono symbolem $\text{C-NH}_2@\text{Sn}^{2+}$. Następnie sporządzono roztwór azotanu srebra rozpuszczając w 80 cm^3 wody destylowanej $0,16\text{ g AgNO}_3$, po czym dodano kontrolowaną ilość stężonego roztworu wody amoniakalnej. Początkowo roztwór zmienił zabarwienie na brązowe w wyniku powstawania Ag_2O , a następnie ponownie stał się bezbarwny, ponieważ w obecności nadmiaru amoniaku wytworzyły się jony kompleksowe diaminasrebrowe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Do tak przygotowanego roztworu przeniesiono kule węglowe $\text{C-NH}_2@\text{Sn}^{2+}$ i tę mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków w ciągu 10 min. Kationy cyny(II) zredukowały jony kompleksowe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ do wolnego srebra, które osadziło się na powierzchni kul węglowych. Ten sposób postępowania był analogiczny, jak pokrywanie srebrem kul krzemionkowych [23]. Okazało się, że srebro w małym stopniu pokrywa zarówno powierzchnię kul węglowych, jak i krzemionkowych [23]. Dopiero realizacja następnego etapu zapewniła znaczące pokrycie srebrem powierzchni kul węglowych. Kule węglowe wstępnie pokryte nanocząstkami srebra przeniesiono do mieszaniny dwóch roztworów: $2,39\text{ cm}^3$ roztworu azotanu srebra (sporządzonego przez rozpuszczenie $3,5\text{ g AgNO}_3$ w 100 cm^3 wody z dodatkiem $3,1\text{ cm}^3$ stęż. $\text{NH}_{3\text{aq}}$) oraz $2,39\text{ cm}^3$ roztworu formaldehydu (sporządzonego z $1,1\text{ cm}^3$ 37% wag. roztworu HCHO rozpuszczonego w $3,9\text{ cm}^3$ wody z dodatkiem 95 cm^3 etanolu). Całość mieszało około 30 min. Na powierzchni kul węglowych wstępnie pokrytych srebrem przebiegała reakcja Tollensa redukcji kationów Ag^+ , w wyniku której kule węglowe zostały pokryte ciągłą warstwą składającą się z nanocząstek Ag. W ten sposób otrzymano ok. 0,1 g materiału węglowo-srebrowego typu core-shell o kulistej morfologii.

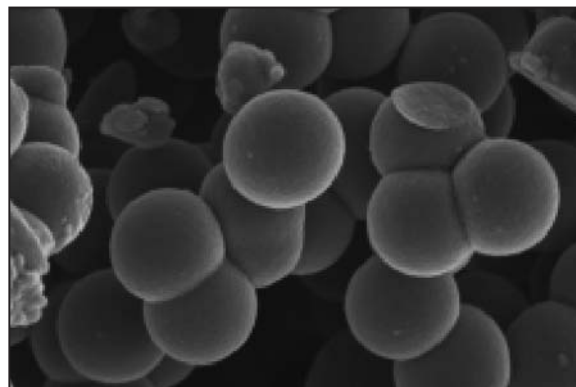
Pomiary

Zdjęcia (SEM) kul węglowych wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego LEO 1530 firmy Zeiss (Niemcy) przy napięciu $2,0\text{ kV}$, natomiast widma UV-Vis kulistych struktur węglowych pokrytych srebrem wyznaczano analizując ich suspensję wodną za pomocą spektrofotometru U300 firmy Hitachi (Japonia).

