

MARIA ZIELECKA^{*)}, REGINA JEZIÓRSKA, ELŻBIETA BUJNOWSKA, BLANKA KĘPSKA, MAGDALENA WENDA

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Nanonapełniacze krzemionkowe z trwale wbudowanym w strukturę nanosrebrem lub nanomiedzią, wytwarzane metodą zol-żel

Streszczenie — Metodą zol-żel otrzymano nanokrzemionkę o budowie sferycznej, zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra lub miedzi. Przeprowadzono optymalizację parametrów procesu badając wpływ na właściwości otrzymywanej nanokrzemionki stosowania zawrotu rozpuszczalników, użycia, zamiast destylowanego, technicznego TEOS oraz wykorzystania izopropanolu lub butanolu zamiast etanolu. Oceniono także zależność ilości, osadzonej na powierzchni nanocząstek krzemionki, miedzi od budowy chemicznej promotora adhezji. Metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej oznaczono zawartość miedzi lub srebra w nanokrzemionce. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdzono obecność metalicznego srebra lub miedzi oraz śladową obecność AgO powstałego prawdopodobnie w procesie naturalnego utleniania tlenem z powietrza.

Słowa kluczowe: nanokrzemionka, nanonapełniacze, nanomiedź, nanosrebro.

SILICA NANOFILLERS WITH IMMOBILIZED SILVER OR COPPER NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

Summary — Spherical nanosilica containing immobilized silver or copper nanoparticles was synthesized in a sol-gel process. Optimization of the important process parameters was carried out by the investigation of the effects of solvents recycle, the use of technical TEOS instead of the distilled one and the application of isopropanol or butanol as a substitute for ethanol, on the properties of the obtained nanosilica (Tables 2 and 3). The dependence of the amount of the copper deposited on the surface of silica nanoparticles on the chemical structure of adhesion promoter was studied (Table 1, Fig. 3). The content of copper or silver was determined by using atomic absorption spectroscopy (Figs. 1, 2). X-ray diffraction confirmed the presence of metallic silver or copper (Fig. 4).

Keywords: nanosilica, nanofillers, copper nanoparticles, silver nanoparticles.

WPROWADZENIE

Prace badawcze poświęcone nanonapełniaczom krzemionkowym stanowią istotny i perspektywiczny kierunek rozwoju nanomateriałów, dzięki możliwości modyfikacji ich struktury oraz dzięki bardzo dużemu zakresowi potencjalnych zastosowań takich materiałów. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie otrzymywaniem i wykorzystywaniem nanocząstek, ze względu na ich unikatowe, chemiczne i fizyczne właściwości niewystępujące w tych materiałach w skali makro.

Biobójcze działanie srebra i miedzi jest znane od stuleci, przy czym nanocząstki tych metali wykazują wyraźniej większą aktywność i szersze spektrum działania hamującego rozwój bakterii i grzybów [1–3]. Rosnąca wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek aktywność mikrobiologiczna srebra i miedzi wynika z większej powierzchni właściwej oraz z możliwości silniejszych,

prowadzących do śmierci komórki, oddziaływań z błoną komórkową mikroorganizmów [4, 5]. W badaniach metodą TEM wykazano, że wystarczająco małe nanocząstki srebra lub miedzi mogą nie tylko uszkadzać błonę komórkową mikroorganizmów, ale również wnikać do wnętrza ich komórki [6, 7].

Na podstawie oceny aktywności mikrobiologicznej stwierdzono również, że zarówno nanocząstki tych metali, jak i ich jony lub roztwory koloidalne, niezależnie od stopnia utlenienia srebra lub miedzi, wykazują aktywność biobójczą [8].

Niekorzystnym zjawiskiem jest aglomeracja nanocząstek srebra i miedzi powodująca wyraźne ograniczenie działania biobójczego spowodowane utrudnionym wówczas bezpośrednim kontaktem bakterii i grzybów z cząstkami metalu [9]. Uzyskanie biobójczego działania mikrocząstek srebra wymaga zastosowania 10^3 krotnie większych stężeń niż stężenie nanocząstek srebra wykazujących podobny efekt biobójczy [10, 11]. Z kolei wykorzystanie nanocząstek srebra stabilizowanych koloidami

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: maria.zielecka@ichp.pl

ochronnymi lub utwalonych na cząstkach polimerów jest ograniczone ze względu na niekorzystny wpływ użytych stabilizatorów na właściwości otrzymanego materiału [12].

