



Vítejte v nanosvětě

J. Leitner

Ústav inženýrství pevných látek

VŠCHT Praha

## 1. Úvod

- Fenomén „nano“
- Nanostruktury v přírodě
- Nanotechnologie a nanomateriály (trocha historie)

## 2. „Nano“ současnost

- „Nano“ není revoluce ale evoluce
- Co všechno je „nano“
- Jak lze „nano“ vyrobit
- Jak lze „nano“ zkoumat

## 3. Proč je „nano“ jiné

- Vliv velkého povrchu (počtu povrchových atomů)
- Vliv malého objemu (počtu všech atomů)

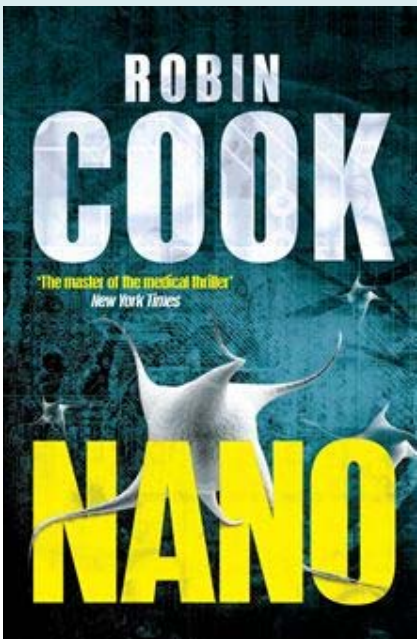
## 4. K čemu je „nano“ dobré

- Nanokatalýza
- Nanomedicína
- Nanoelektronika

## 5. „Nano“ (ne)bezpečnost

- Jak se nanomateriály dostávají do životního prostředí
- Jak jsou nanomateriály škodlivé





1886: Benz patentoval Motorwagen 1 (motorová tříkolka)

1913: Ford otevřel první linku na výrobu automobilů

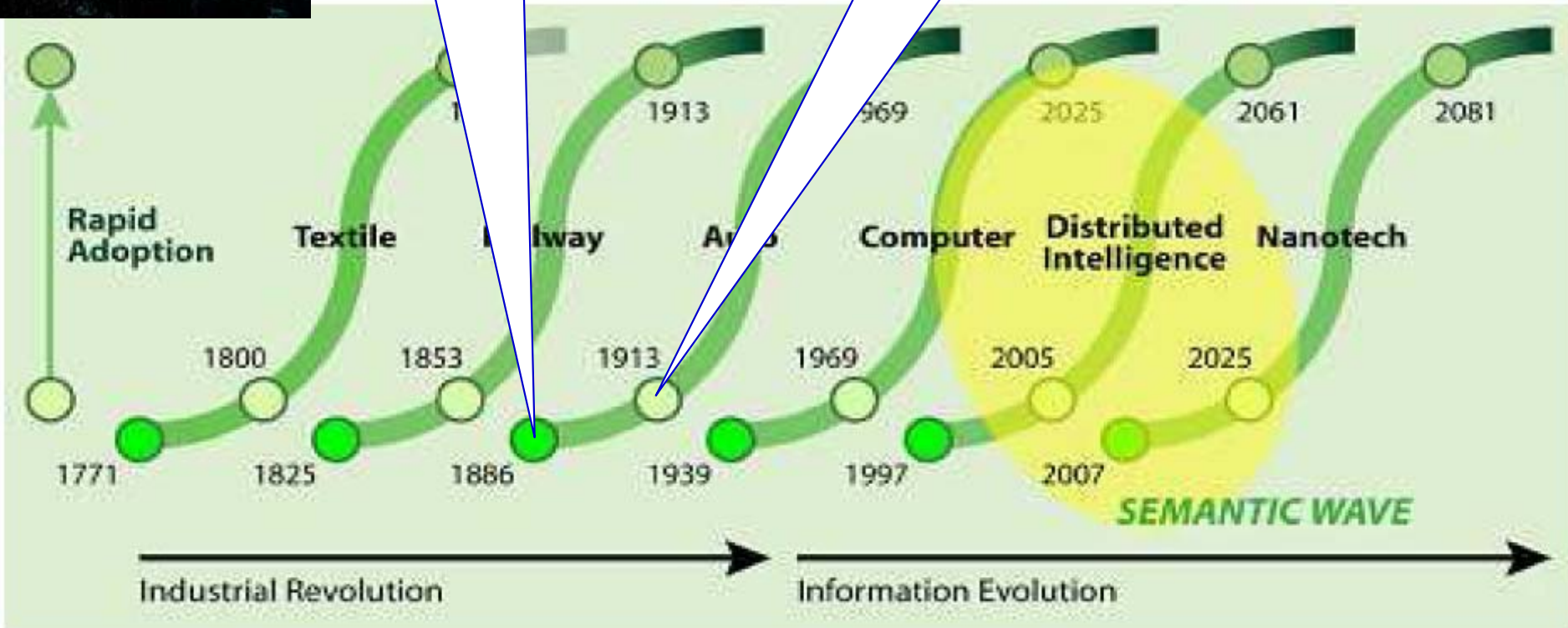


Figure 1. Semantic Wave (Source: Norman Poire, Merrill Lynch, 2006)

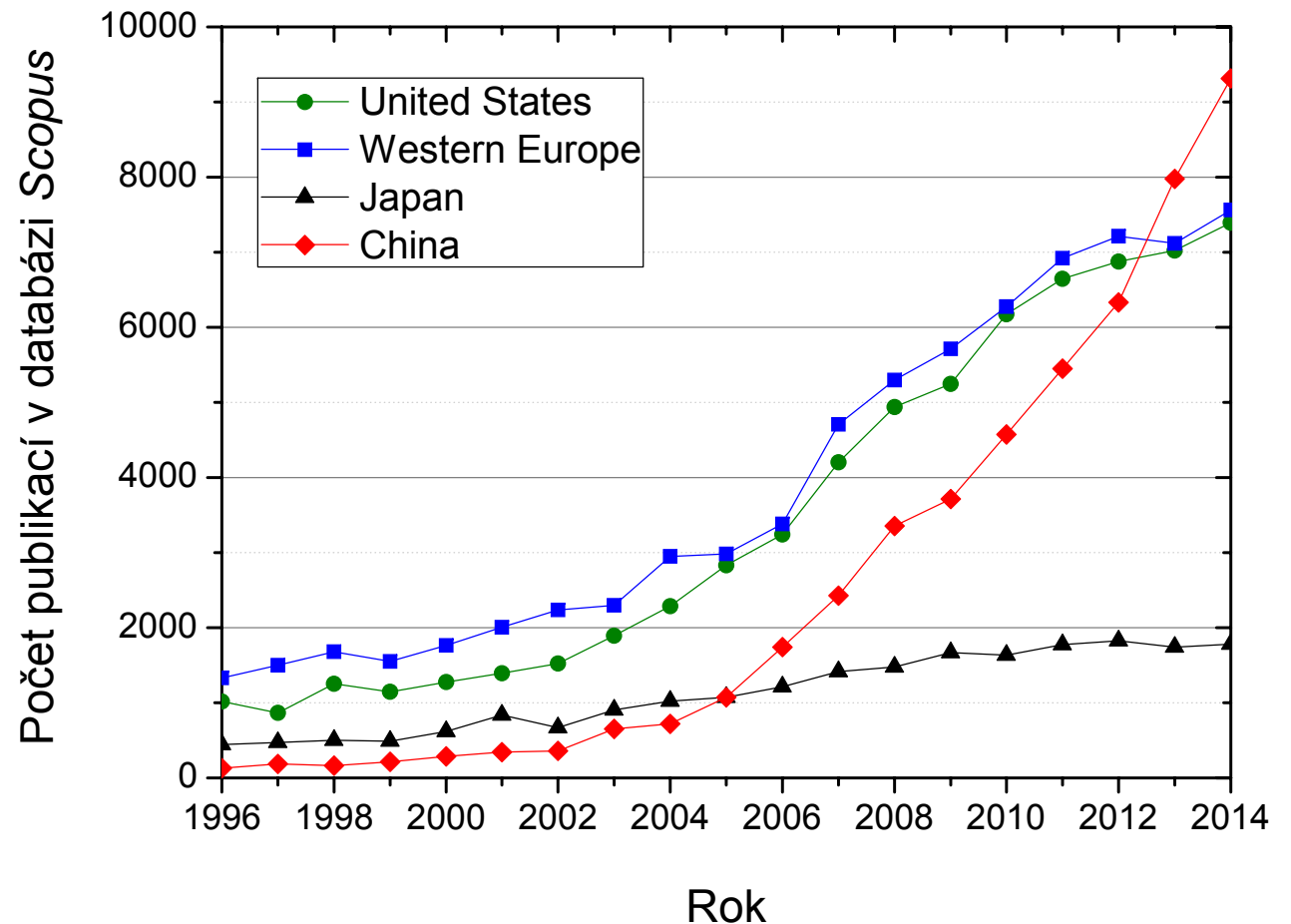
## Databáze *Scopus*

Nanoscience and Nanotechnology

1996-2014

svět: 328808 (USA, Čína, Japonsko, Německo)

ČR: 1622 (31/142 zemí)

