

Libor Kvítek

Kovové nanomateriály pro praxi

**Vzdělávání středoškolských pedagogů
a studentů středních škol jako nástroj
ke zvyšování kvality výuky
přírodovědných předmětů**

CZ.1.07/1.1.00/14.0016

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky



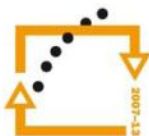
evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Kovové nanomateriály pro praxi

Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Katedra fyzikální chemie

a

Regionální Centrum pro Pokročilé Technologie a Materiály (RCPTM)

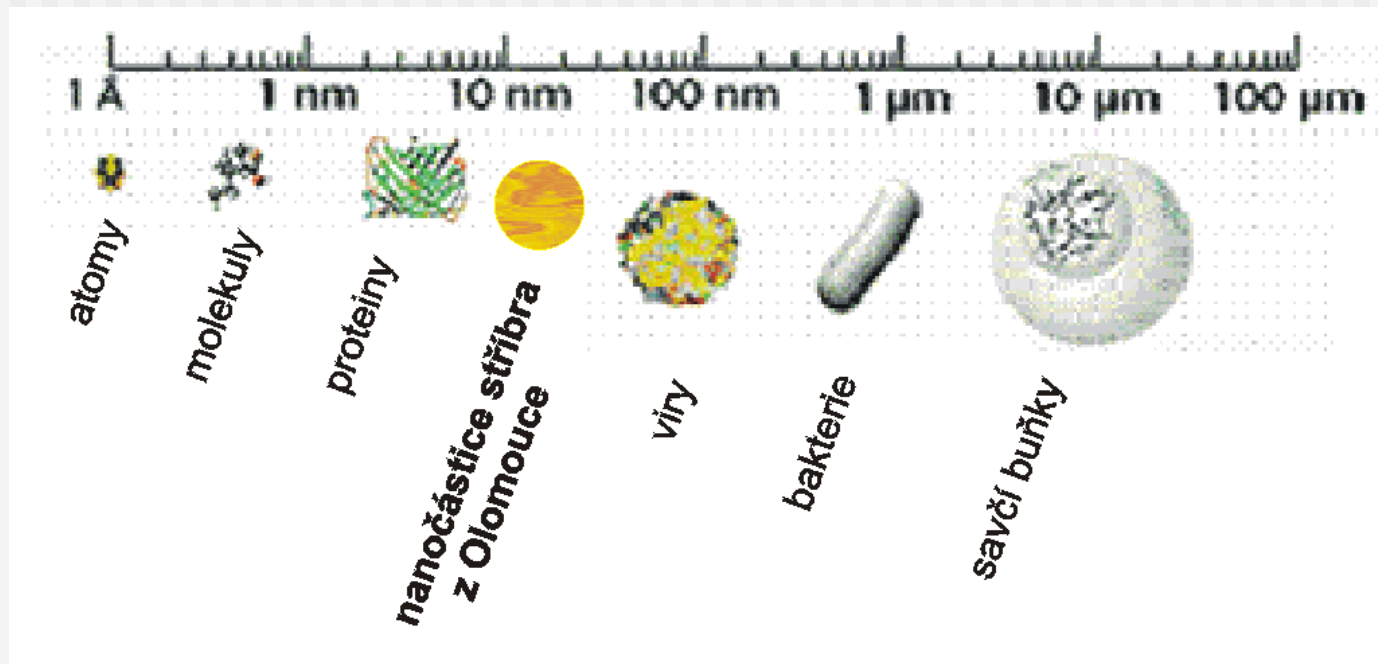
Univerzita Palackého v Olomouci

Nanotechnologie

Nanotechnologie – obor zabývající se objekty o velikosti 1 – 100 nm

Richard Feynmann (1959 Caltech) There's Plenty of Room at the Bottom

Norio Taniguchi (1974) definice pojmu nanotechnologie



Nanomateriály

Nanomateriály – objekty o rozměrech 1 – 100 nm

Specifické vlastnosti nanomateriálů souvisí s těmito třemi efekty

kvantové
efekty

ohromný
povrch

molekulární
úroveň organizace

fyzika

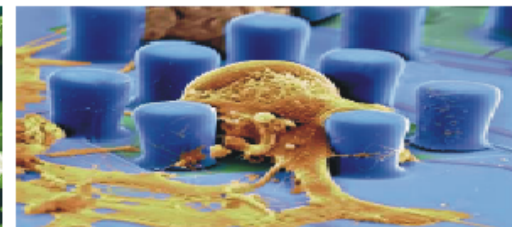
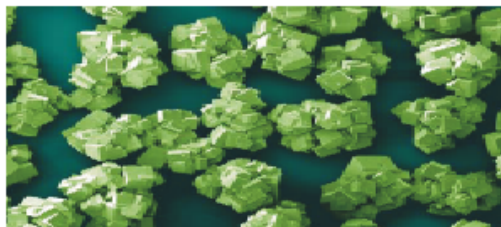
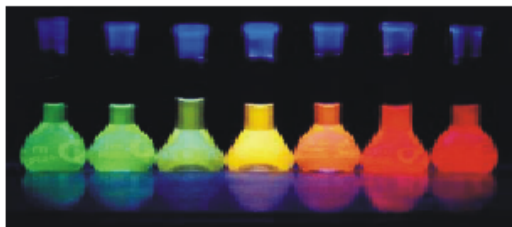
barva
magnetické vlastnosti
vodivost

chemie

reaktivita
katalytické vlastnosti
toxicita

biologie

bioaktivita
samoorganizace
biosenzory



Metody studia nanosvětla

- **spektroskopické metody**

UV/VIS, fluorescence, IR, Ramanovská spektra, NMR

- **rozptyl světla**

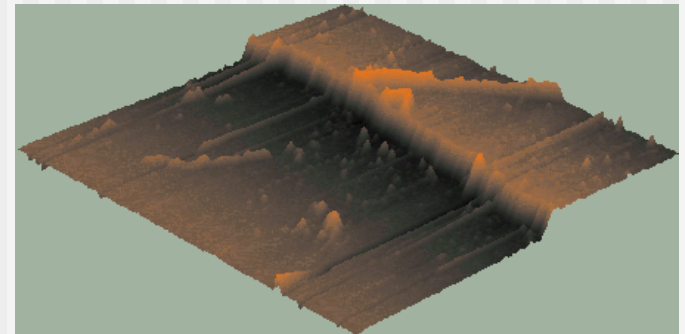
statický a dynamický (DLS)

- **mikroskopické metody**

elektronový mikroskop (TEM, SEM)

mikroskopie skenující sondou (AFM, STM)

(viz atmilab.upol.cz)