Dyskusja wyników

Struktury węglowo-srebrowe, składające się z kulistej rdzenia węglowego i nanocząstek metalicznego srebra pokrywających ten rdzeń, otrzymano według schematu przedstawionego na rysunku 1. Najpierw według ścieżki a)

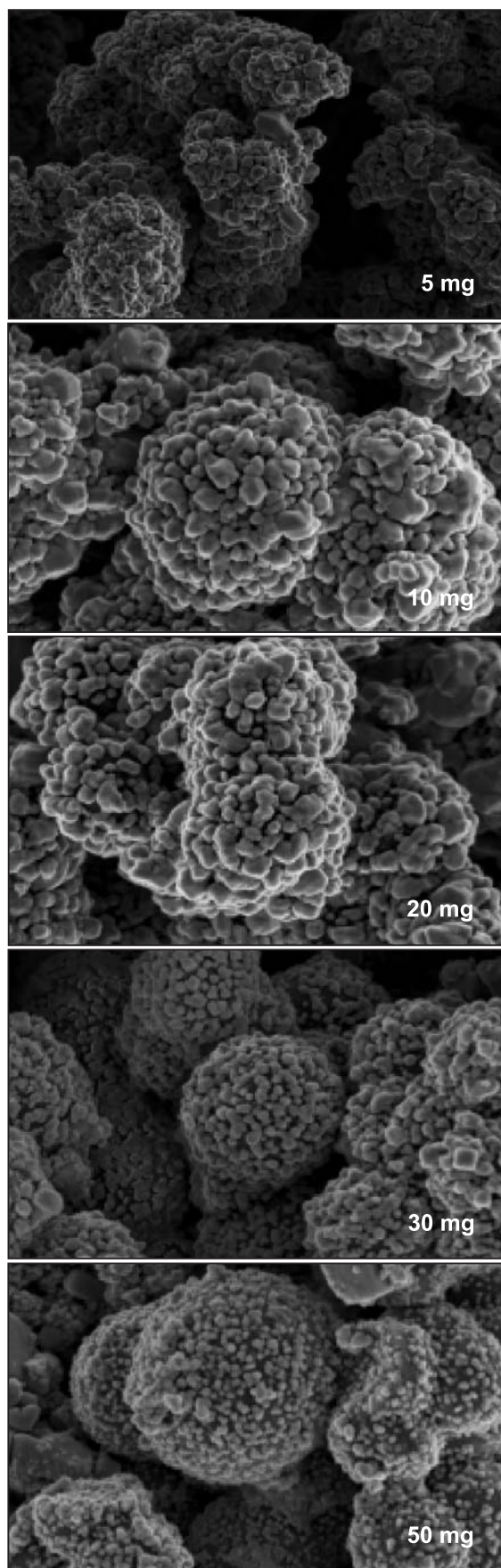
z prekursorów węglowych rezorcynolu i formaldehydu w obecności wody amoniakalnej otrzymano kuliste polimery, a następnie po procesie karbonizacji kule węglowe. Zdjęcie kul o średnicy ok. $450\div 550\text{ nm}$ przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zdjęcie kul węglowych (SEM)
Fig. 2. SEM image of carbon spheres

Aby te kule pokryć metalicznym srebrem należało ich powierzchnię zmodyfikować. Schemat procesu modyfikacji przedstawiono na rysunku 1 jako ścieżka b). Najpierw kule utleniono powierzchniowo za pomocą stężonego kwasu azotowego, a następnie zmodyfikowano za pomocą 3-aminopropylotrimetoksylanu (APTMS) w celu przyłączenia grup aminopropylowych ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$). Osadzanie srebra na powierzchni kul węglowych przeprowadzono dwuetapowo zgodnie ze ścieżką c) na rysunku 1. Najpierw do zmodyfikowanych kul węglowych C-NH_2 przyłączono kationy Sn^{2+} i otrzymano strukturę o zmodyfikowanej powierzchni z zaadsorbowanymi kationami Sn^{2+} ($\text{C-NH}_2@\text{Sn}^{2+}$), a następnie dwuetapowo na powierzchni tych kul osadzono nanocząstki srebra. W pierwszym etapie na powierzchni kul węglowych osadzono pojedyncze nanocząstki srebra, a dopiero w drugim etapie, wykorzystując reakcję Tollensa redukcji Ag^+ za pomocą HCHO, uzyskano ciągłą warstwę na powierzchni kul węglowych złożoną z nanocząstek metalicznego srebra.