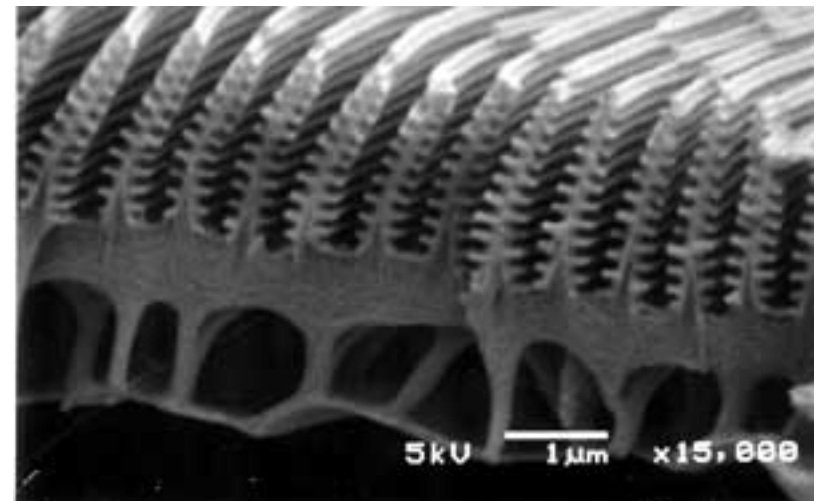
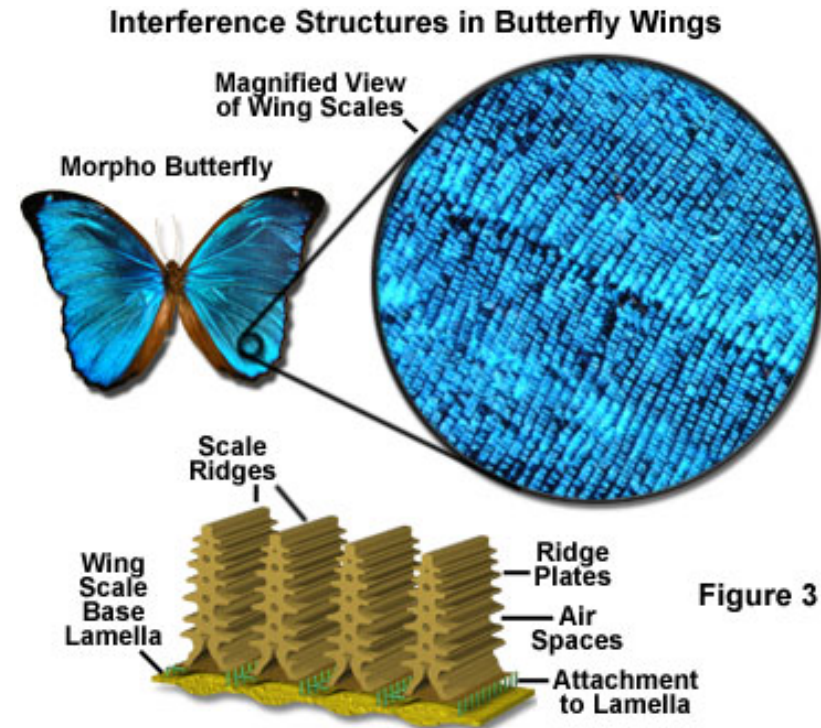




*Morpho didius*

## *Structural colours*

Barevný vjem je dán interakcí (interference, lom, difrakce) viditelného světla (400-800 nm) a strukturovaného povrchu (200 nm). V mnoha případech je tento vjem závislý na úhlu, pod kterým objekt pozorujeme (iridescence, goniochromismus)





Lykurgův pohár (4. stol.)  
nanočástice Au a Ag

Šavle z damascénské  
oceli (13.-18. stol.)  
uhlíkové nanotrubičky  
a vlákna z cementitu  $\text{Fe}_3\text{C}$



<b>Elektronika</b>	Paměťová média (oxidy, FePt, ...) Si komponenty, polymery QDs (ZnS, CdSe), lasery, biosenzory
<b>Medicína Farmacie</b>	Lékařská diagnostika (kontrastní media pro MR – magnetické částice $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nebo Pt-Fe, pro XRCT – Au, $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , fluorescenční značky - QDs) Cílený transport léčiv (funkcionalizované CNT a fullereny, polymerní NP) Nanostrukturované biomateriály, nanomembrány pro dialýzu
<b>Chemický průmysl</b>	Katalyzátory a fotokatalyzátory Nanostrukturovaný uhlík Pigmenty, ferrofluidy
<b>Energetika</b>	Li-iontové akumulátory ( $\text{LiCoO}_2$ , $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ...) Fotovoltaika ( $\text{ZnO}$ , $\text{TiO}_2$ ) Materiály pro akumulaci vodíku (hydridy, C-nanostruktury)
<b>Auto. průmysl</b>	Katalyzátory výfukových plynů Barvy a laky, ochranné povlaky Saze a ZnO při výrobě pneumatik
<b>Ostatní</b>	Textilní nanovlákná, antibakteriální úprava textilií Kosmetika (deodoranty, antiperspiranty, prostředky na opalování) Nanomembrány pro čištění odpadních vod, Fe-NP pro čištění odpadních vod

# „Nano“ současnost ...



NanoSilver  
Antifungal,  
Sterilization  
99.9%



jen umýt nestačí

## Automyčka Express

SÚL ❄️

Právě teď ušetříte 1195 Kč

**AKCE 1195 Kč**

### VOSKOVÁNÍ NANO TECHNOLOGIÍ ZDARMA

K PROGRAMU 5. EXCLUSIVE NYNÍ DOSTANETE PROGRAM 7. HITECH ZDARMA

[www.automycka.cz](http://www.automycka.cz)





## „Nano“ není revoluce, ale evoluce

### Cílené kroky v oblasti nanomateriálů a nanotechnologií

- 1857 - Příprava koloidních částic Au (M. Faraday)
- 1871 - Kelvinova rovnice (tenze par nad zakřiveným rozhraním)
- 1909 - Snížení teploty tání nanočástic (teoretické odvození P. Pawlow)
- 1931 - Sestrojen první elektronový mikroskop (M. Knoll, E. Ruska)
- 1950 - Navržen postup přípravy koloidních suspenzí nanočástic (V. LaMer, R. Dinegar)
- 1954 - Snížení teploty tání nanočástic (experimentální potvrzení M. Takagi)
- 1959 - Přednáška R. Feynmana (CIT) o nanotechnologiích
- 1981 - Sestrojen první skenovací tunelový mikroskop (G. Binning, H. Rohrer)  
Připraveny QD ve skleněné matici (A. Ekimov)
- 1985 - Objev fullerenu (R. Smalley, H. Kroto, R. Curl)  
Připravena koloidní suspenze QD (L. Brus)
- 1991 - Připraveny uhlíkové nanotrubky (S. Iijima)
- 2000 - Nanomateriály a nanotechnologie v předmětech běžného života (spotřební zboží a služby)
- 2007 - Viz “semantic wave“ nanotech

## Nanomateriály a nanotechnologie

**Individuální nanoobjekty (jeden z rozměrů v rozmezí 1-100 nm)**

0D - nanočástice (různý tvar/struktura, chemické složení, funkcionalizace)

1D - nanovlákná, nanopásky, nanotyčky, nanotrubky, ...

2D - nanovrstvy

**Kompaktní nanostrukturované materiály**

Nanokrystalické materiály

Nanokompozity

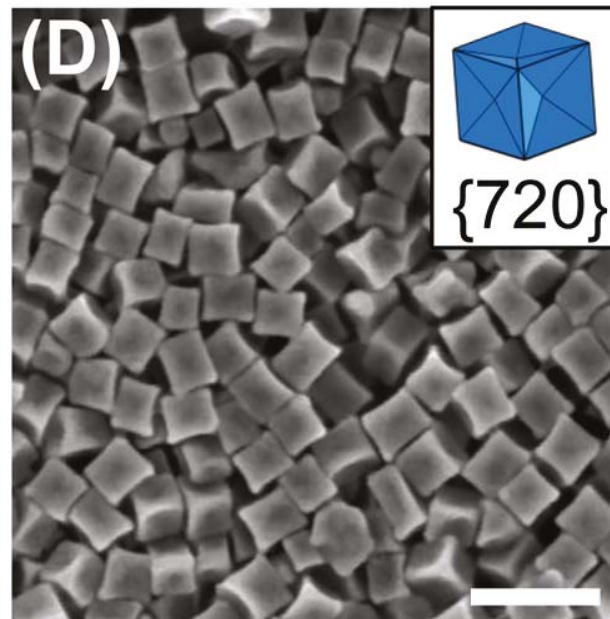
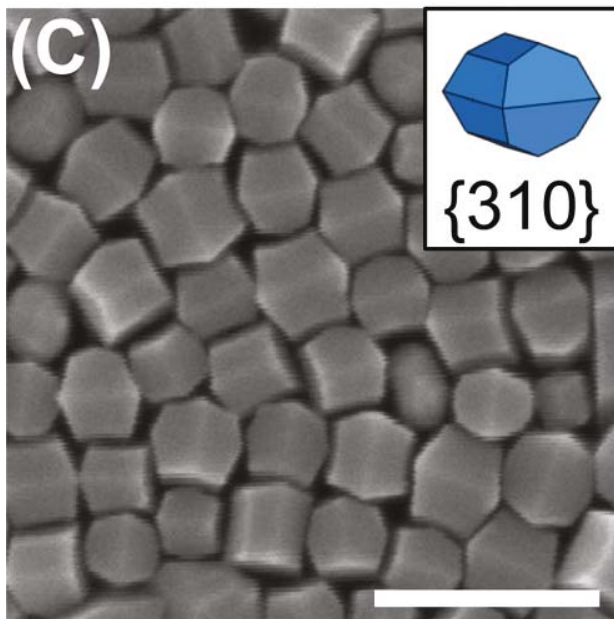
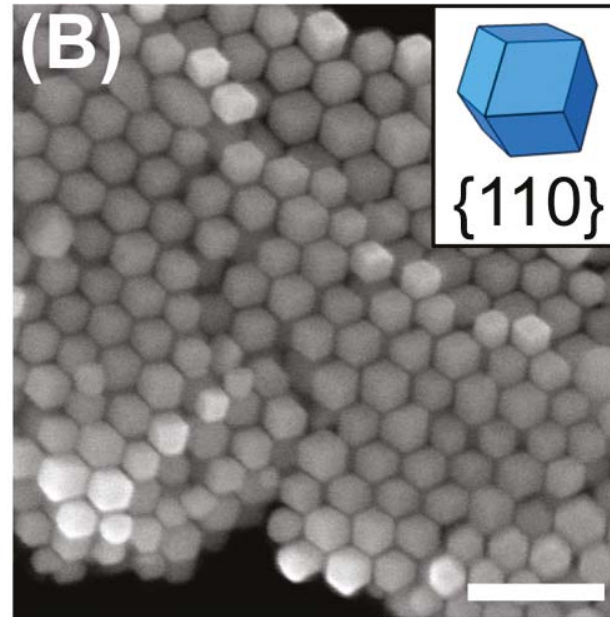
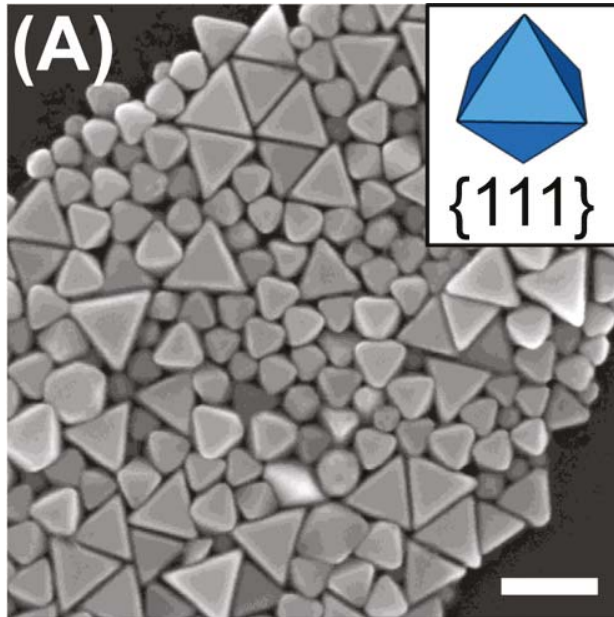
Nanoporézní materiály

**Nanotechnologie**

Postupy (technologie), kterými jsou cíleně vytvářeny, modifikovány nebo charakterizovány objekty s rozměry 1-100 nm, které mají nové vlastnosti vyplývající z jejich rozměrů a tvarů.