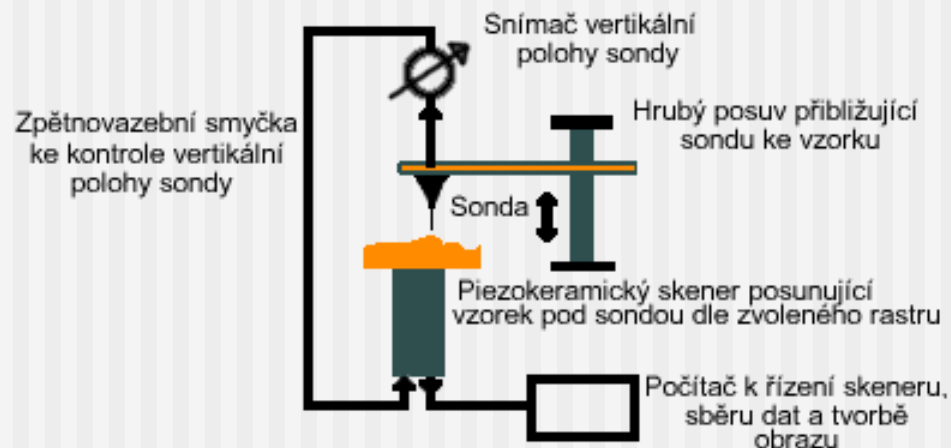


jednotky: $1 \text{ nm} = 0,001 \text{ } \mu\text{m} = 0,000001 \text{ mm} = 10^{-9} \text{ m}$

Metody studia nanosvěta

- **elektronová mikroskopie (TEM, SEM)** – použití elektronového paprsku místo viditelného světla umožňuje posunout rozlišení až na hranici 0,1 nm (optický mikroskop umí jen asi 1000 nm)
- **mikroskopie skenující sondou (SPM)** – velmi jemný hrot kopíruje povrch vzorku, přičemž je snímán jeho pohyb – počítač pak rekonstruuje skutečnou strukturu povrchu

Schéma SPM:



Aplikace nanomateriálů v praxi

- **Chemie:** katalyzátory, nesmáčivé a samočistící povrchy
- **Analytika:** nové vysoce citlivé a specifické senzory obzvláště pro bioaplikace
- **Medicína:** kontrastní látky, transport léčiv, hypertermie, antibakteriální účinky
- **Nové materiály:** keramika, plasty, barvy, kompozity
- **Elektronika:** záznamová media, displeje z OLED, nové součástky
- **Energetika:** přeměna světelného záření v elektrický proud, palivové články
- **Životní prostředí:** čištění odpadních, povrchových i podzemních vod
- **Stavebnictví:** nové izolační materiály, samočistící fasádní nátěry

Fullereny a další uhlíkaté nanomateriály

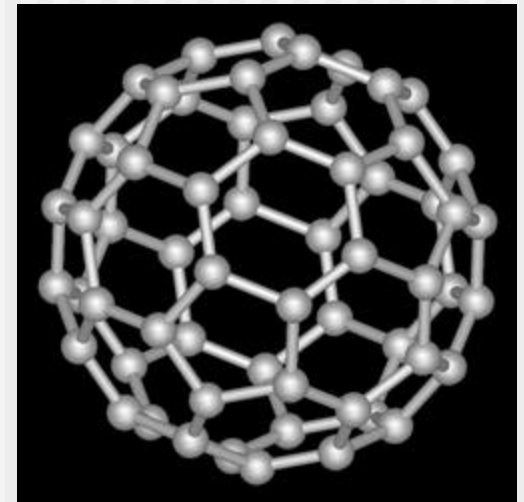
- *fullereny* objeveny v roce 1985 (Harold Kroto) na Texaské univerzitě (C₆₀)
- *nanotrubičky* objeveny v roce 1991
single-wall (SWNT) a multi-wall (MWNT)

Využití:

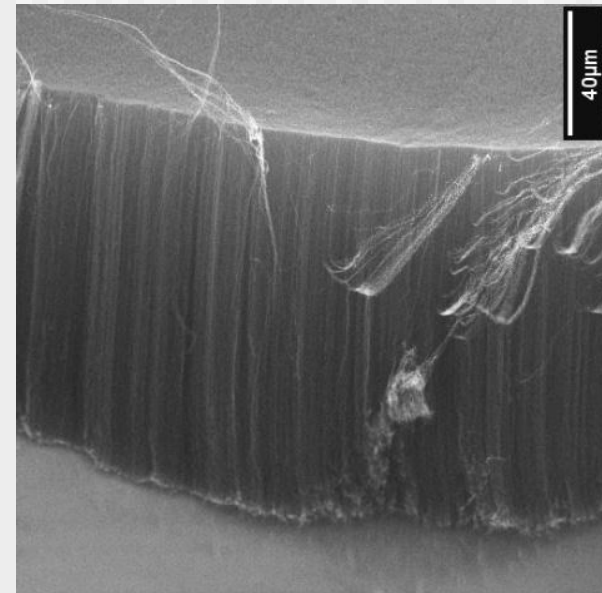
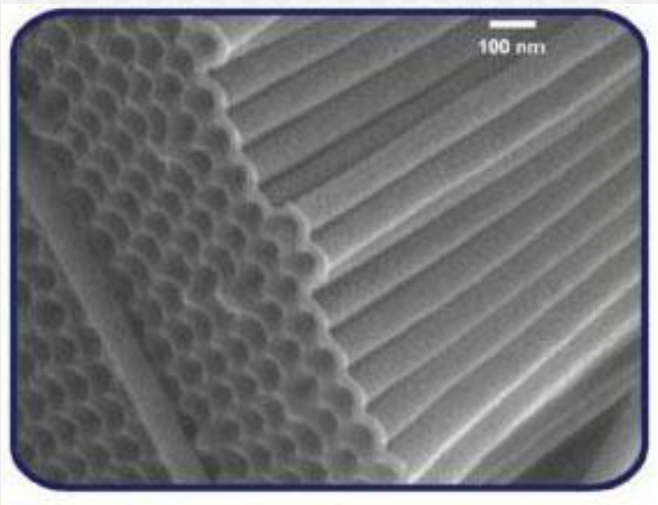
- elektronika
- nové konstrukční materiály
- detektory

Nevýhody:

- toxicita (vodní organismy extrémně citlivé)



CNT pod mikroskopem



Stříbro ve službách člověka

Historie:

barvení skla, keramiky; baktericidní účinky
fotografie

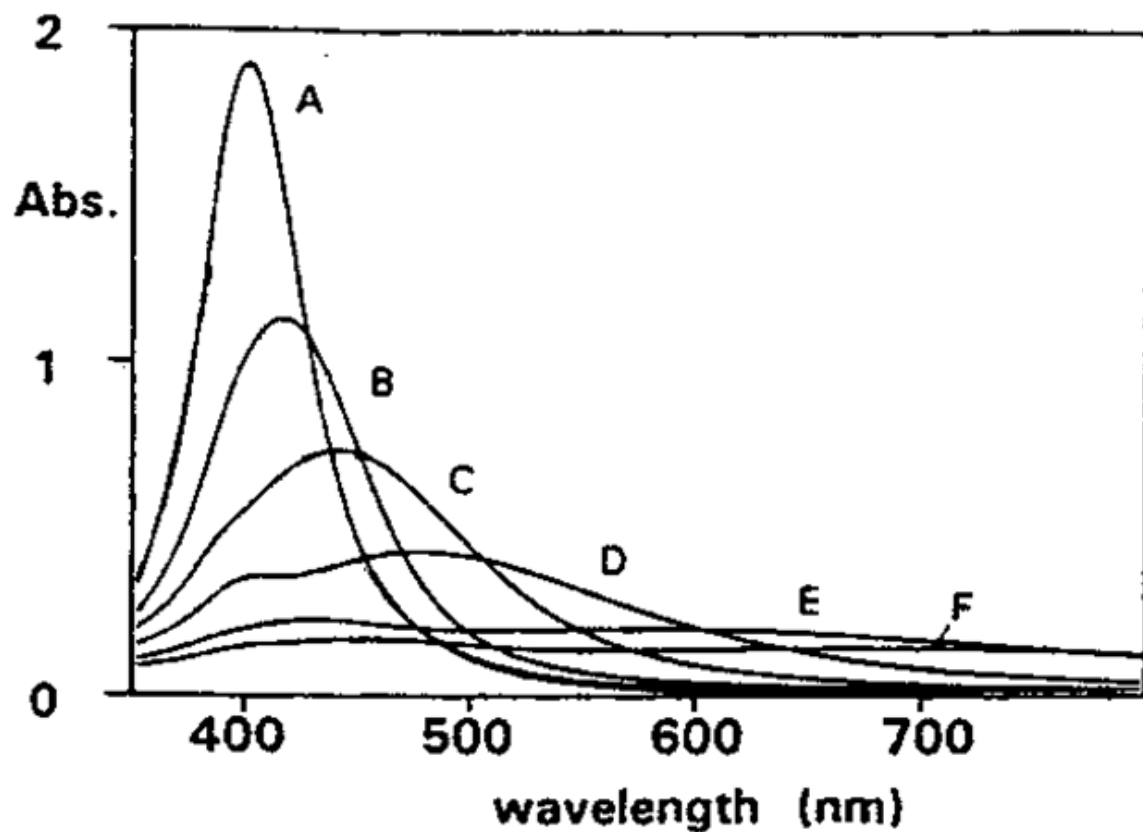
Současnost:

analytika – detekce (SERS), baktericidní účinky

Budoucnost:

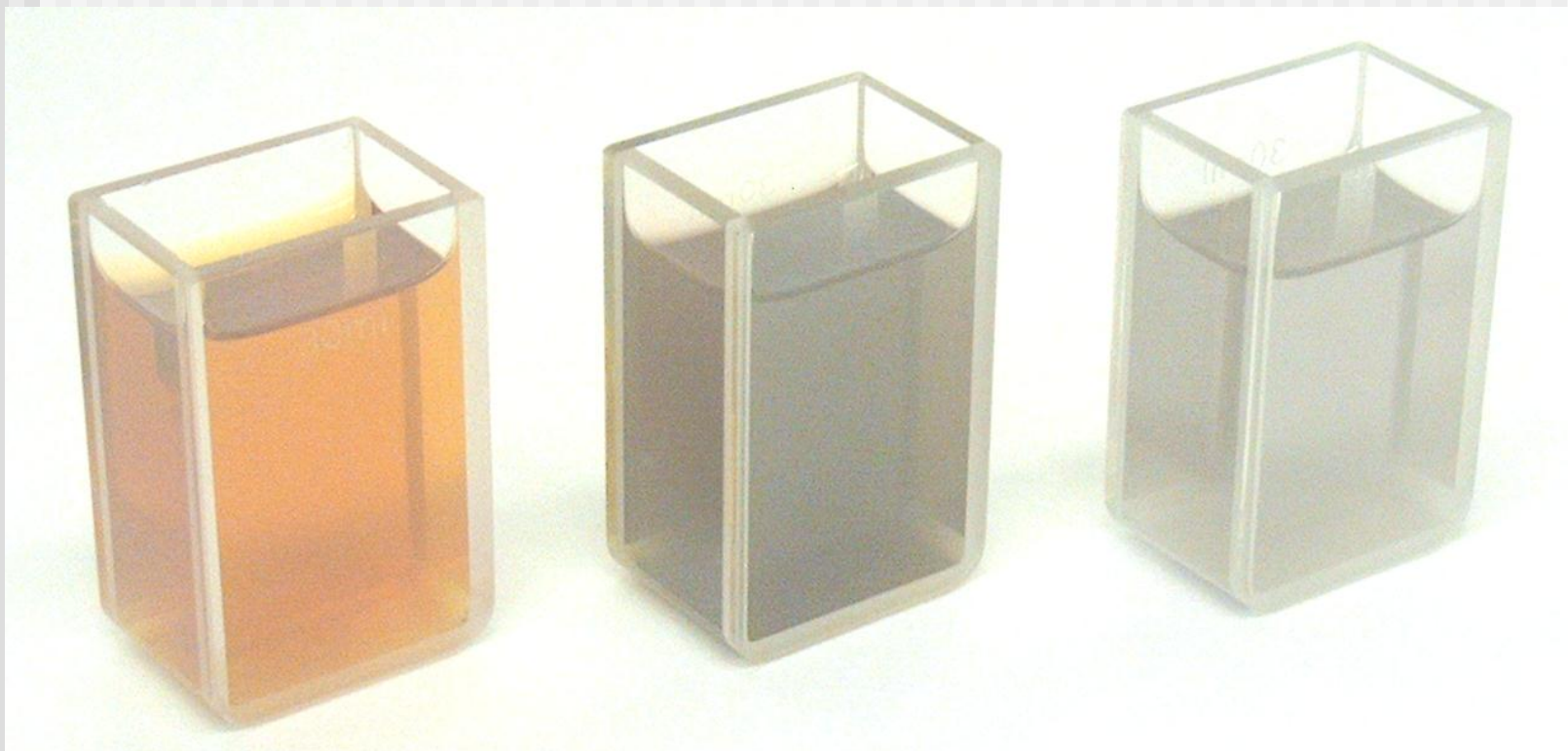
nové materiály odolné kolonizaci bakterií
vysoce citlivé a selektivní detektory
katalyzátory

Barevné nanočástice stříbra



$d = 38 \text{ nm (A) až } 173 \text{ nm (F)}$

Barevné nanočástice stříbra podruhé



25 nm

150 nm

350 nm

NanoAg a my (mýty a realita)

Popíšíme jeho disperzi

a také se mažeme mastičkou



AG100 Koloidní stříbro)
Aurum Health Products Ltd



MULTILIND Barketa
STADA ARZNEIMITTEL AG

NanoAg a naši milí

Aby nám voněli, byli dlouho zdraví a v noci nechrápali



**Nanosilver
sprej
NanoTrade s.r.o.**



**Nailexpert
na mykotická onemocnění
Altermed s.r.o.**



Ložní souprava 2500Kč

**Klinman Silver
Adema Pacov s.r.o.**

Nanosilver tentokrát vážně

1. Krytí Acticoat - antimikrobiotické s nanokrystalick. stříbrem 10x10 cm

SMITH & NEPHEW CONSUMER



2. Kompres Atrauman AG sterilní
10 x 10 cm
HARTMANN-RICO



A toto bylo myšleno vážně?



Stříbrné praní
změní naše
představy o čistotě.

Účinek je fascinující. Metoda je přitom i ekonomická.