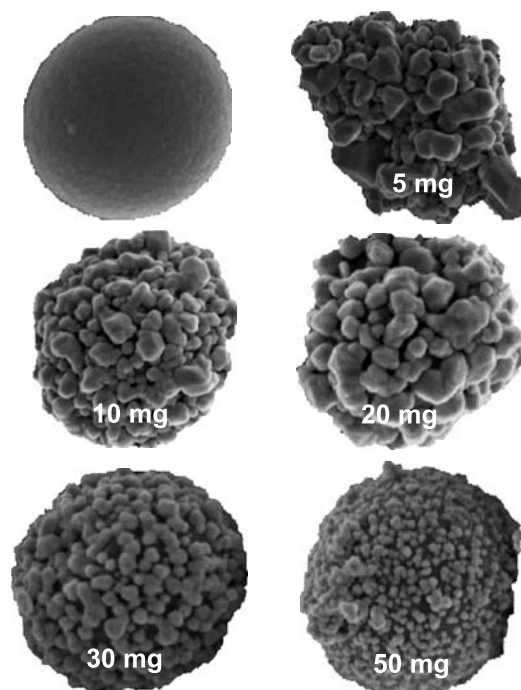
Inspiracją do modyfikacji kul węglowych za pomocą kationów Sn^{2+} były badania opisane w pracach [24, 25], a także badania własne opisane w pracy [23]. Należy podkreślić, że w przytoczonych pracach kationy Sn^{2+} zostały wykorzystane do modyfikacji powierzchni krzemionki, podczas gdy w tej pracy modyfikowano powierzchnię węgla. Proces osadzania srebra na powierzchni węgla przebiegał następująco: kule węglowe zmodyfikowane grupami aminopropylowymi poddano działaniu roztworu chlorku cyny(II), co spowodowało adsorpcję jonów Sn^{2+} na ich powierzchni. Następnie do suspensji wodnej tak zmodyfikowanych kul węglowych dodano amoniakalny roztwór azotanu srebra. Obecne na powierzchni kationy Sn^{2+} utleniły się do Sn^{4+} , podczas gdy kationy Ag^+ uległy redukcji do wolnego metalicznego srebra Ag^0 osadzającego się na powierzchni węgla. Srebro to stanowiło zarodki do dalszego osadzania się srebra i tworzenia w następnym etapie, w wyniku procesu Tollensa, ciągłej warstwy srebra. Tak więc proces osadzania srebra był dwuetapowy. W pierwszym etapie otrzymywano pojedyncze nanocząstki srebra na powierzchni kul węglowych. A dopiero w drugim etapie, w którym kationy srebra Ag^+ zredukowano za pomocą formaldehydu, uzyskiwano całkowite pokrycie kul węglowych warstwą metalicznego srebra. Jak podano w części



Rys. 3. Zdjęcia (SEM) struktur węglowo-srebrowych otrzymanych przy wykorzystaniu różnej masy kul węglowych pokrytych srebrem w tych samych warunkach (5–50 mg)

Fig. 3. SEM images of carbon-silver core-shell structures obtained using different mass of carbon spheres (5–50 mg) coated with silver under the same conditions