Manipulace na atomární/molekulární úrovni.

# „Nano“ současnost ...



NANO LETTERS

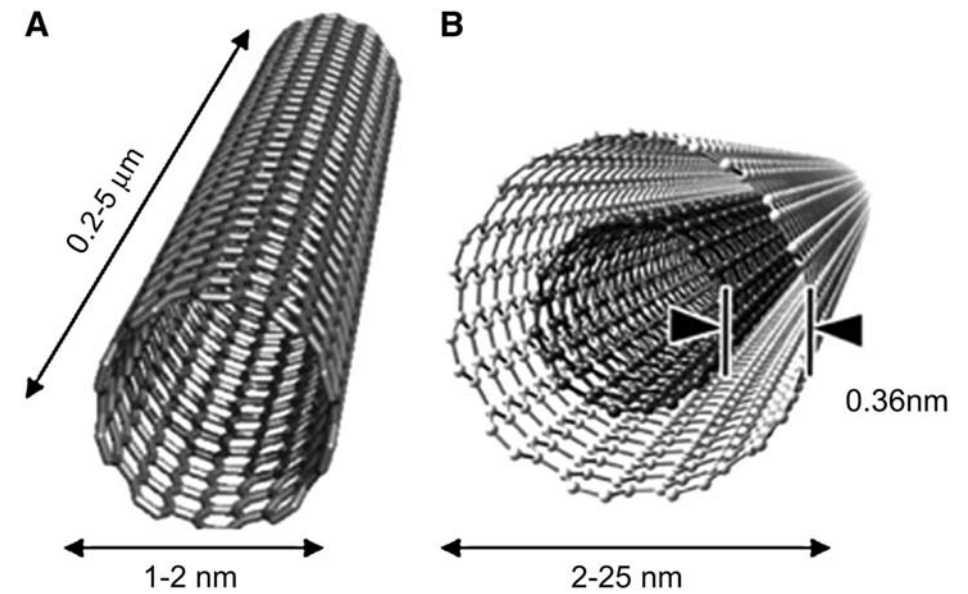
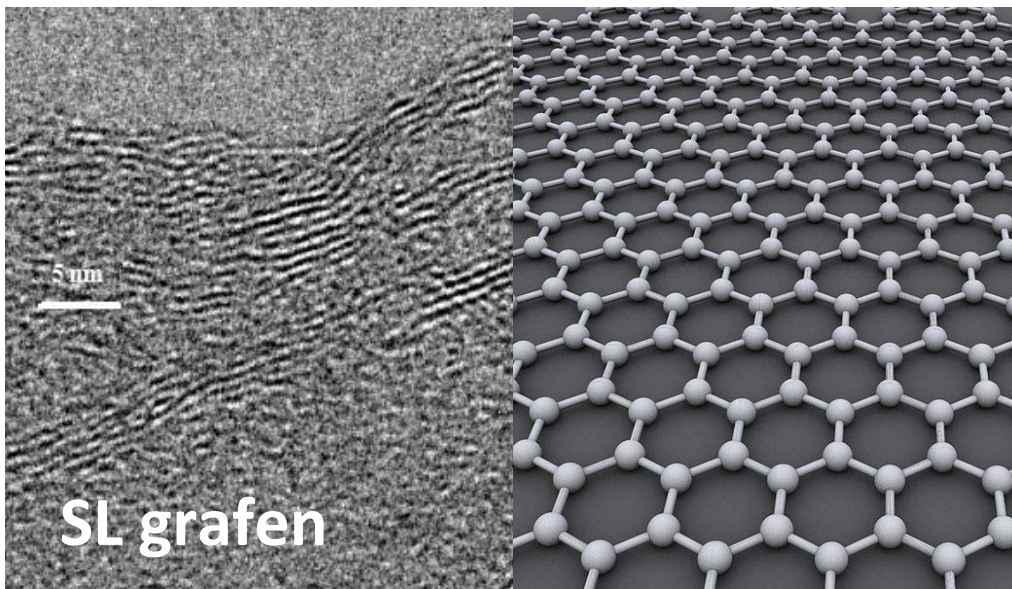
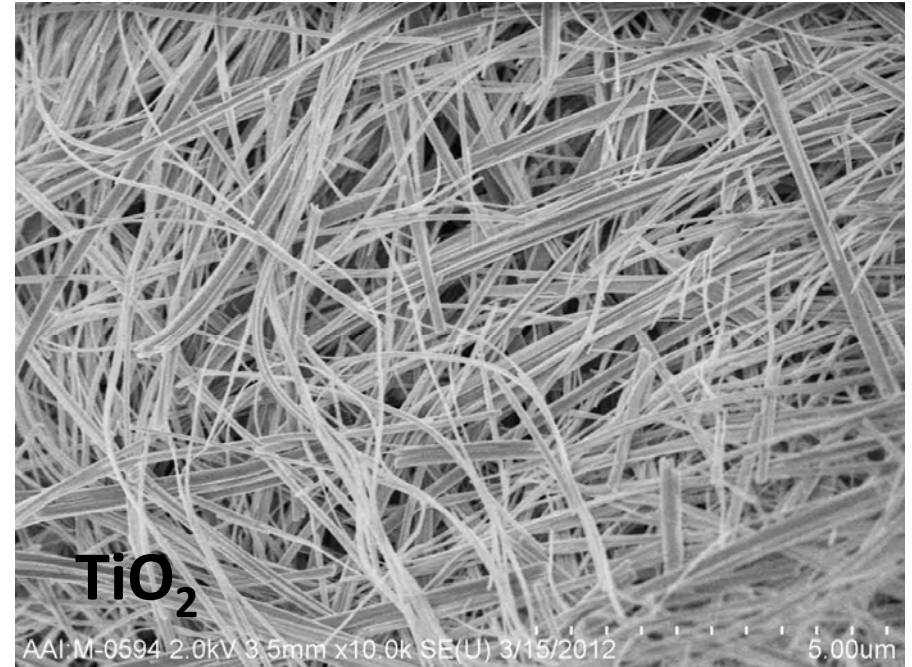
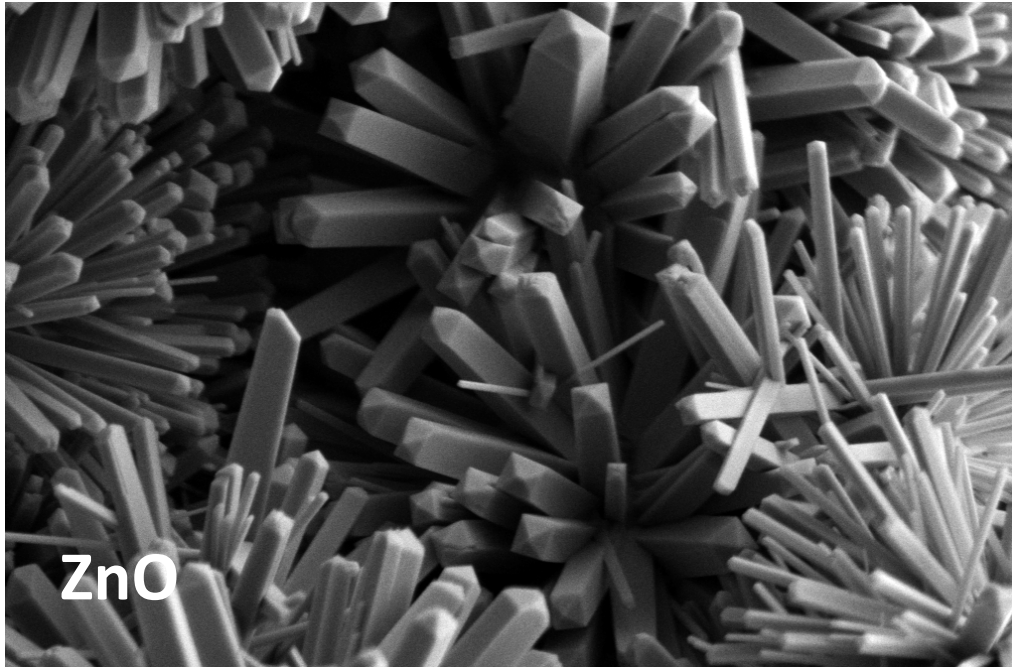
pubs.acs.org/NanoLett

Shape Control of Gold Nanoparticles by Silver Underpotential Deposition

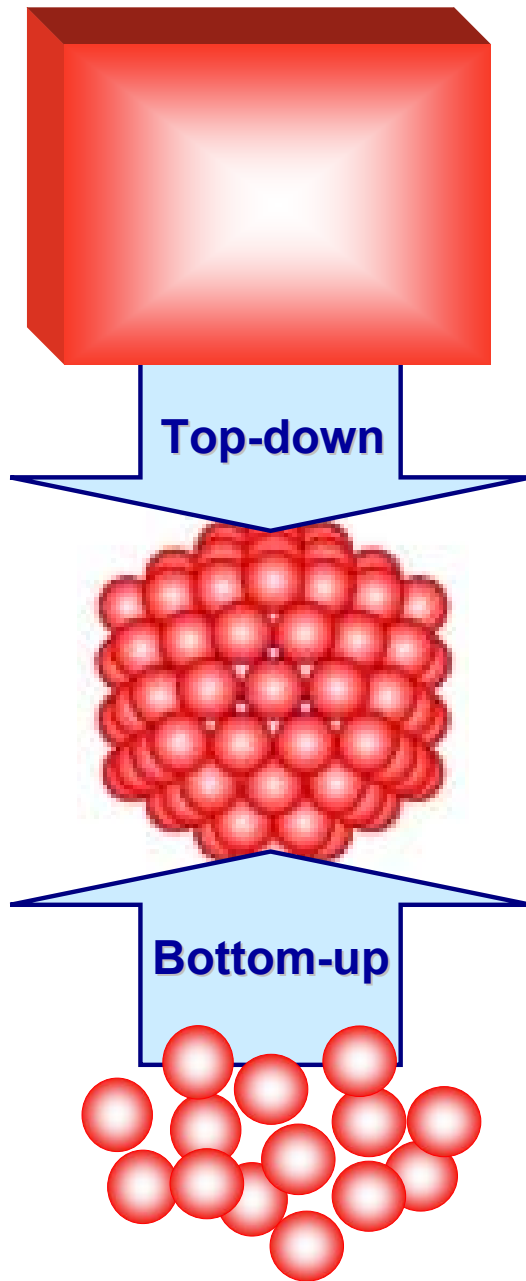
Michelle L. Personick, Mark R. Langille, Jian Zhang, and Chad A. Mirkin\*

Department of Chemistry and International Institute for Nanotechnology, Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, Illinois 60208, United States

# „Nano“ současnost ...



# Jak lze „nano“ vyrobit ...



## Top-down

Mechanické dělení (mletí, ...)