Silver Nano[®]
HEALTH SYSTEM



Ještě nevěříte v NanoSilver?

Carrot Test		
	After 3 days	After 1 month
Using Nanosilver		
Not Using		

<http://www.nanosilver.it/eng/documenti.htm>

Ale v NASA už uvěřili!

31. 7. 2009 | poslední aktualizace: 31. 7. 2009 11:49

Utajovaný pokus NASA končí: Astronaut nosil měsíc spodky a nepáchl

Čtyři týdny neprané spodní prádlo a žádný zápach – to je výsledek experimentu, který probíhal na palubě Mezinárodní vesmírné stanice. Prádlo nosil japonský astronaut Koiči Wakata.

A odezva českého človíčka z diskuze:

Emil

1.8. 22:43

ZASE JEDEN ZBYTECNÝ POKUS

Zase jeden zbytečný pokus, mohli se zeptat nás, my v Česku si taky nemáme měsíc prádlo a taky nezapachne.

Olomouc jako stříbrná velmoc

Expedice DAKAR

nanosilver®

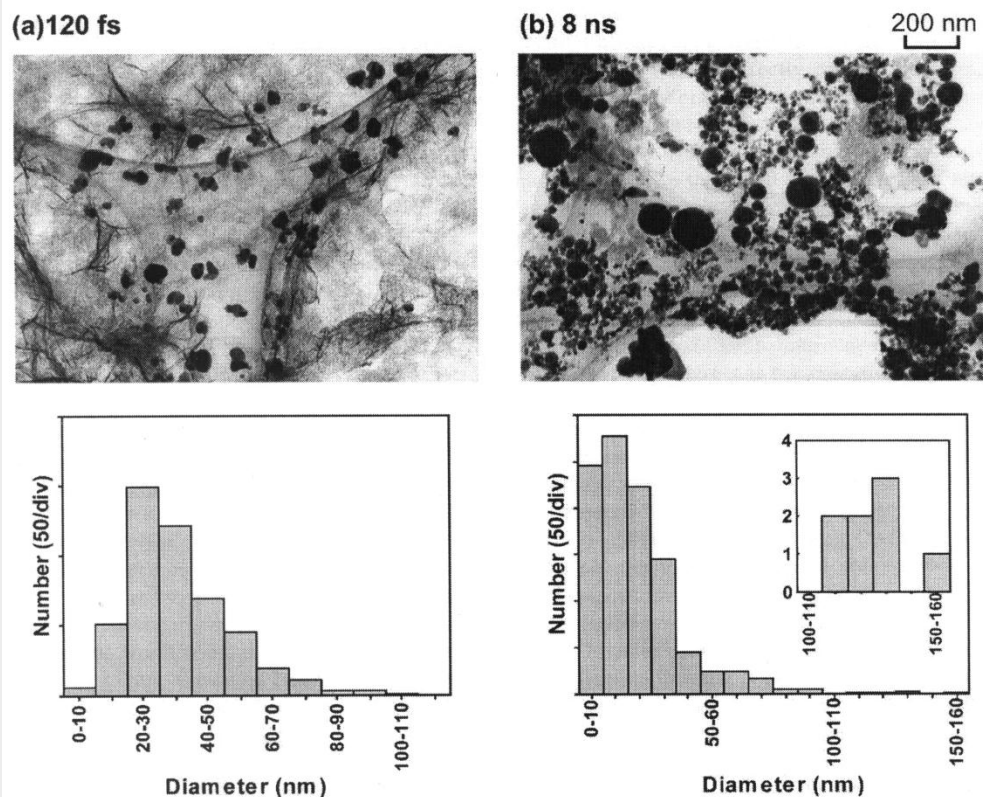
- Testovací období: leden 2011
- Testovali: Zdeněk Sládek, Míla Janáček
- Testována byla funkční trička a spodní prádlo z nově připravované **kolekce na LÉTO 2011**, ale také standardní produktová řada prádla a triček nanosilver.

Pilotem závodního speciálu H3evo byl Zdeněk Sládek: „I já musím souhlasit. Navíc oceňuji, že i po dvou dnech v těchto opravdu náročných podmínkách spodní prádlo naprosto **eliminuje jakýkoliv zápach**.“

převzato z <http://www.nanosilver.cz/Tema/Recenze/Expedice-DAKAR>

Metody přípravy nanočástic stříbra

Dispergační metody – laserová ablace



Dispergace – rozbíjení větších shluků atomů a molekul na menší částice

Metody přípravy nanočástic stříbra

Kondenzační metody – chemická redukce

Roztokové metody - $\text{AgNO}_3(\text{aq.})$ + redukční činidlo

Redukční činidla:

citrát sodný (Lee, Meisel)

NaBH_4 (Creighton, Blatchford a Albrecht)

H_2 , H_2O_2 , hydrazin, hydroxylamin, formaldehyd
redukující cukry

rozpouštědlo (DMF, DMSO, alkoholy)

Fotochemická redukce a radiolýza, elektrolýza

Kondenzace – zvětšování z úrovně atomů a molekul na větší částice - shluky

Řízená příprava nanočástic stříbra

Řízení velikosti – využití modifikátorů

modifikovaný Tollensův proces (příprava stříbrného zrcátka)



AgNO_3 - $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

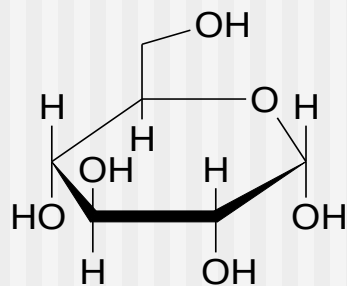
amoniak – 0,005 až $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

NaOH – pH 11,5 - 13

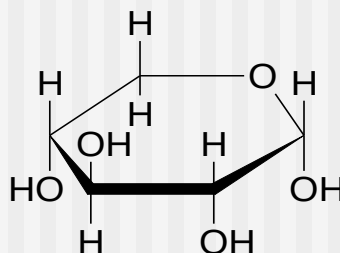
redukční látka - $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Řízená příprava nanočástic stříbra