Na szczególną uwagę zasługują, opracowane w Instytucie Chemii Przemysłowej, oryginalne sposoby wytwarzania nanokrzemionki o budowie sferycznej, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra [13] lub miedzi [14]. Nanocząstki tych metali, na różnym stopniu utlenienia, wbudowane w strukturę krzemionki są stabilne i nie ulegają koagulacji w trakcie przechowywania, co gwarantuje trwałość ich biobójczej aktywności. Właściwość ta umożliwia wykorzystanie tak opracowanych nanomateriałów w charakterze napelniaczy kompozytów polimerowych, stosowanych zwłaszcza w dziedzinach, takich jak: medycyna (odzież ochronna, sprzęt, protezy, wyposażenie pomieszczeń), przemysł tekstylny, obuwniczy oraz sprzęt AGD.

Przedmiotem przedstawionej w niniejszym artykule pracy jest optymalizacja procesu otrzymywania nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki miedzi lub srebra, zbadanie struktury nadcząsteczkowej uzyskanych materiałów, jak również określenie wpływu promotora adhezji na przebieg immobilizacji nanocząstek miedzi na powierzchni nanokrzemionki oraz potwierdzenie metodą dyfrakcji rentgenowskiej obecności wbudowanych w strukturę nanokrzemionki nanocząstek srebra.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

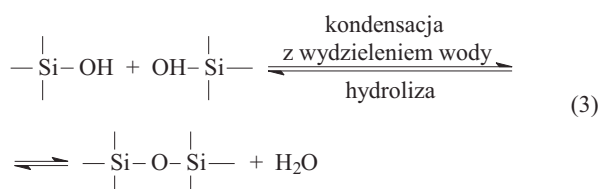
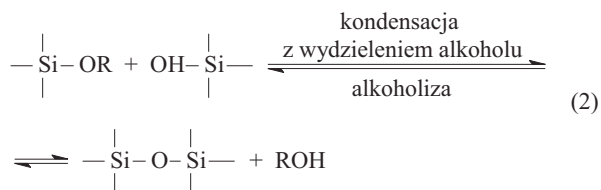
Materiały

- Tetraetoksylan – TES-28, producent Wacker Chemie GmbH, dostawca Zakład Chemiczny Silikony Polskie Sp. z o.o.
- Azotan srebra, cz.d.a.; POCh.
- Etanol bezwodny, skażony butanolem; Linegal Chemicals.

- Octan miedzi(II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ czysty; POCh.
- Woda amoniakalna 25 % cz.d.a.; POCh.
- Woda, destylowana za pomocą destylarki laboratoryjnej.
- Wodorotlenek sodu, czysty; Chempur.
- Promotory adhezji (uzyskane dzięki uprzejmości dr hab. inż. H. Maciejewskiego, prof. UAM, z Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego im. A. Mickiewicza w Poznaniu): (U-13) – A 1100 – 3-aminopropylotrietoksylan, (U-15D) – *N*-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan (czysty >90 %), (U-141) – *N*-fenylo-3-aminopropylotrimetoksylan, (U-142) – *N*-benzylo-3-aminopropylotrimetoksylan, (U-156) – *N*-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan (60-proc. roztwór w aminopropylsiloksanach) (tabela 1).

Wytwarzanie nanokrzemionki

Zróżnicowane wymiarowo (ale jednorodne w przypadku każdej wielkości) cząstki nanokrzemionki o budowie sferycznej, zawierające różne ilości immobilizowa-



T a b e l a 1. Wzory strukturalne badanych promotorów adhezji
T a b l e 1. Structural formulae of the examined adhesion promoters

$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>3-aminopropylotrietoksylan (U-13) – A 1100</p>	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p><i>N</i>-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan (U-15D)</p>
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p><i>N</i>-fenylo-3-aminopropylotrimetoksylan (U-141)</p>	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p><i>N</i>-benzylo-3-aminopropylotrimetoksylan (U-142)</p>
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ <p><i>N</i>-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylan 60-proc. roztwór w aminopropylsiloksanie (U-156)</p>	

nych nanocząstek srebra lub miedzi otrzymywano metodą zol-żel w skali wielkolaboratoryjnej, we własnym zakresie, zgodnie z opracowanym sposobem [13, 14]. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej, w roztworze alkoholowo-wodnym, w środowisku alkalicznym, wg równań (1)–(3). Szczegółowy opis wytwarzania nanokrzemionki podano w [15].