Termické metody (napařování, naprašování, laserová ablace, pyrolýza, spalování, ...)

Chemické a elektrochemické metody (leptání, anodická oxidace, ...)

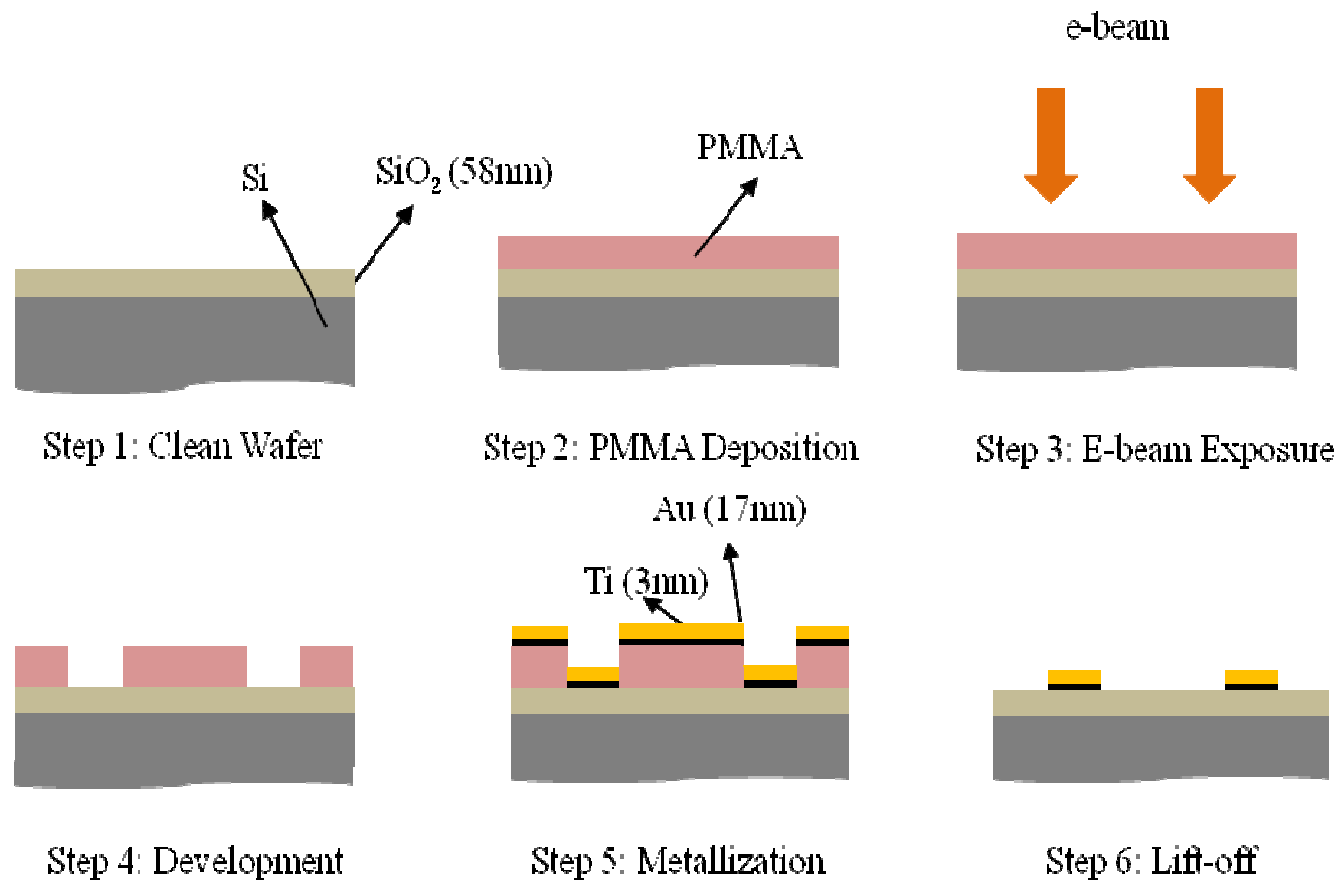
Litografie (UVL, XRL, EBL, ...)

## Bottom-up

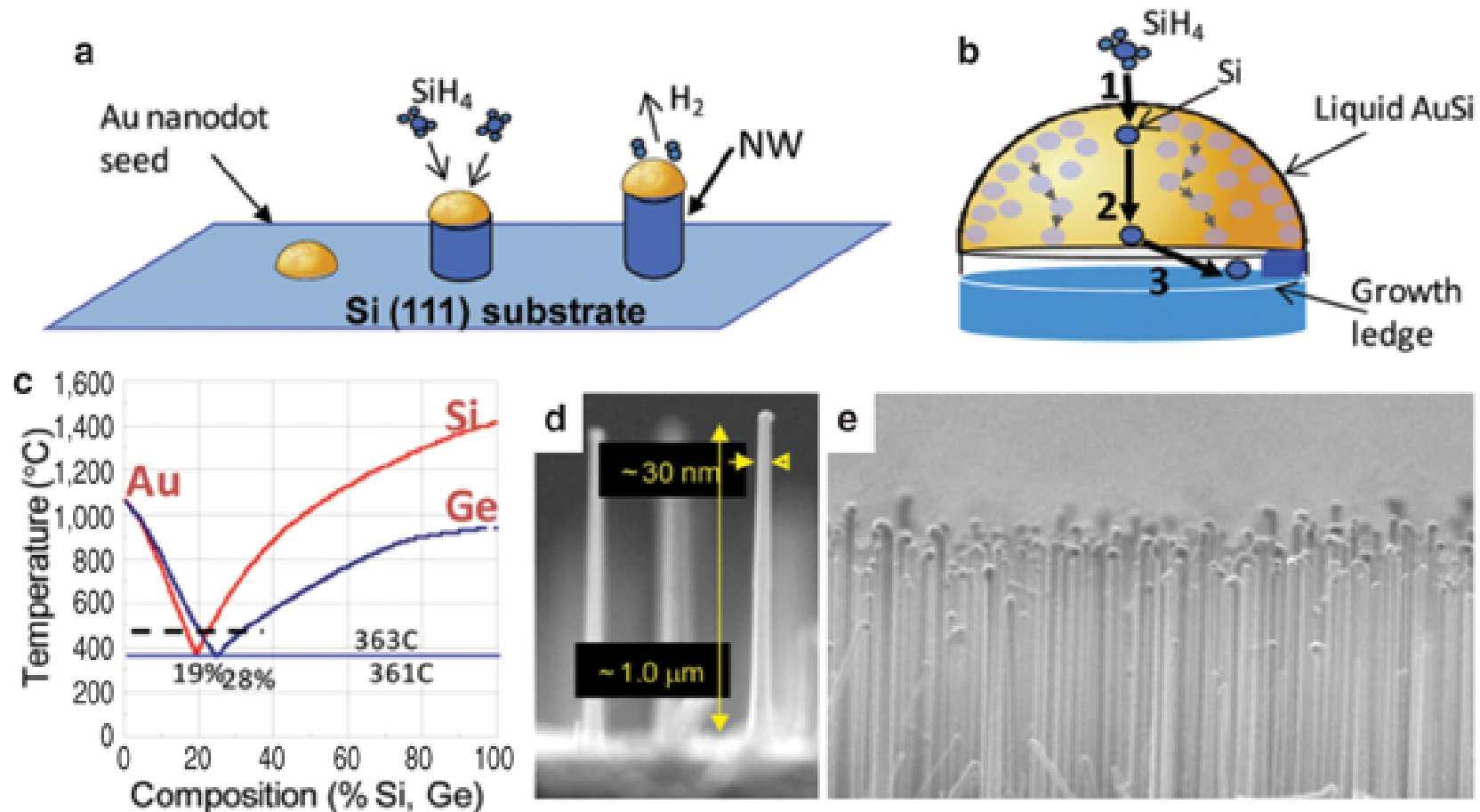
Chemické metody - kapalná fáze (precipitace z roztoků, hydrotermální/solvotermální syntéze, sol-gel metody, ...)

Chemické metody - plynná fáze (CVD, MOCVD, ALD, MBE, ...)