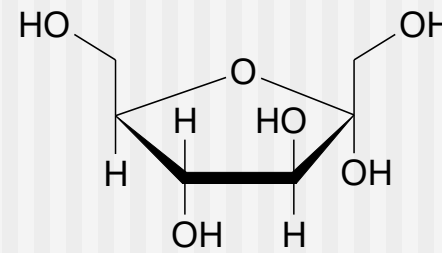
Redukující cukry



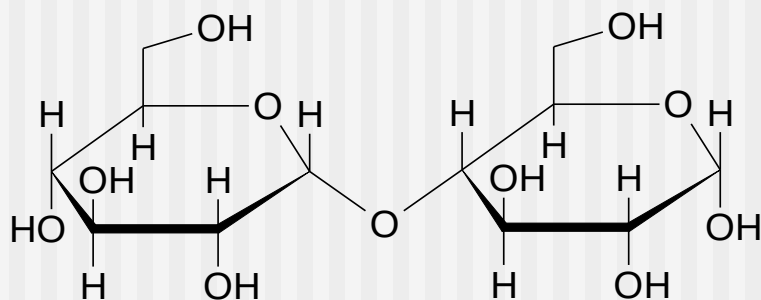
Glucose



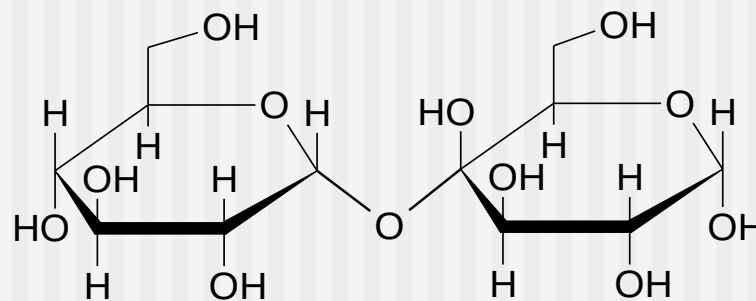
Xylose



Fructose



Maltose

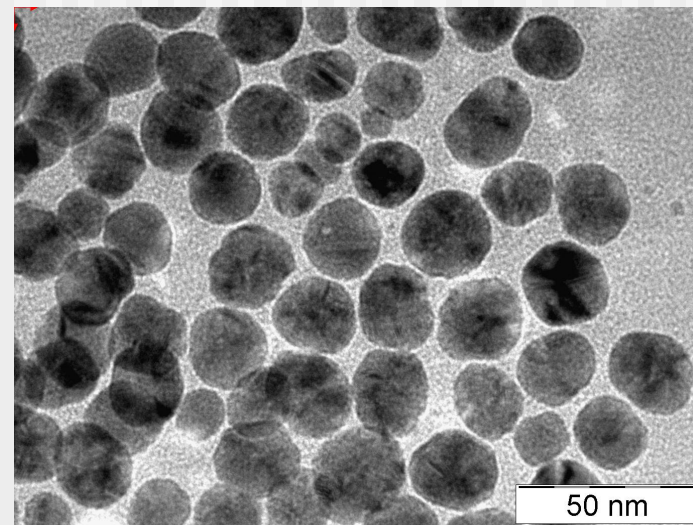
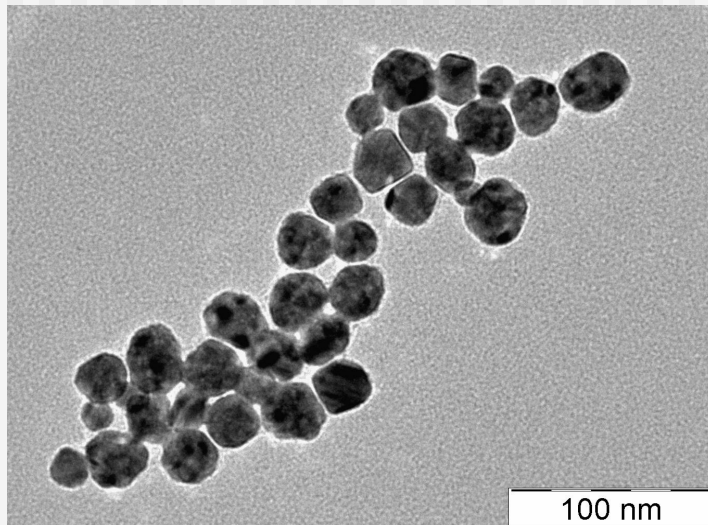


Lactose

neredukující cukr – např. sacharóza (řepný cukr)

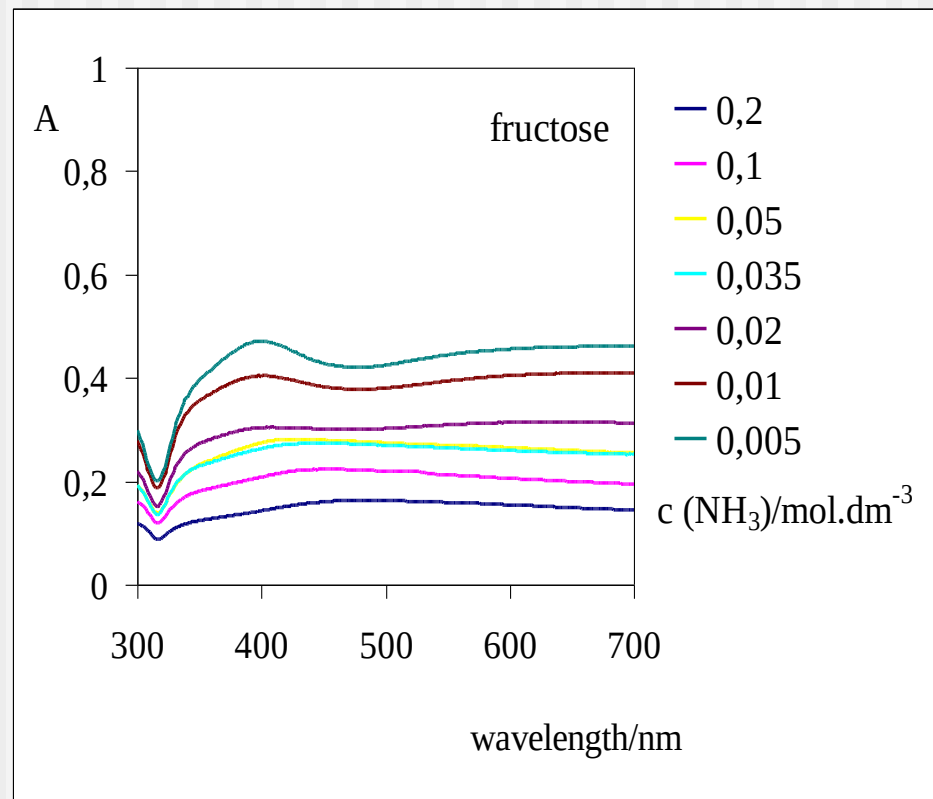
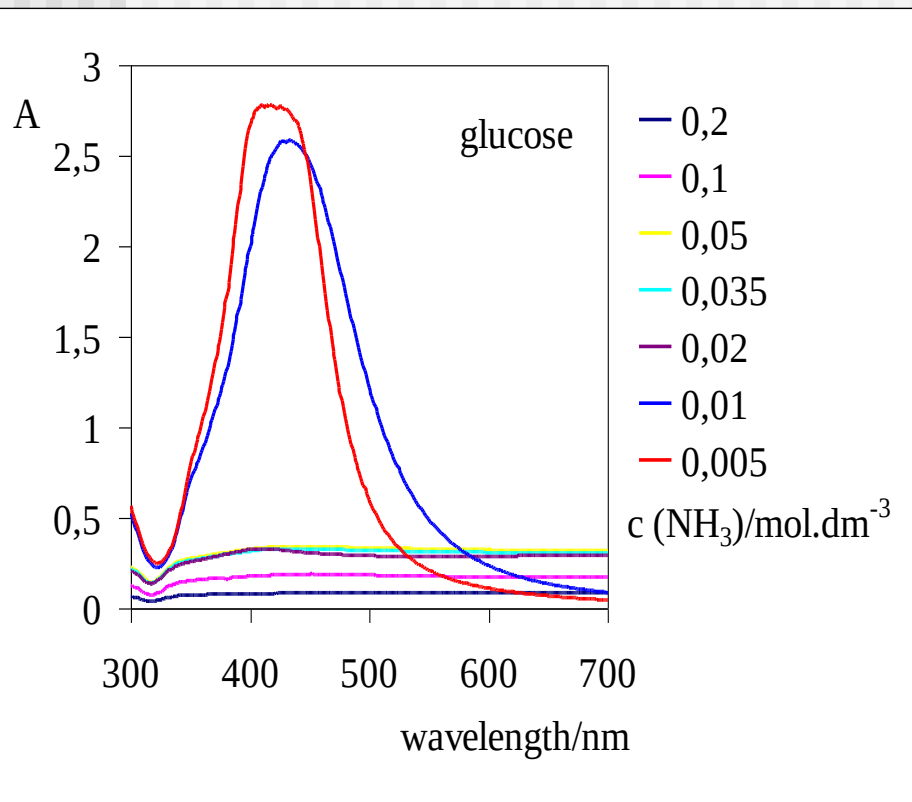
Řízená příprava nanočástic stříbra