Metody badań

– Wymiary cząstek otrzymanych zoli, ich polidispersyjność oraz potencjał zeta oznaczano przy użyciu aparatu Zeta Sizer Nano ZS firmy Malvern, metodą korelacyjnej spektroskopii fotonów.

– Wartość pH mieszaniny reakcyjnej oraz zolu uzyskanego w wyniku procesu zol-żel określano za pomocą pH-metru Schott Instruments typu LAB 850, z zastosowaniem elektrody szklano-kalomelowej.

– Suchą pozostałość [SP] zolu oceniano metodą wagową w suszarce laboratoryjnej. Próbkę suszono w ciągu 2 h w temp. 90 °C, następnie wygrzewano je w temp. 110 °C przez 2 h, po czym umieszczano w ekzykatorze z wysuszonym żelazem krzemionkowym na 30 min. Po tym czasie szalkę ważono z dokładnością 0,001 g. Suchą pozostałość obliczano w % (m/m) w odniesieniu do całkowitej masy próbki zolu przed suszeniem.

– Zawartość srebra i miedzi w próbkach nanoproszków krzemionkowych oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, wykorzystując spektrometr Perkin Elmer 5100 PC.

– Strukturę nanokrzemionki niemodyfikowanej oraz modyfikowanej, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra lub miedzi, badano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 6490 LV o zmiennej próżni, firmy JEOL.

– Analizę elementarną składu próbki w określonym obszarze oraz wyznaczenie rozkładu pierwiastków

w określonym obszarze (mapowanie próbek) przeprowadzono metodą EDS przy użyciu spektrometru dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) zintegrowanego ze skaningowym mikroskopem elektronowym JSM 6490 LV o zmiennej próżni, firmy JEOL. Przystawka EDS umożliwia oznaczenie zawartości oraz wyznaczenie rozkładu wszystkich pierwiastków począwszy od boru. Do badania metodą EDS stosowano próbki, takie jak do badań struktury metodą SEM.

– Obecność srebra lub miedzi na różnych stopniach utlenienia oznaczano metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego proszkowego Siemens D500 z wysokorozdzielczym półprzewodnikowym detektorem Si[Li], lampą miedzianą (o parametrach pracy $U = 40$ kV, $I = 30$ mA) i promieniowaniem CuK_α ($\lambda = 0,1541837$ nm).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Optymalizacja procesu wytwarzania nanokrzemionki

Odpowiednie sterowanie, zaprojektowanym w IChP procesem zol-żel, przebiegającym wg reakcji (1)–(3), ma na celu uzyskanie pożądanego stanu równowagi pomiędzy reakcjami hydrolizy i kondensacji, co pozwala na otrzymanie nanokrzemionki o założonym, jednorodnym rozkładzie wymiarów cząstek, o budowie sferycznej, określonej powierzchni właściwej oraz znanej zawartości nanocząstek srebra lub miedzi. Optymalizacja podstawowych parametrów, takich jak: stosunek ilości wody do ilości prekursorów, pH roztworu, szybkość mieszania oraz temperatura, została opisana w [15, 16]. Ze względów technologicznych, związanych z powiększaniem skali (proces przemysłowy) ważna jest również ocena wpływu na właściwości nanokrzemionki następujących parametrów procesu:

– wykorzystanie izopropanolu lub butanolu jako zamiennika etanolu,

T a b e l a 2. Warunki prowadzenia procesu wytwarzania nanokrzemionki metodą zol-żel i podstawowe jej właściwości

T a b l e 2. The process conditions for the manufacture of nanosilica by the sol-gel method and the basic properties of the product