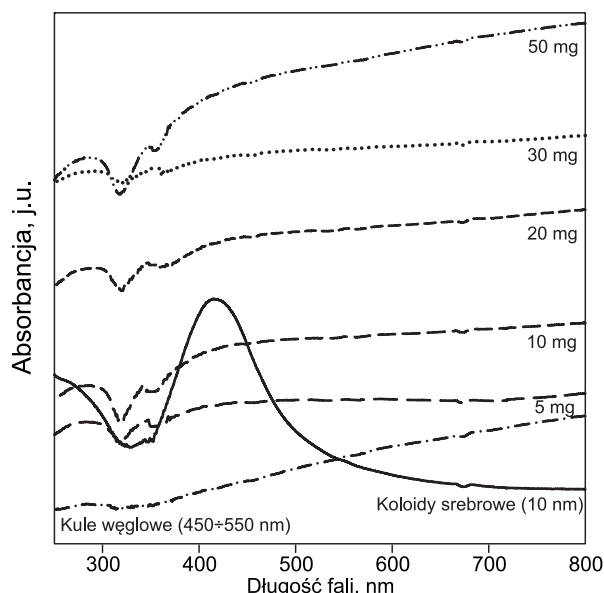
doświadczalnej, osadzanie srebra przeprowadzono w takich samych warunkach, tylko zastosowano różne ilości zmodyfikowanych kul węglowych (5–50 mg). Jak należało się spodziewać, efekty osadzania srebra były różne – największe pokrycie kul węglowych srebrem uzyskano przy ich najmniejszej masie (5 mg). Jak pokazano na rysunku 3, kule te były pokryte tak dużą ilością nanocząstek srebra, że trudno było nawet dostrzec kulistą morfologię rdzeni węglowych. Jak się wydaje, najlepsze pokrycie kul węglowych srebrem obserwowano przy masie węgla 10 mg i 20 mg. W obu przypadkach kule węglowe o średnicach ok. 450–550 nm były pokryte nanocząstkami metalicznego srebra o wymiarach 50–100 nm, które tworzyły kompletną warstwę metaliczną. Przy wzrastającej masie kul węglowych malał stopień ich pokrycia srebrem. Przy masach kul węglowych 30 mg i 50 mg ich pokrycie srebrem było na tyle małe, że nie uzyskano kompletnej warstwy metalicznej. Widać było niewielkie fragmenty powierzchni węgla bez nanocząstek srebra, czego nie obserwowano przy mniejszych masach kul węglowych (5 mg, 10 mg i 20 mg). Analizując zdjęcia przedstawione na rysunkach 3 i 4 należy podkreślić, że nanocząstki srebra naniesione na powierzchnię kul węglowych nie były – z punktu widzenia ich wymiarów – zbyt jednorodne. Jeśli porówna się wyniki pokrywania kul węglowych srebrem z wynikami pokrywania kul krzemionkowych złotem [26] można dojść do wniosku, że nanocząstki złota tworzące warstwę na powierzchni rdzenia krzemionkowego były znacznie bardziej jednorodne pod względem ich wymiarów. Wzrost nanocząstek złota przebiegał w sposób bardziej harmonijny, natomiast nanocząstki srebra na powierzchniach krzemionkowych i węglowych wzrastały bardziej chaotycznie. Aby lepiej pokazać pokrycie powierzchni kul, na rysunku 4 przedstawiono pojedyncze powiększone kule węglowe pokryte srebrem. Kule te wyseparowano ze zdjęć przedstawionych na rysunkach 2 i 3 i znacznie powiększono.



Rys. 4. Zdjęcia (SEM) pojedynczej kuli węglowej oraz pojedynczych kul pokrytych nanocząstkami srebra otrzymanych przy użyciu różnej masy cząstek węgla (5–50 mg)

Fig. 4. SEM images of a single carbon sphere and single carbon spheres coated with silver nanoparticles obtained by using different mass of carbon particles (5–50 mg)

W celu charakterystyki absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez struktury węglowo-srebrowe wyznaczono ich widma UV-Vis. Widma te porównano z widmami UV-Vis samych kul węglowych (niepokrytych srebrem) o wymiarach w przedziale 450÷550 nm oraz koloidów srebra o wymiarach około 10 nm. Na rysunku 5 pokazano trzy rodzaje widm – samych koloidów srebra, kul węglowych oraz mikrostruktur węglowo-srebrowych otrzymanych przy użyciu różnych ilości kul węglowych (5÷50 mg).