redukce maltózou 0,005 M čpavek



Řízená příprava nanočástic stříbra

Povrchový plasmon vodné disperze připravených Ag nanočástic



Bioaktivita nanočástic stříbra

Antibakteriální aktivita připravených nanočástic stříbra

Testovaný kmen	Minimální inhibiční koncentrace vzorků Ag (µg/ml)				
	Ag – Glu	Ag – Mal	Ag - citr	Ag ⁺	
<i>Staphylococcus aureus</i>	6,75	3,38	6,75	1,69	
<i>Escherichia coli</i>	13,5	3,38	13,5	0,84	
<i>Pseudomonas aerugin.</i>	13,5	3,38	6,75	0,84	
<i>Staphylococcus epiderm.</i>	6,75	3,38	3,38	0,84	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	13,5	6,75	13,5	1,69	

Bioaktivita nanočástic stříbra

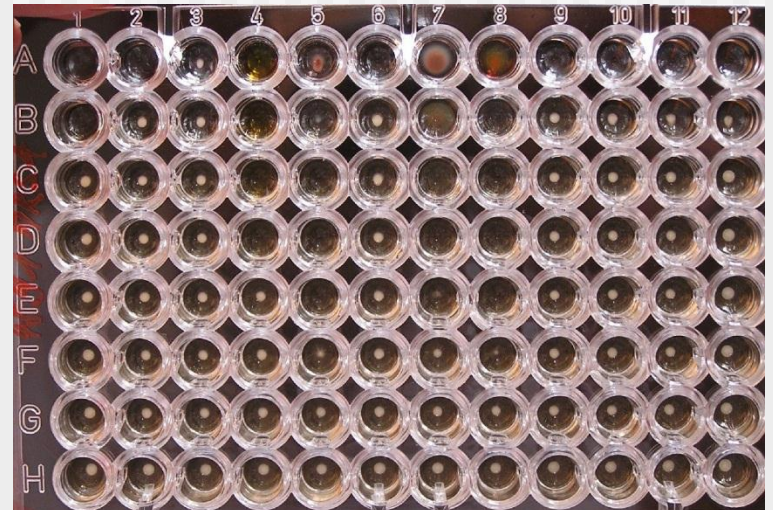
Stanovení antibakteriální aktivity nanočástic stříbra

Stanovení MBC



Stanovení MIC

standardní diluční mikrometoda



Stabilizace nanočástic stříbra

Stabilizace pomocí povrchově aktivních látek a polymerů

Stabilizace – ochrana proti agregaci – spojování jednotlivých částic do větších útvarů = **agregátů**

Povrchově aktivní látka (surfaktant, PAL) – jinak též saponát
snižuje povrchové napětí vody (zlepšuje smáčení)

Polymer – extrémně velká molekula vystavěná z jednodušších, pravidelně se opakujících jednotek
např. PE – polyethylen $-(CH_2-CH_2)_n-$

obě látky vytváří na povrchu částic ochrannou vrstvu proti spojování

Bioaktivita nanočástic stříbra

Zvýšení antibakteriální aktivity nanočástic stříbra stabilizací surfaktanty a polymery

Testovaný kmen	Minimální inhibiční koncentrace vzorků Ag (µg/ml)				
	Ag+PVP	Ag+SDS	Ag	Ag ⁺	
<i>Staphylococcus aureus</i>	1,69	0,84	3,38	1,69	
<i>Escherichia coli</i>	1,69	1,69	3,38	0,84	
<i>Pseudomonas aerugin.</i>	1,69	1,69	3,38	0,84	
<i>Staphylococcus epiderm.</i>	1,69	0,84	3,38	0,84	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	3,38	3,38	6,75	1,69	