Lp.	Masa próbki, g	Optymalizowany parametr	Wygląd zolu	pH _{początkowe} /pH zolu	Zawartość suchej masy, %	Średnia wielkość cząstek, nm	Polidispersyjność
1	500	receptura i warunki bazowe	jednorodny, rzadki, białawy, silnie opalizujący roztwór	11,3/10,2	4,4	111,7	0,05
2	500	niedestylowany TEOS	jednorodny rzadki białawy, silnie opalizujący roztwór	11,3/10,2	4,3	119,9	0,05
3	1500	powiększenie skali/niedestylowany TEOS	jednorodny, rzadki, białawy, silnie opalizujący roztwór	11,3/10,2	4,5	116,7	0,12
4	80	zawrócone rozpuszczalniki	jednorodny, rzadki białawy, silnie opalizujący roztwór	11,1/10,2	4,2	109,0	0,03
5	500	izopropanol	biały, mętny	11,99/10,05	4,01	256,0	0,87
6	500	izopropanol	biały, mętny	11,60/10,46	3,95	235,1	0,69
7	500	izopropanol	biały, mętny, wyraźny osad	11,96/10,38	4,06	nie badano	nie badano
8	500	butanol	wyraźny osad	11,56/10,95	nie badano	nie badano	nie badano

- stosowanie zawrotu rozpuszczalników,
- użycie TEOS technicznego zamiast destylowanego.

Warunki procesu, w którym stosowano zmienne parametry oraz podstawowe właściwości otrzymanych nanokrzymionek przedstawiono w tabeli 2. W procesie prowadzonym metodą zol-żel zużywa się znaczne ilości rozpuszczalników, co w przypadku wytwarzania nanokrzymionki w postaci proszku powoduje konieczność usunięcia dużych ilości mieszaniny etanol/woda. W większej skali jest zatem istotne wykorzystanie odzyskanej mieszaniny rozpuszczalników. Stwierdzono (próbka 4), że zatężenie zolu w łagodnych warunkach nie wpływa na zmianę jego właściwości. Destylat (azeotrop etanol:woda) może być wykorzystany ponownie, a uzyskany zol charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami.

W procesie otrzymywania nanokrzymionki stosowano destylowany TEOS w celu usunięcia zanieczyszczeń mogących zaburzyć równowagowy przebieg procesu zol-żel i w efekcie uniemożliwić uzyskanie jednorodnego zolu. W aspekcie opracowania technologii na większą skalę niezbędne było sprawdzenie możliwości wykorzystania technicznego TEOS, co obniżyłoby koszty przemysłowego procesu. Analiza uzyskanych przez nas wyników (próbki 2 i 3, próbka kontrolna 1) potwierdza, że użycie niedestylowanego TEOS nie zaburza przebiegu procesu zol-żel, a jedynym zauważalnym efektem zamiany jest otrzymanie zolu zawierającego cząstki o większych o kilka nanometrów wymiarach niż w przypadku zastosowania destylowanego TEOS.

Oceniano także możliwość zastąpienia etanolu łatwiej dostępnymi alkoholami (izopropanolem lub butanolem, próbki 5–8). Już po kilku minutach prowadzenia syntezy w przypadku stosowania zarówno izopropanolu, jak i butanolu, zaobserwowano wystąpienie białego zmętnienia. Stwierdzono jednocześnie bardzo duży wzrost średniej wielkości cząstek nanokrzymionki do ponad 250 nm. Prawdopodobnie jest to wynik procesu transestryfikacji zachodzącego pomiędzy tetraetoksylanem i użytym wyższym alkoholem, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [17].

Nanokrzymionka o budowie sferycznej zawierająca immobilizowane nanocząstki srebra lub miedzi

Otrzymane nanokrzymionki o budowie sferycznej, zawierające nanocząstki srebra lub miedzi scharakteryzowano w tabeli 3.

Przykładową mikrofotografię SEM oraz widmo EDS, potwierdzające obecność nanometrycznych cząstek miedzi na powierzchni nanokrzymionki (SGS-Cu) o wymiarach cząstek 180 nm, przedstawiono na rys. 1. Na mikrofotografii SEM wyraźnie widoczne są nanocząstki miedzi o wymiarach ok. 25 nm. Widmo EDS charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego zawiera linie spektralne pierwiastków obecnych w wybranym obszarze próbki, w tym wyraźnie widoczne linie spektralne miedzi. Wyznaczono również rozkład poszczególnych pier-