## Příprava nanostruktur pomocí litografie



## Příprava nanodrátů Si, Ge a $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

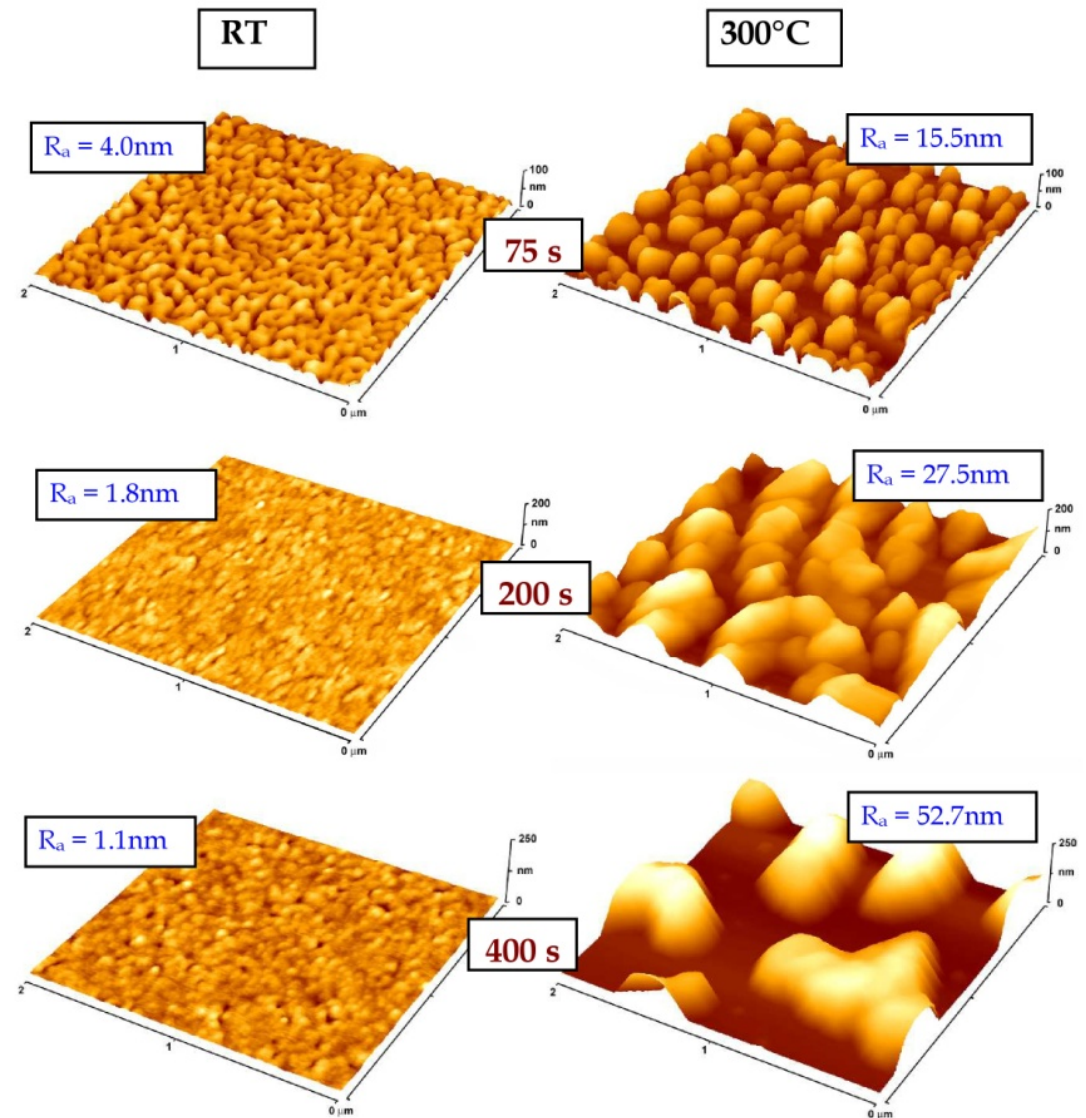
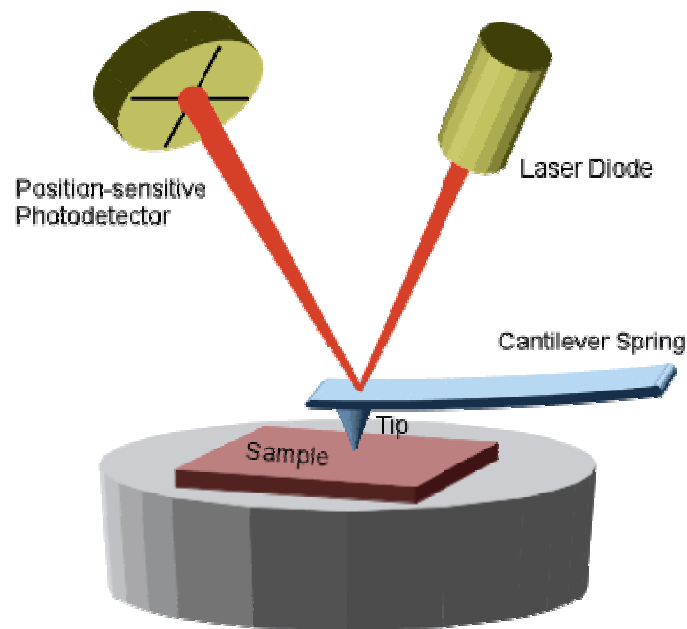


# Jak lze „nano“ zkoumat ...

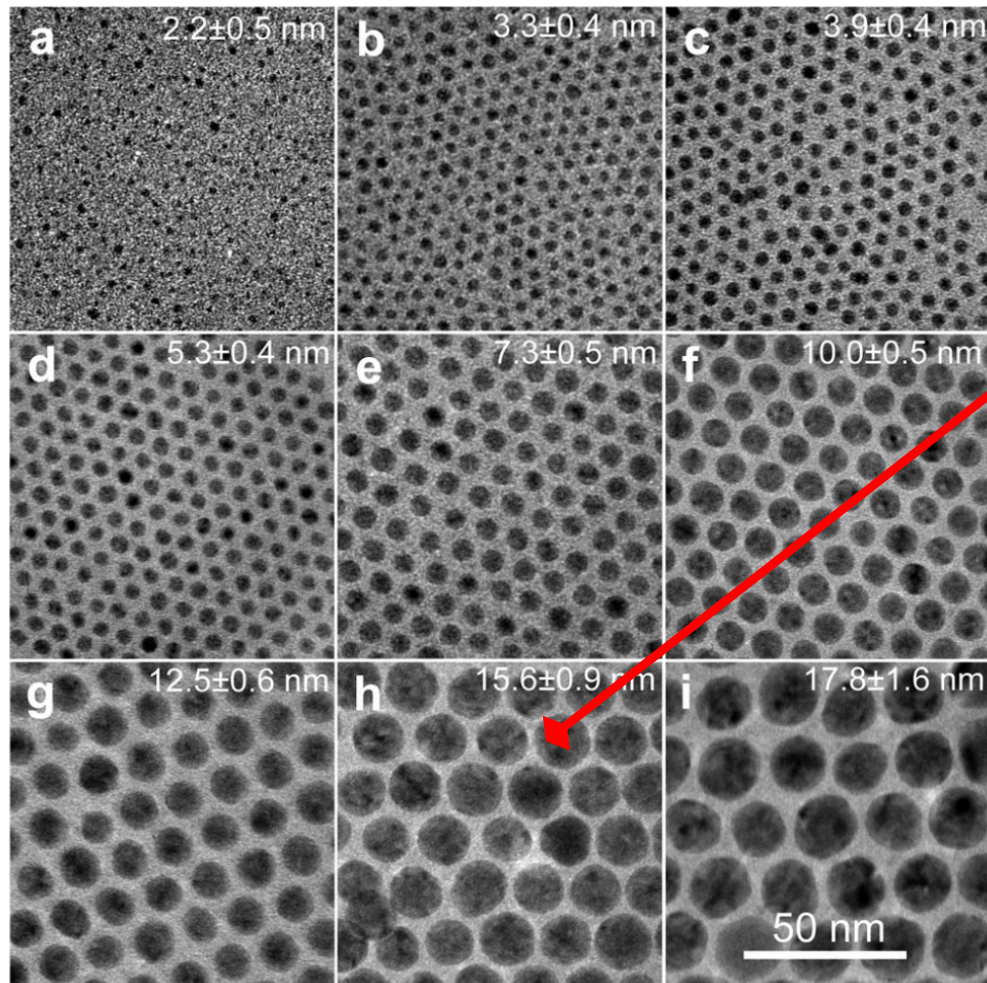
<b>Mikroskopické metody</b>	CLSM - morfologie SEM - topologie/morfologie povrchu EPMA - lokální chemická analýza TEM/HRTEM - tvar a velikost částic
<b>Spektroskopické metody</b>	XRF - chemické složení Fotoelektronová spektroskopie (XPS, AES) - chemické složení povrchu RTG absorpční spektroskopie (XAS, EXAFS, XANES) - lokální atomová a elektronová struktura (CN, NND) FTIR, RS, SERS
<b>Difrakční metody</b>	RTG difrakce (XRD, SAXS) - struktura, velikost nanočástic SAED - lokální strukturní analýza (tání) RHEED - struktura povrchu LEED - struktura a vazebné poměry na povrchu (adsorpce) ND - struktura
<b>Další metody</b>	STM, AFM - topologie/morfologie povrchu DTA/DSC - termofyzikální a termochemické vlastnosti BET - stanovení velikosti povrchu SIMS - chemické složení DLS - velikost částic v suspenzích



## AFM - mikroskopie atomárních sil

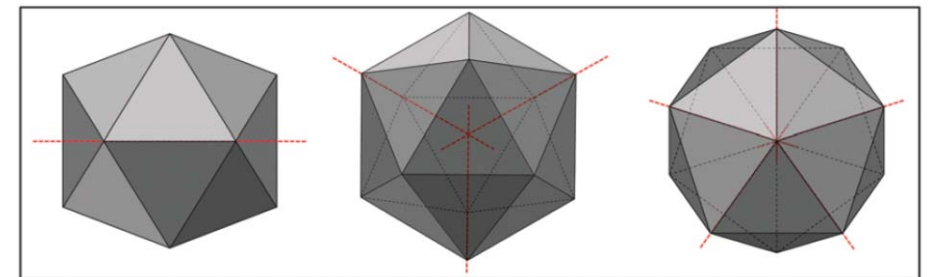
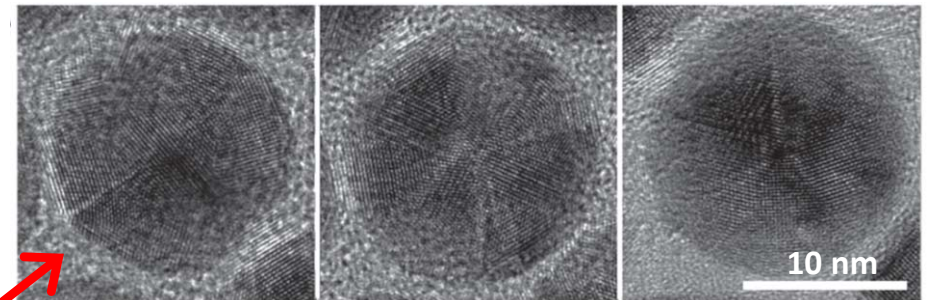