PVP – PolyVinylPyrrolidon – polymer

SDS – Sodium DodecylSulfate - PAL

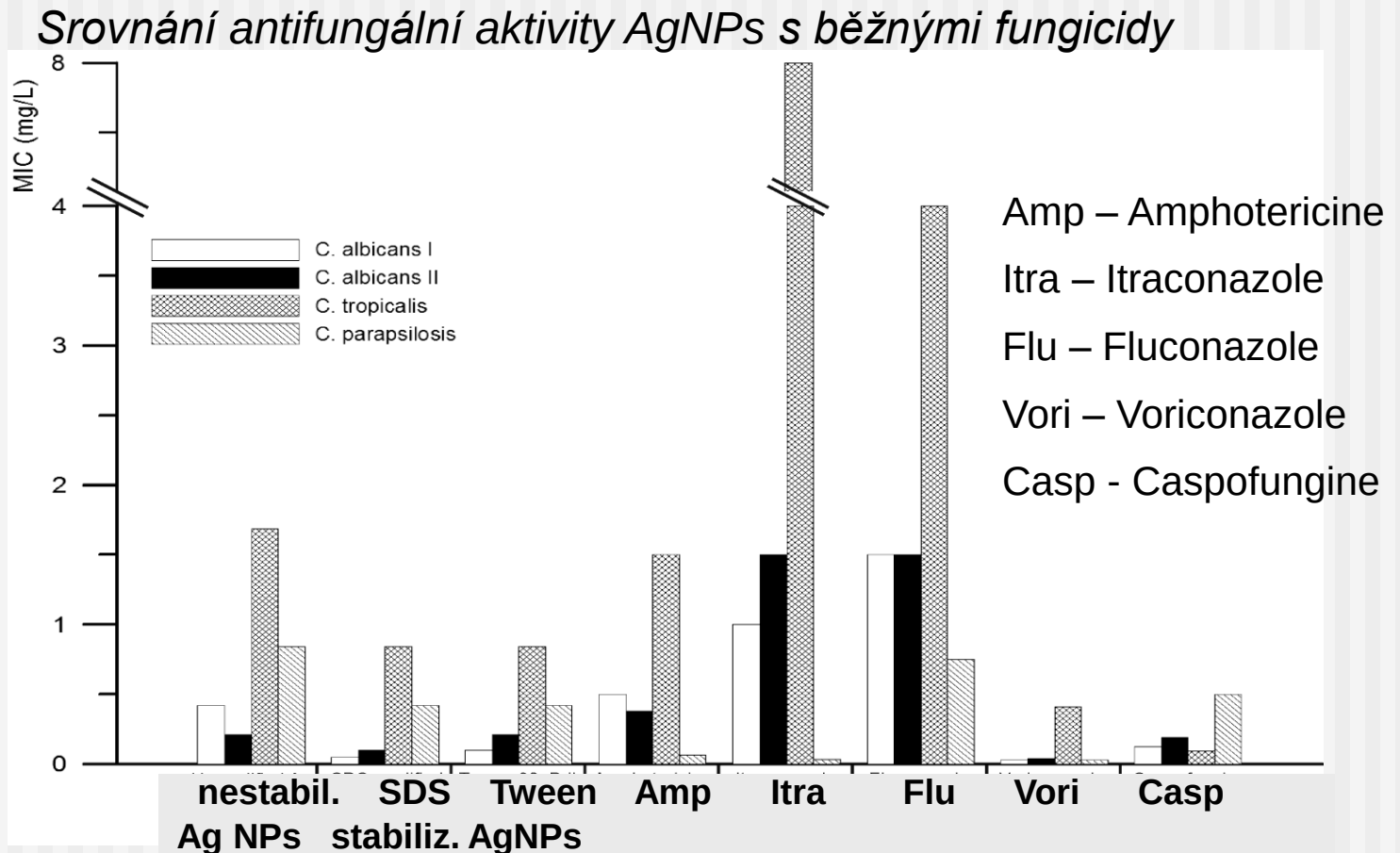
Antifungální aktivita nanoAg

Minimální inhibiční koncentrace pro 25 nm AgNPs

Candida spp.	MIC (mg/L)				
	AgNO₃	Nestabiliz. AgNPs	Stabilizované AgNPs		
			SDS	Tween 80	PVP 360
<i>C. albicans I</i>	0.42	0.42	0.052	0.1	0.1
<i>C. albicans II</i>	0.42	0.21	0.1	0.21	0.21
<i>C. parapsilosis</i>	1.69	1.69	0.84	0.84	0.84
<i>C. tropicalis</i>	0.84	0.84	0.42	0.42	0.42

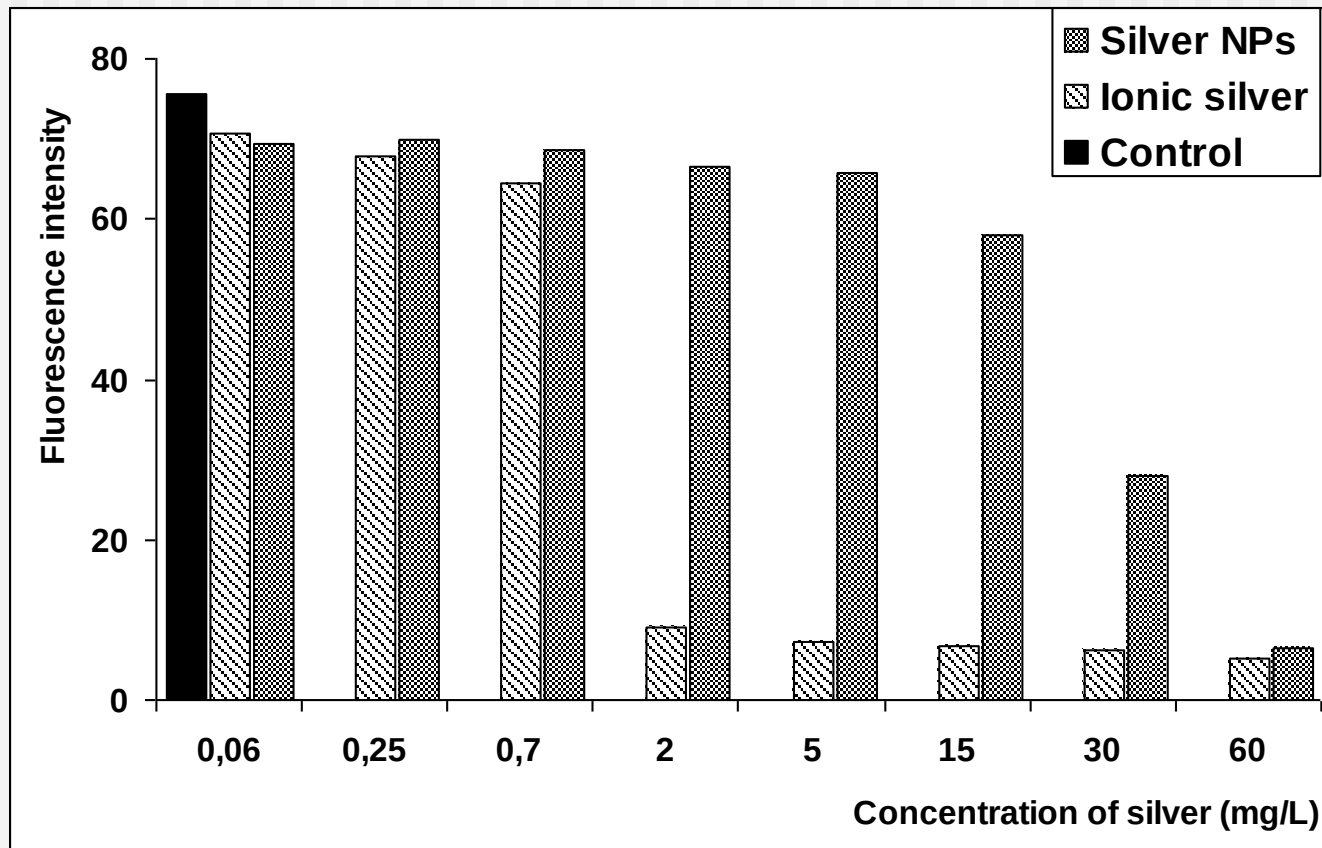
Panáček A., Kolář M., Večeřová R. et al.: *Biomaterials* 30, 6333-6340, 2009

Antifungální aktivita nanoAg



Cytotoxicita nanoAg (*lidské fibroblasty*)