Rys. 5. Widma UV-Vis koloidów srebrowych o wymiarach ok. 10 nm, kul węglowych o średnicy ok. 450÷550 nm oraz mikrostruktur węglowo-srebrowych otrzymanych przy użyciu różnej masy kul węglowych (5÷50 mg)

Fig. 5. UV-Vis spectra for ~10 nm silver colloids, carbon spheres with diameters of about 450–550 nm, and carbon-silver core-shell particles obtained by using different amounts of carbon spheres (5–50 mg)

Opisując poszczególne rodzaje widm należy stwierdzić, że same koloidy srebra miały dwa maksima absorpcji promieniowania elektromagnetycznego – przy około 250 nm i około 420 nm, z minimum przy około 320 nm. Po osiągnięciu maksimum przy ok. 420 nm absorpcja malała w zakresie długości fali do około 700 nm, by dalej utrzymywać się na stałym poziomie. Widmo samych kul węglowych nie miało maksimum, natomiast w miarę liniowo wzrastała absorpcja promieniowania od długości fali około 320 nm do górnej granicy pomiaru, tj. 800 nm.

Widma mikrostruktur węglowo-srebrowych charakteryzowały się następującymi cechami:

– w przedziale długości fali od 250 nm do około 320 nm występował mały pik z rozmytym maksimum przy około 290 nm,

– za minimum absorpcji położonym przy długości fali około 320 nm wystąpił krzywoliniowy wzrost absorpcji promieniowania do około 420 nm i dalej również wzrost absorpcji, lecz raczej liniowy z różnym nachyleniem prostej w zależności od masy kul węglowych,

– taki przebieg widm wskazuje na znaczną absorpcję promieniowania powyżej 320 nm w całym badanym przedziale długości fali,

– otrzymane widma były zgodne z tymi, jakie uzyskuje się w przypadku struktur krzemionkowo-złoty [27, 28] i krzemionkowo-srebrowych [23].

Podsumowanie

W prezentowanej pracy opisano sposób otrzymywania kul węglowych o wymiarach około 450÷550 nm zmodyfikowaną metodą Stöbera z wykorzystaniem żywicy fenolowej w charakterze prekursora węglowego. Po karbonizacji kule te zmodyfikowano powierzchniowo w celu ułatwienia osadzania nanocząstek srebra na ich powierzchni i otrzymania struktur węglowo-srebrowych typu core-shell. Nanocząstki srebra były osadzane na powierzchni kul węglowych dwuetapowo – w pierwszym etapie zmodyfikowane kule węglowe pokryto nanocząstkami srebra tylko w małym stopniu, dopiero w drugim etapie – w wyniku przeprowadzenia reakcji Tollensa i redukcji azotanu srebra za pomocą formaldehydu – uzyskano całkowite pokrycie powierzchni kul węglowych warstwą nanocząstek srebra. Ilość osadzającego się srebra zależała od łącznej masy kul węglowych użytych w tym procesie. Otrzymane struktury węglowo-srebrowe typu core-shell składały się z jednorodnych pod względem wymiarów kul węglowych (450÷550 nm) pokrytych warstwą srebra składającą się z nanocząstek srebra o różnych wymiarach (od ok. 50 nm do ok. 100 nm). Nanostruktury węglowo-srebrowe charakteryzowały się znaczącą absorpcją promieniowania UV-Vis w przedziale długości fali od około 320 nm do około 800 nm.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki jako projekt UMO 2011/03/N/ST5/04444 oraz ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako projekt nr NN 204 1548 36.