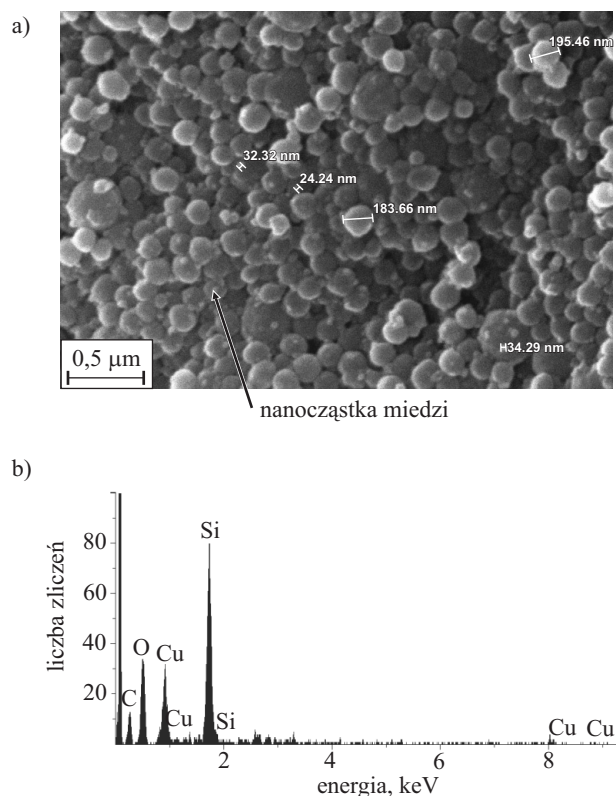
wiastków w określonym obszarze próbki metodą mapowania (rys. 2). Przedstawiona wizualizacja rozkładu atomów krzemu, tlenu i miedzi w badanym obszarze próbki potwierdza jej jednorodność.

T a b e l a 3. Charakterystyka wytworzonej nanokrzymionki o budowie sferycznej, zawierającej immobilizowane nanocząstki miedzi lub srebra

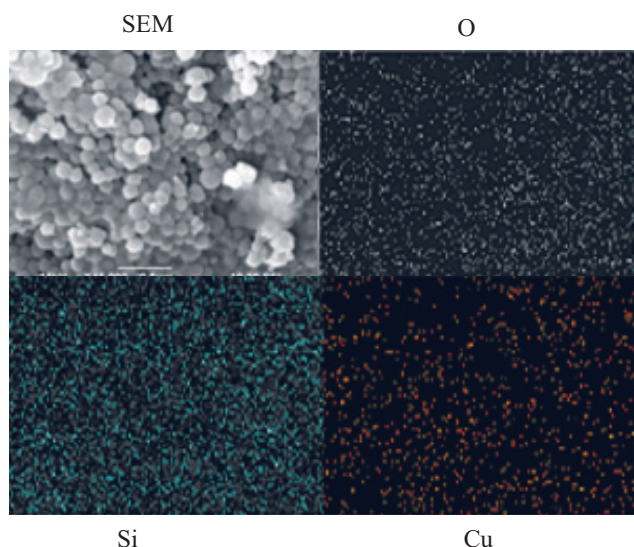
T a b l e 3. Characteristics of the prepared spherical nanosilica containing immobilized copper or silver nanoparticles

pH mieszaniny reakcyjnej		Średnia wielkość cząstek nm	Polidispersyjność	Zawartość, ppm	
początkowe	końcowe			miedzi	srebra
10,10	11,05	34	0,071	78730	—
10,25	11,20	128	0,140	—	34800
10,23	11,46	180	0,249	53250	—

Immobilizację nanocząstek miedzi na powierzchni nanokrzymionki o różnych wymiarach cząstek przeprowadzono stosując ustaloną ilość odczynnika miedziowe-