## HRTEM - TEM s vysokým rozlišením



TEM

HRTEM



Chem Soc Rev

RSC Publishing

TUTORIAL REVIEW

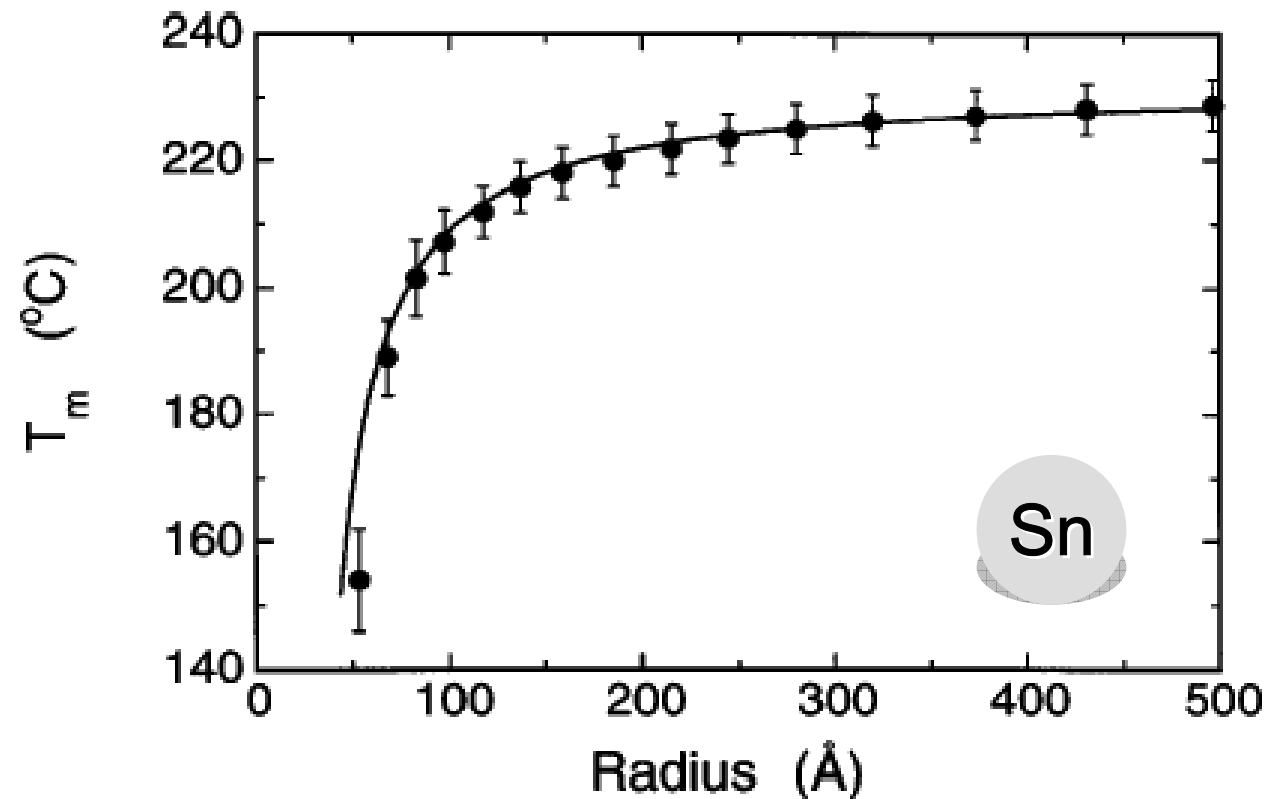
View Article Online  
View Journal | View Issue

Cite this: *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2497

Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering†

Yugang Sun\*

## Teplota tání nanočástic Sn



### Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements

S. L. Lai,<sup>1</sup> J. Y. Guo,<sup>1</sup> V. Petrova,<sup>2</sup> G. Ramanath,<sup>1</sup> and L. H. Allen<sup>1</sup>

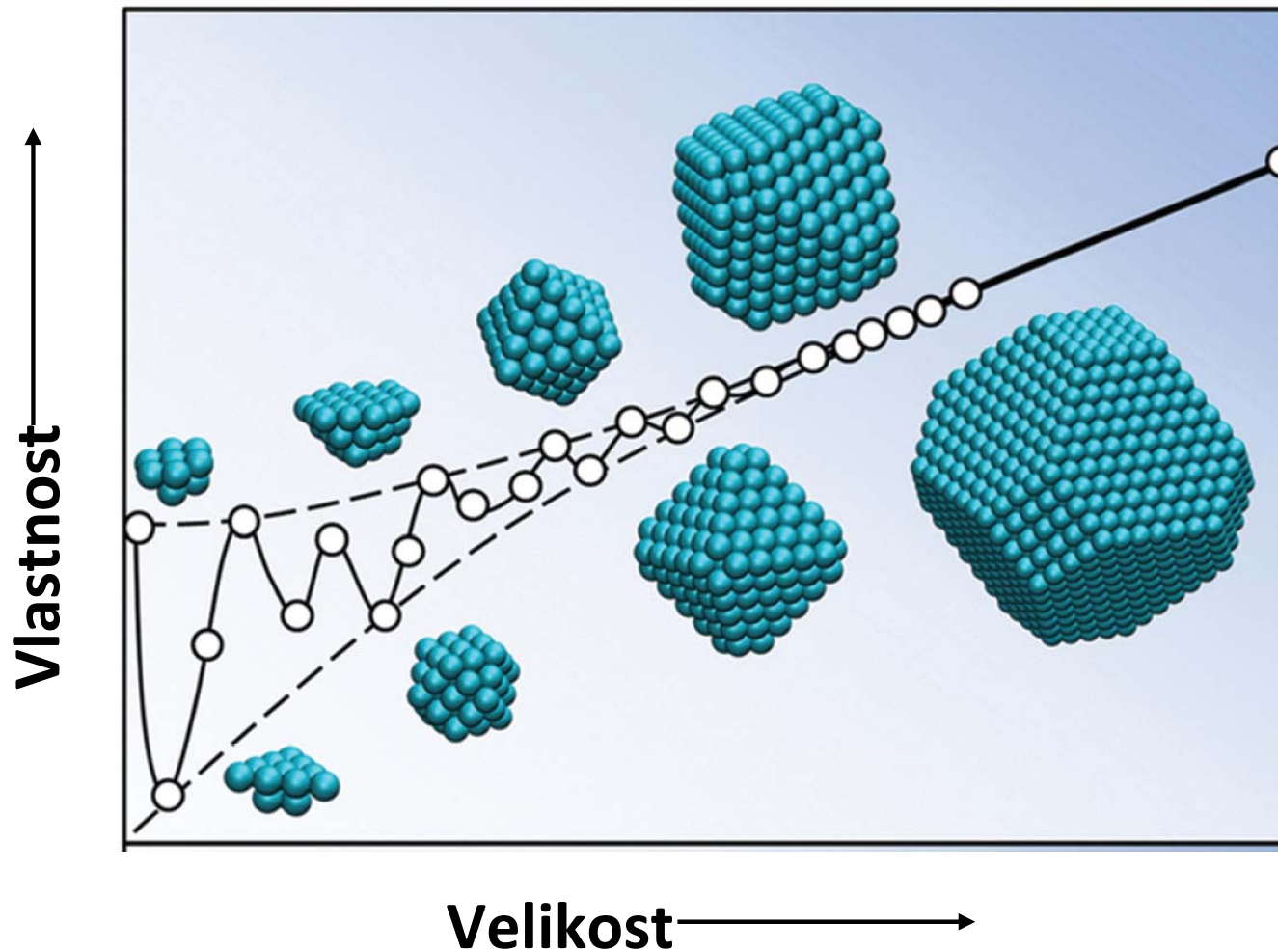
<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801

<sup>2</sup>Center for Microanalysis of Materials, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801

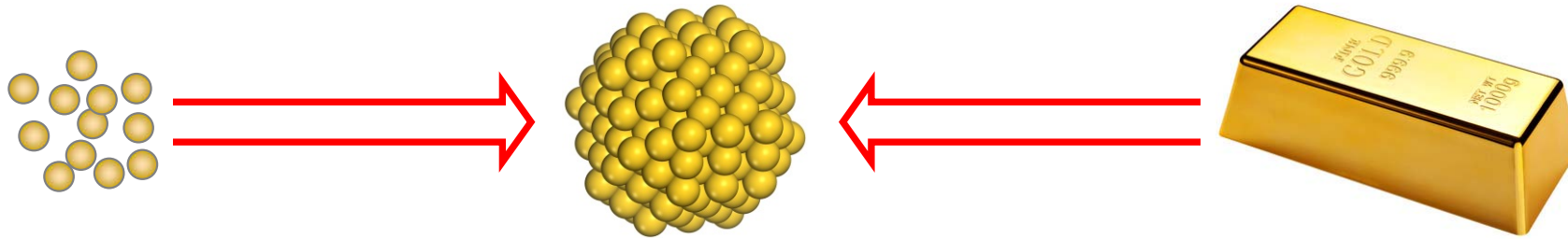
## Na rozměrech a tvaru částic závisí:

- Hustota, koeficient teplotní roztažnosti, koeficient objemové stlačitelnosti
- Kohezní energie, mřížková energie
- Povrchová energie, povrchové napětí
- Teplota vypařování/sublimace, tání, strukturních transformací
- Entalpie vypařování/sublimace, tání, strukturních transformací
- Tenze nasycených par
- Entalpie, Gibbsova energie a rovnovážná konstanta chemických reakcí
- Rozpustnost a vzájemná mísitelnost
- Aktivační energie adsorpce a aktivační energie chemických reakcí
- Katalytická aktivita a selektivita
- Debyeova teplota, molární tepelné kapacity
- Energie vzniku vakancí, aktivační energie difúze
- Tepelná vodivost
- Curiova teplota, Neélova teplota, teplota přechodu do supravodivého stavu
- Šířka zakázaného pásu polovodičů
- ...