LITERATURA

1. X. SUN, Y. LI: Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, Vol. 43, pp. 597–601.
2. S.B. JANKIEWICZ, D. JAMIOŁA, J. CHOMA, M. JARONIEC: Silica-metal core-shell nanostructures. *Advances in Colloid and Interface Science* 2012, Vol. 170, pp. 28–47.
3. P. JIANG, J.F. BERTONE, V.L. COLVIN: A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals. *Science* 2001, Vol. 291, pp. 453–457.
4. J. LIU, S.Z. QIAO, H. LIU, J. CHEN, A. ORPE, D. ZHAO, Q.G. LIU: Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres. A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. *Angewandte Chemie International Edition* 2011, Vol. 50, pp. 5947–5951.
5. J. CHOMA, D. JAMIOŁA, K. AUGUSTYNEK, M. MARSZEWSKI, M. GAO, M. JARONIEC: New opportunities in Stöber synthesis: Preparation of microporous and mesoporous carbon spheres. *Journal of Materials Chemistry* 2012, Vol. 22, pp. 12636–12642.
6. W. STÖBER, A. FINK, E.J. BOHN: Controlled growth of monodisperse silica in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* 1968, Vol. 26, pp. 62–69.
7. A. NIETO-MARQUEZ, R. ROMERO, A. ROMERO, J.L. VELVERDE: Carbon nanospheres: Synthesis, physicochemical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* 2011, Vol. 21, pp. 1664–1672.
8. M.M. TITRICI, M. ANTONIETTI: Chemistry and materials options and sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews* 2010, Vol. 39, pp. 103–116.
9. A.A. DESHMUKH, S.D. MHLANGA, N.J. COVILLE: Carbon spheres. *Materials Science & Engineering R* 2010, Vol. 70, pp. 1–28.