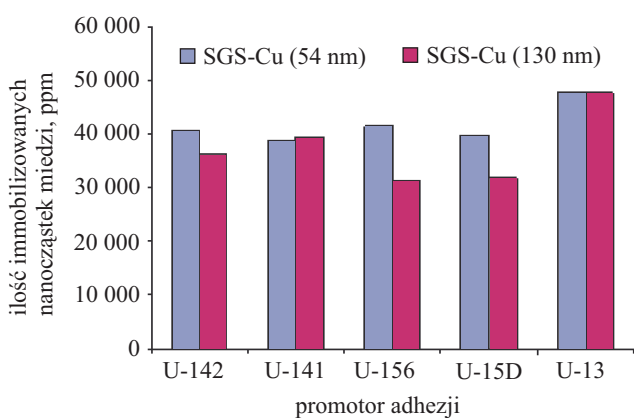
Rys. 1. a) Mikrofotografia SEM próbki SGS-Cu o wymiarach cząstek ok. 180 nm; b) widmo EDS charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, przedstawiające linie spektralne pierwiastków obecnych w wybranym obszarze próbki
Fig. 1: a) SEM microphotograph of the sample SGS-Cu with particle size ca. 180 nm; b) EDS spectrum of characteristic X-ray radiation containing spectral lines of the elements present in the selected area of the sample



Rys. 2. Wizualizacja rozkładu atomów krzemu, tlenu i miedzi metodą mapowania, w próbce nanokrzemionki o wymiarach cząstek ok. 180 nm, zawierającej immobilizowane nanocząstki miedzi; powiększenie 45 000×

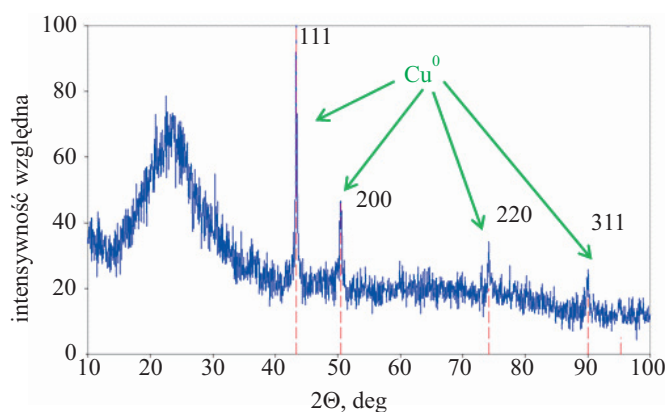
Fig. 2. Visualization of the silicon, oxygen and copper atoms distribution by using mapping method for the sample of nanosilica with particle size ca. 180 nm containing immobilized copper nanoparticles, magnification 45 000×

go (taką samą we wszystkich syntezach) oraz badane promotory adhezji. Następnie metodą AAS zmierzono ilość zaadsorbowanej, nanometrycznej miedzi (rys. 3), stwierdzając, że struktura chemiczna promotora adhezji [zastosowane karbofunkcyjne silany różnią się ilością i charakterem grup aminowych (por. tabela 1)] ma wyraźny wpływ na ilość immobilizowanych nanocząstek. Największa ilość miedzi osadzała się na powierzchni nanokrzemionki w obecności 3-aminopropylotrietoksy-silanu, który, jako jedyny wśród badanych związków



Rys. 3. Zależność ilości immobilizowanych na powierzchni nanokrzemionki (SGS-Cu) nanocząstek miedzi od rodzaju zastosowanego promotora adhezji

Fig. 3. Dependence of the amount of copper nanoparticles immobilized on the nanosilica (SGS-Cu) surface on the type of adhesion promoter used



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski nanokrzemionki sferycznej zawierającej immobilizowane nanocząstki miedzi
Fig. 4. X-ray diffractogram of spherical nanosilica containing immobilized copper nanoparticles

zawiera grupy etoksylove przy atomie krzemu, a najmniejsza w obecności *N*-2-aminoetylo-3-aminopropylotrietoksy-silanu. Do dalszych prac wytypowano więc 3-aminopropylotrietoksy-silan.

Obecność w badanych próbkach srebra lub miedzi na różnych stopniach utlenienia potwierdzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Na rys. 4 przedstawiono przykładowy dyfraktogram nanokrzemionki o budowie sferycznej i średniej wielkości cząstek 30 nm, zawierającej immobilizowane nanocząstki miedzi. Na dyfraktogramie jest widoczny układ pików dyfrakcyjnych 110, 200, 220 i 311, charakterystyczny dla tworzonej przez miedź metaliczną komórki sześcienniej typu F, przy czym położenia kątowe refleksów charakterystycznych wynoszą, odpowiednio, 43,33; 50,48; 74,20; 90,30. Silnie zaznaczone ostre piki sugerują obecność nanocząstek miedzi metalicznej Cu⁰.