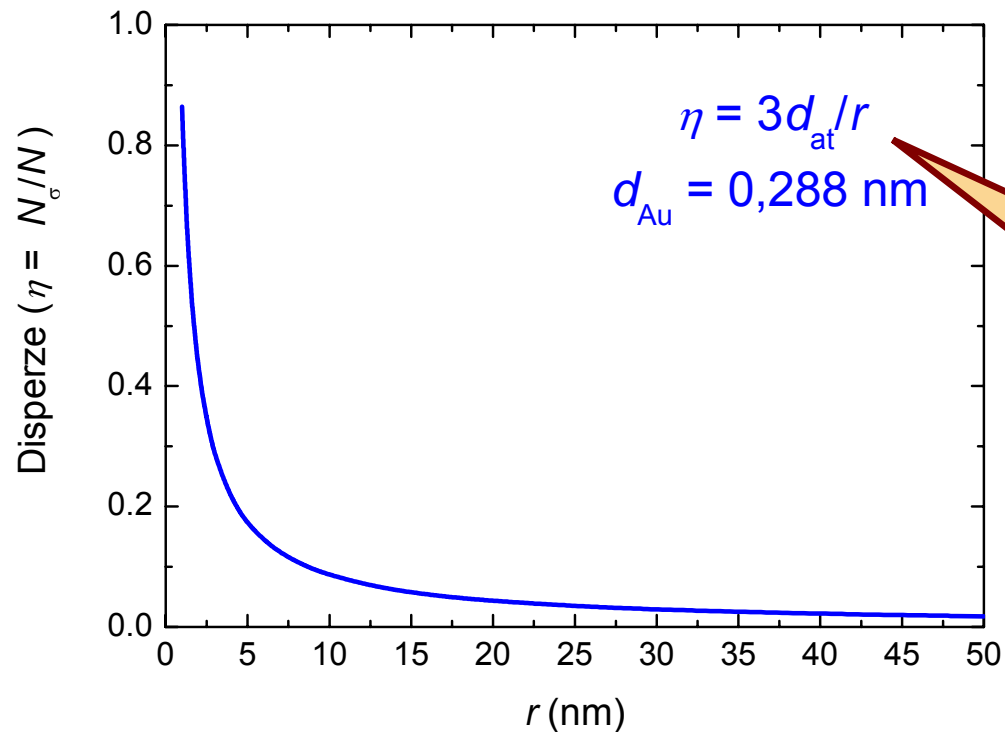
## Obecná závislost vlastnosti na velikosti částic



# Proč je „nano“ jiné ...

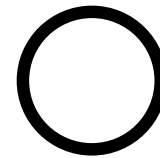
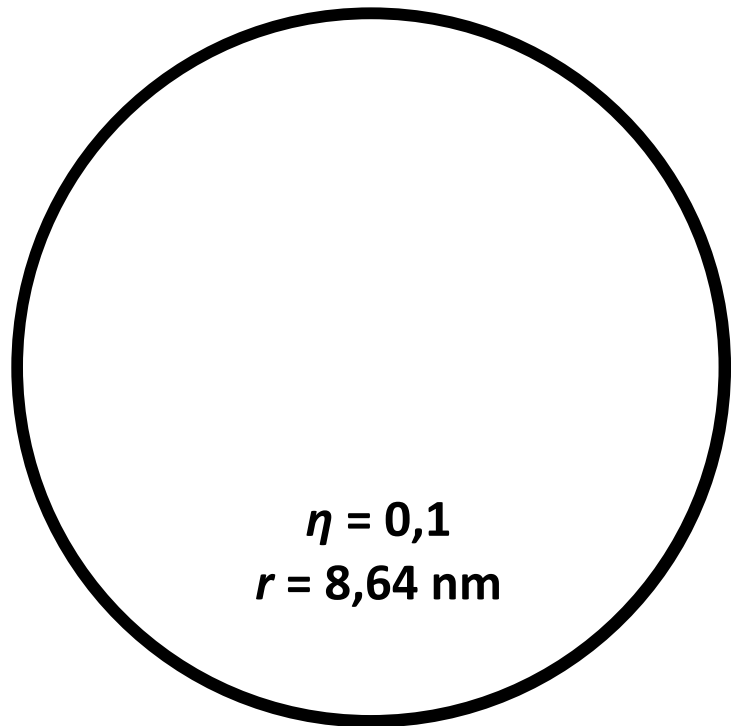


Jednotlivé atomy – Atomové klastry – Nanoobjekty – Makroobjekty (*bulk*)



**Disperze**  
 $\eta = N_{\text{povrch}}/N_{\text{celkem}}$

# Proč je „nano“ jiné ...



$\eta = 0,5$   
 $r = 1,73 \text{ nm}$



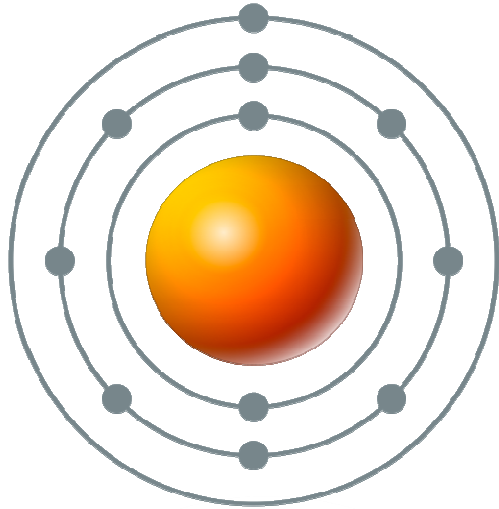
$\eta = 0,9$   
 $r = 0,96 \text{ nm}$

$d_{\text{at}} = 0,288 \text{ nm}$

**Vážený průměr vlastností povrchových a nepovrchových atomů**

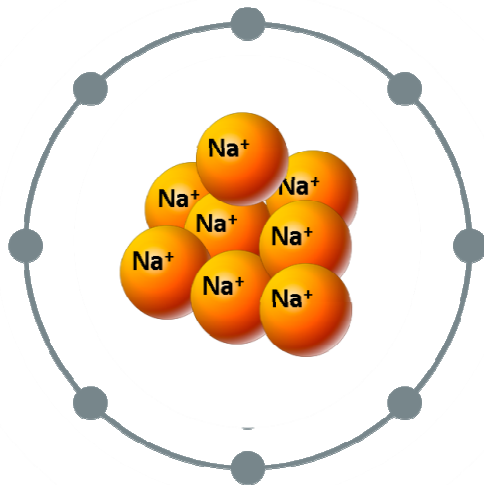
0 %	90 % 10 %	70 % 30 %	50 % 50 %	70 % 30 %	90 % 10 %	0 %
-----	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	-----

## Nanočástice $\approx$ velká molekula



Atom Na ( $Z = 11$ )

el. konfigurace  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$



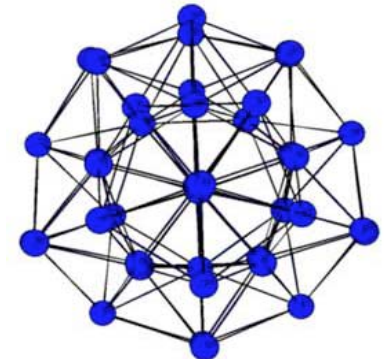
Nanočástice Na ( $N_{\text{at}} = 8$ )

*Jellium* model ( $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, \dots$ )

el. konfigurace  $1s^2, 1p^6$

„*Magic numbers*“

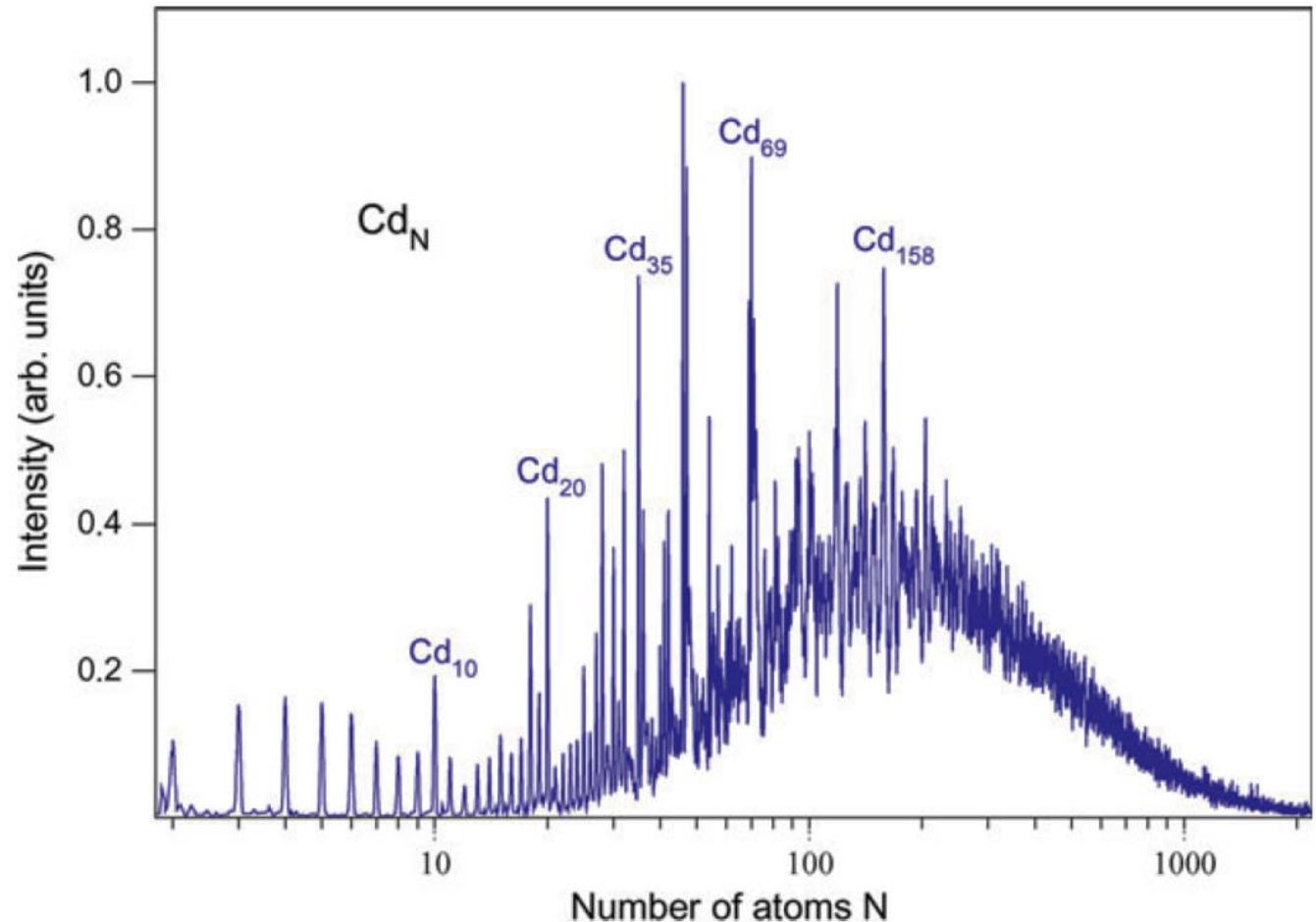
$N_{\text{at}} = N_{\text{el}} = 2, 8, 18, 20, 34, \underline{40}, 58, 68, 70, 92,$   
 $106, 112, 138, 156, \dots$