10. S. WANG, W.C. LI, G.P. HAO, Y. HAO, Q. SUN, X.Q. ZHANG, A.H. LU: Temperature-programmed precise control over the size of carbon nanospheres based on benzoxazine chemistry. *Journal of the American Chemical Society* 2011, Vol. 133, pp. 15304–15307.
11. J. CHOMA, D. JAMIOLA, K. AUGUSTYNEK, M. MAR-SZEWSKI, M. JARONIEC: Carbon-gold core-shell structures: Formation of shells consisting of gold nanoparticles. *Chemical Communications* 2012, Vol. 48, pp. 3972–3974.
12. J.L. ELECHIGUERRA, J.L. BURT, J.R. MORONES, A. CAMACHO-BRAGADO, X. GAO, H.H. LARA, M.J. YACAMAN: Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. *Journal of Nanobiotechnology* 2005, Vol. 3, No. 6, pp. 1–6.
13. S.A. KALELE, S.S. ASHTAPURE, N.Y. HEBALKAR, S.W. GOSAVI, D.N. DEOBAGKAR, D.D. DEOBAGKAR, S.K. KULKARNI: Optical detection of antibody using silica-silver core-shell particles. *Chemical Physics Letters* 2005, Vol. 404, pp. 136–141.
14. S. NIE, S.R. EMORY: Probing single molecule and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* 1997, Vol. 275, pp. 1102–1106.
15. R.D. AVERITT, S.L. WESTCOTT, N.J. HALAS: Linear optical properties of gold nanoshells. *Journal of the Optical Society of America B* 1999, Vol. 16, pp. 1824–1832.
16. Y. LU, Y. YIN, Z.Y. LI, Y. XIA: Synthesis and self-assembly of Au@SiO₂ core-shell colloids. *Nano Letters* 2002, Vol. 2, pp. 785–788.
17. S. PHADTARE, A. KUMAR, V.P. VINOD, C. DASH, D.V. PALASKAR, M. RAO, P.G. SHUKLA, S. SIVARAM, M. SASTRY: Direct assembly of gold nanoparticle “shells” on polyurethane microsphere “cores” and their application as enzyme immobilization templates. *Chemistry of Materials* 2003, Vol. 15, pp. 1944–1949.
18. J. CHOMA: Zastosowanie nanoporowatych materiałów do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 15–22.
19. G.-S. CHEN, C.-N. CHEN, T.-T. TSENG, M.-H. HEI, J.H. HSIEH, W.J. TSENG: Synthesis, characterization, and antibacterial activity of silver-doped silica nanocomposite particles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2011, Vol. 11, pp. 90–97.
20. M.M. DA SILVA PAULA, C.V. FRANCO, M.C. BALDIN, L. RODRIGUES, T. BARICHELLO, G.D. SAVI, L.F. BELLOTO, M.A. FIORI, L. DA SILVA: Synthesis, characterization and antibacterial activity studies of poly-{styrene-acrylic acid} with silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering C* 2009, Vol. 29, pp. 647–650.
21. X. ZHANG, H. NIU, J. YAN, Y. CAI: Immobilizing silver nanoparticles onto the surface of magnetic silica composite to prepare magnetic disinfectant with enhanced stability and antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011, Vol. 375, pp. 186–192.
22. K. NISCHALA, T.N. RAO, N. HEBALKAR: Silica-silver core-shell particles for antibacterial textile application. *Colloids and Surface B: Biointerfaces* 2011, Vol. 82, pp. 203–208.
23. J. CHOMA, D. JAMIOLA, J. LUDWINOWICZ, M. JARONIEC: Deposition of silver nanoparticles on silica spheres and rods. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2012, Vol. 411, pp. 74–79.
24. M. SCHIERHORN, L.M. LIZ-MARZAN: Synthesis of bimetallic colloid with tailored intermetallic separations. *Nano Letters* 2002, Vol. 2, pp. 13–16.
25. Y.T. LIM, O.O. PARK, H.T. YUNG: Gold nanolayer-encapsulated silica particles synthesized by surface seeding and shell growing method: Near infrared responsive materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, Vol. 263, pp. 449–453.
26. J. CHOMA, A. DZIURA, D. JAMIOLA, P. NYGA, M. JARONIEC: Synteza nanocząstek złota na powierzchni koloidów krzemionkowych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 3–6.
27. Y.T. LIM, O.O. PARK, H.T. JUNG: Gold nanolayer-encapsulated silica particles synthesized by surface seeding and shell growing method: Near infrared responsive materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, Vol. 263, pp. 449–453.
28. S.J. OLDENBURG, S.L. WESTCOTT, R.D. AVERITT, N.J. HALAS: Surface enhanced Raman scattering in the near infrared using metal nanoshell substrates. *The Journal of Chemical Physics* 1999, Vol. 111, pp. 4729–4735.

Choma, J., Jamiola, D., Jaroniec, M. Synthesis and Physicochemical Properties of Carbon-silver Core-shell Structures. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 4, pp. 3–8.

Abstract: Carbon spheres were used as cores for the deposition of silver nanoparticles leading to the formation of carbon-silver core-shell structures. These spheres, with diameters ranging from 450 to 550 nm, were prepared by the modified Stöber method from phenolic resins, which at the final stage of the process were carbonized at 600 °C in an inert atmosphere for 4 hours. In order to facilitate the deposition of silver nanoparticles, the carbon spheres were made subject to oxidation with nitric acid, followed by modification with 3-aminopropyltrimethoxysilane, to attach aminopropyl groups. The deposition of silver

nanoparticles onto the modified carbon spheres was a two-stage process. At the first stage silver cations were reduced by Sn²⁺ cations adsorbed on the modified carbon spheres, in the presence of ammonia water. At the second stage silver nanoparticles were deposited by reducing silver cations with formaldehyde. This deposition led to full coverage of the carbon spheres by non-uniform silver nanoparticles (50–100 nm). Scanning electron microscopy has revealed that the extent of coverage depends on the ratio of the mass of silver nitrate to the mass of carbon used. The resulting carbon-silver core-shell structures show a significant absorption of UV-Vis radiation (320 to 800 nm).

Keywords: Carbon-silver structures, core-shell structures, synthesis, deposition, silver, SEM, UV-Vis spectra.