AgNPs: LC50 (24 hours) = 25 mg/L Ag⁺: LC50 (24 hours) = 1 mg/L



Toxicita (ekotoxikita) nanoAg

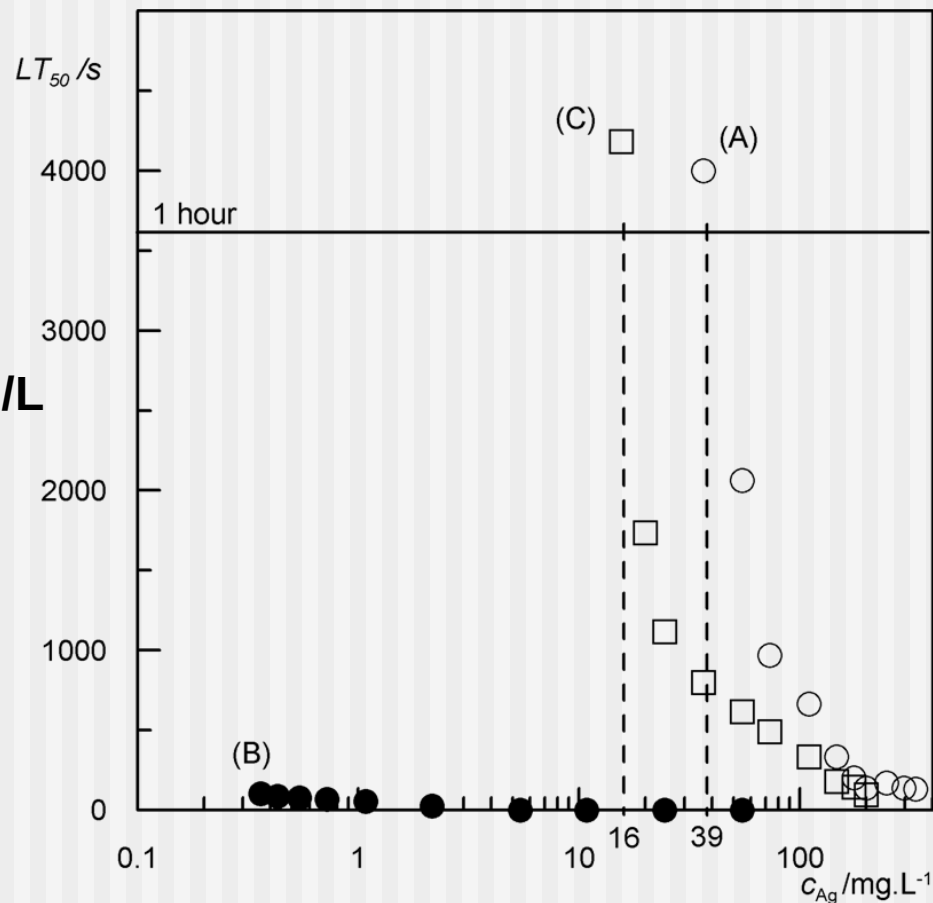
Paramecium caudatum (ciliate)

AgNPs (A)

LC50 (1hod) = **39 mg/L**

Iontové Ag (B)

bezprostřední usmrcení při **0.4 mg/L**

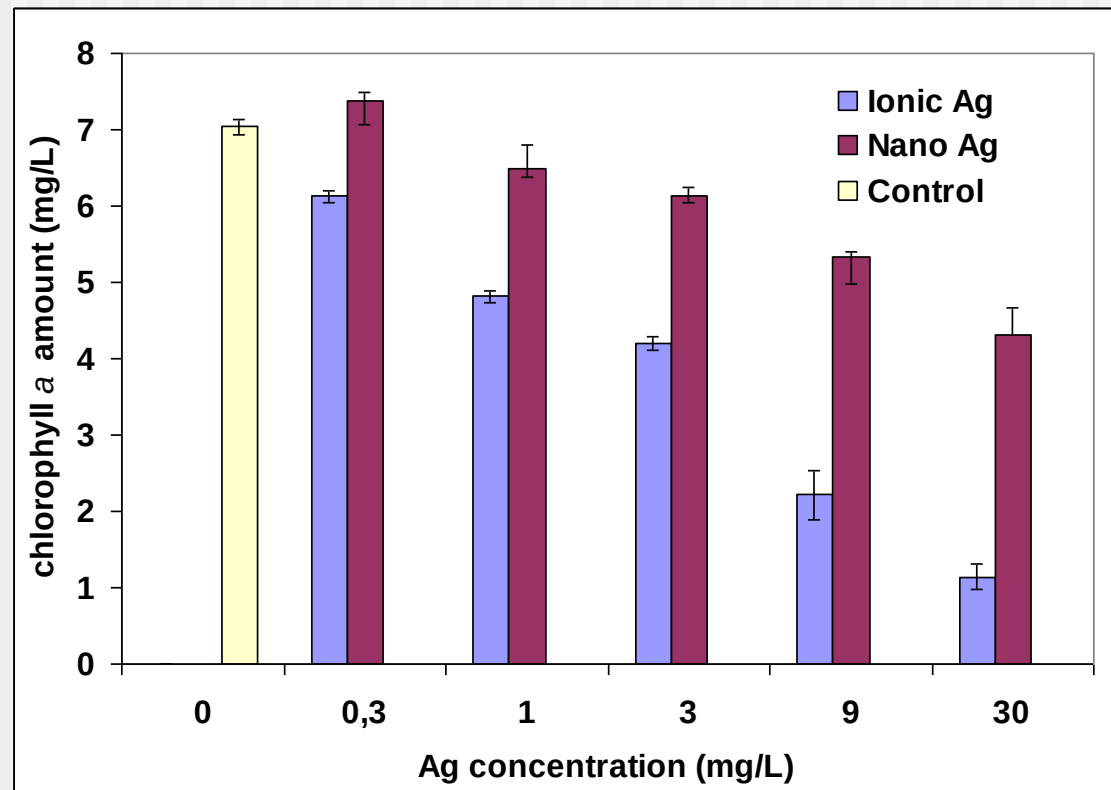


Toxicita (ekotoxycita) nanoAg

Scenedesmus sub. (algae)

AgNPs – LC50 >30 mg/L

IontovéAg – LC50 = 5 mg/L



Toxicita (ekotoxická) nanoAg

Drosophila melanogaster

do 10 mg/L Ag – není akutní toxicita, pouze pokles pigmentace a hmotnosti

- 20 mg/L Ag - LC50

- 60 mg/L Ag - LC100



Vpravo mušky z larev bez vlivu Ag, vlevo z larev s médiem s nanoAg

Bioaktivita nanoAg ve srovnání s Ag⁺

	NanoAg ↓	Ag ⁺ ↓
Antibakteriální aktivita (MIC; 24hours)	1 - 7 mg/L	1 - 2 mg/L
Antifungální aktivita (MIC; 36hours)	1 mg/L	1 mg/L
Cytotoxicita (lidské fibroblasty)	25 mg/L	1 mg/L
<i>P. caudatum</i>	39 mg/L	0.4 mg/L
Ekotoxická <i>S. subspicatus</i> (LC50; 48hours)	>30 mg/L	5 mg/L
<i>D. melanogaster</i> (LC50)	20 mg/L	n.a.

A na závěr poděkování

- všem spolupracovníkům, zejména **Robertu Pruckovi, Aleši Panáčkovi a Janě Soukupové** za jejich součinnost při vzniku zde prezentovaných výsledků výzkumné práce
- Ústavu mikrobiologie LF UP, Prof. M. Kolářovi, za realizaci biologického testování
- Prof. R. Zbořilovi za podporu výzkumu v rámci RCPTM
- MŠMT ČR za finanční podporu v rámci projektů výzkumného centra 1M6198959201
výzkumných záměrů MSM 6198959218
MSM 6198959218
- **všem přítomným za pozornost**, kterou věnovali této přednášce