Odpowiednio dobrane warunki przebiegu, zaprojektowanego w IChP procesie zol-żel, pozwoliły na otrzymanie nanokrzemionki o budowie sferycznej, zawierającej nanocząstki srebra lub miedzi na różnych stopniach utlenienia, wykorzystanej następnie do wytworzenia nanokompozytów polimerowych, będących tematem innych artykułów zamieszczonych w niniejszym numerze specjalnym.

PODSUMOWANIE

Zbadano wpływ istotnych parametrów procesu zol-żel na właściwości otrzymywanej w tym procesie nanokrzemionki, zawierającej immobilizowane nanocząstki miedzi lub srebra, co pozwoliło na optymalizację sposobu jej wytwarzania. Metodą skaningowej mikroskopii elektronowej potwierdzono obecność nanocząstek srebra lub miedzi na powierzchni nanokrzemionki, zbadano także wpływ promotora adhezji na przebieg procesu immobilizacji stwierdzając, że najlepszym z wytypowanych silanów karbofunkcyjnych jest 3-aminopropylotrietoksy-silan. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdzono obecność metalicznego srebra lub miedzi

oraz śladową obecność AgO na powierzchni otrzymanych cząstek nanokrzemionki.

Autorzy artykułu serdecznie dziękują Panu dr Ryszardowi Diduszkowi z Zakładu Nanotechnologii Instytutu Tele- i Radio-technicznego za wykonanie badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Prace realizowano w ramach projektu rozwojowego „Nanokompozyty polimerowe o zwiększonej odporności na działanie mikroorganizmów” Nr UDA-POIG.01.03.01-00-073/08-00 dofinansowanego w ramach POIG: Priorytet 1. Poddziałanie 1.3.1.

LITERATURA

1. Feng Q. L., Wu J., Chen G. Q., Cui F. Z., Kim T. N., Kim J. O.: *J. Biomed. Mater. Res.* 2000, **52**, 662.
2. Sung Kim J. i in.: *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, Medicine* 2007, **3**, 95.
3. Sondi J., Salopek-Sondi B.: *Colloid Interface Sci.* 2004, **275**, 177.
4. Jong-Min L., Dae-Wook K., Young-Doo J., Seong-Geun O.: *Mater. Res. Bull.* 2006, **41**, 1407.
5. Yoon K. Y., Byeon J. H., Park J. H., Hwang J.: *Sci. Total Environ.* 2007, **373**, 572.
6. Ruperelia J. P., Chatterje K. A., Duttagupta S. P., Mukherji S.: *Acta Biomaterialia* 2008, **4**, 707.
7. Ren G., Hu D., Cheng E. W. C., Vargas-Reus M. A., Reip P., Allaker R. P.: *Inter. J. Antimicrobial Agents* 2009, **33**, 587.
8. Okkyoung Choi, Kathy Kanjun Deng, Nam-Jung Kim., Louis Ross Jr., Rao Y. Surampalli, Zhigiang Hu.: *Water Res.* 2008, **42**, 3066.
9. Popa M., Pradell T., Crespo D., Calderon-Moreno J. M.: *Colloid Surfaces A* 2007, **303**, 184.
10. Damm C., Munstedt H., Rosch A.: *Mater. Chem. Phys.* 2008, **108**, 61.
11. Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y.: *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2009, **145**, 83.
12. Brzeziński S., Jasiorski., Maruszewski K., Ornat M., Malinowska G., Borak B., Karbownik J.: *Polimery* 2007, **52**, 362.
13. *Zgłosz. pat.* P-390 296 (2010).
14. *Zgłosz. pat.* P-391 169 (2010).
15. Zielecka M.: *Polimery* 2011, **56**, 765.
16. Zielecka M., Bujnowska E.: „Nanonapełniacze krzemionkowe do modyfikacji tworzyw polimerowych” w „Materiały polimerowe” (red. Spychaj T., Spychaj S.), Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2010, ISBN 978-83-7663-046-5, str. 67–72.
17. Praca zbiorowa: „Handbook of sol-gel science and technology” (red. Sumio Sakka), Kluwer Academic Publishers, 2005, t. 1, str. 197.