## Magic numbers

Stabilita atomových  
klastrů  $\text{Cd}_N$  v závislosti  
na počtu atomu Cd



# PCCP

Physical Chemistry Chemical Physics

www.rsc.org/pccp

Formation and properties of metal clusters isolated in helium droplets

Josef Tiggesbäumker<sup>a</sup> and Frank Stienkemeier<sup>b</sup>

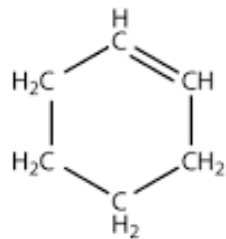
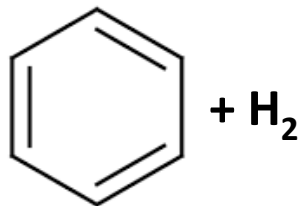
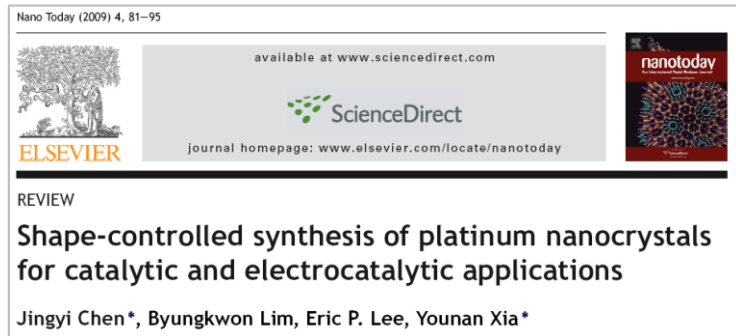
An international journal

Volume 9 | Number 34 | 14 September 2007 | Pages 4725–4832

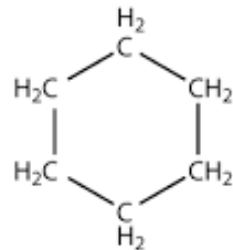
$$N_{\text{el}} = \dots, 20, 34, 40, 58, 68, 70, 92, 106, 112, 138, 156, \dots$$

$$N_{\text{at}} = \frac{1}{2}N_{\text{el}} = \dots, \underline{10}, 17, \underline{20}, 26, 34, \underline{35}, 46, 53, 56, \underline{69}, \dots$$

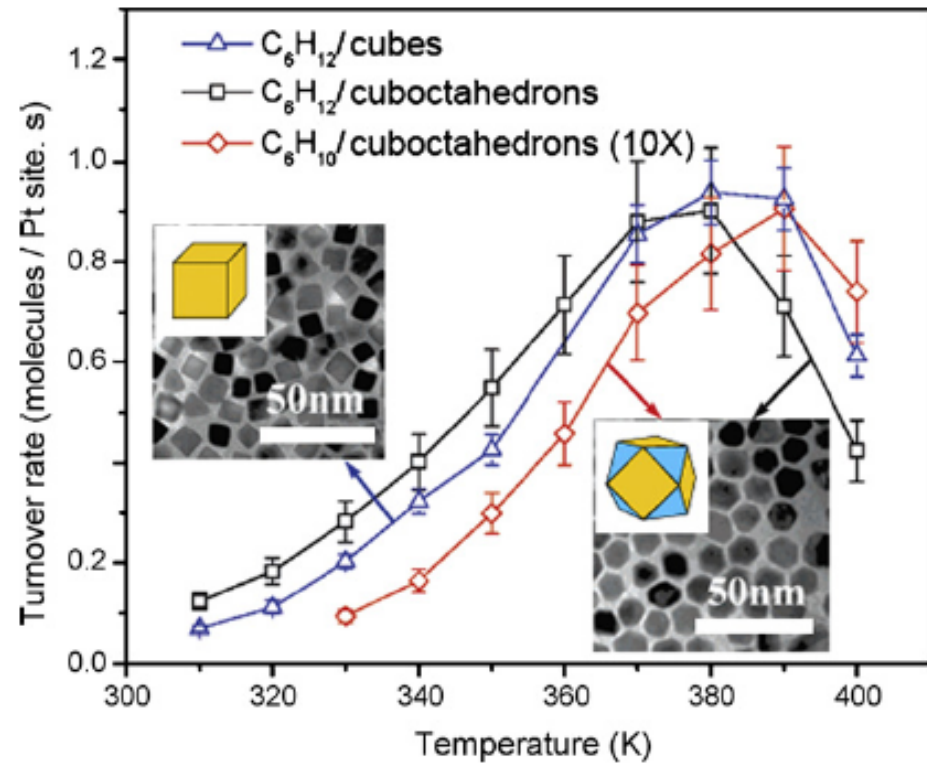
## Nanokatalýza



$C_6H_{10}$   
cyklohexen



$C_6H_{12}$   
cyklohexan



**Figure 10** Turnover rates of cyclohexane ( $C_6H_{12}$ ) and cyclohexene ( $C_6H_{10}$ ) formation for benzene hydrogenation on Pt cubes enclosed by  $\{100\}$  facets and cuboctahedrons enclosed by both  $\{100\}$  and  $\{111\}$  facets (modified with permission from [24], copyright 2007 American Chemical Society). Note that only  $C_6H_{12}$  was formed on the Pt(100), while both  $C_6H_{12}$  and  $C_6H_{10}$  were produced on the Pt(111). The nanocrystals not only retain the catalytic selectivity for the hydrogenation of benzene, but increase the reactivity by three times compared to that of bulk single crystals.

# K čemu je „nano“ dobré ...

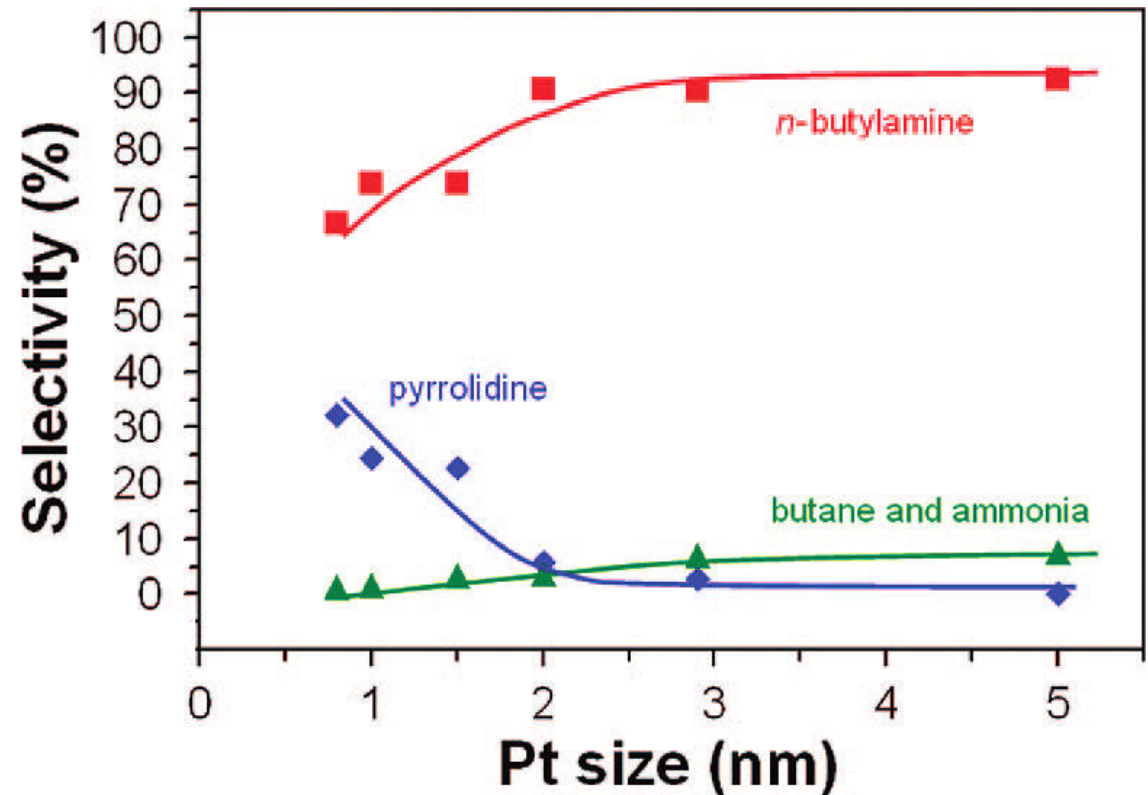
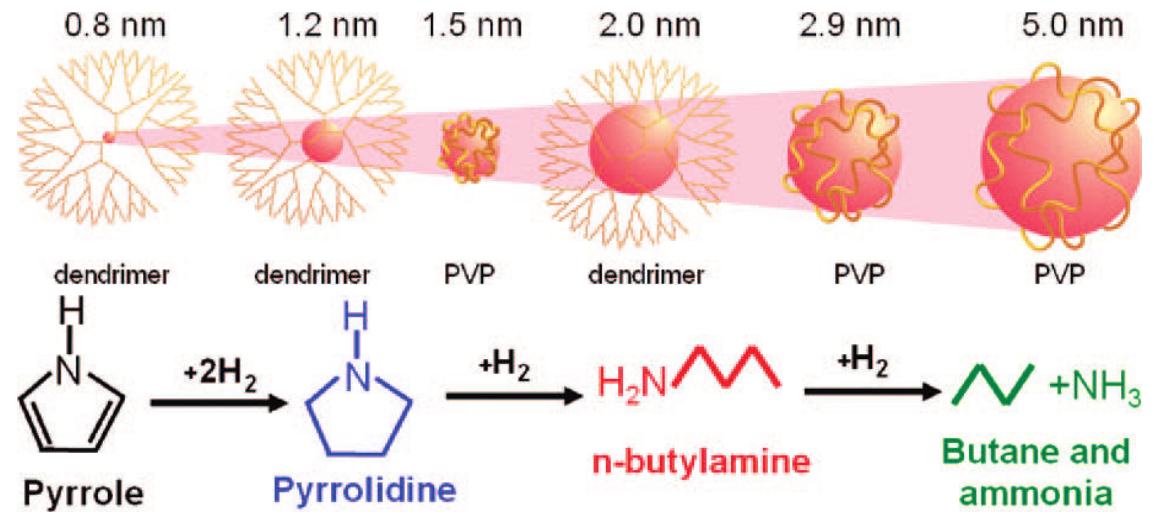
## Nanokatalýza

J|A|C|S  
COMMUNICATIONS

Published on Web 10/04/2008

Structure Sensitivity of Carbon–Nitrogen Ring Opening: Impact of Platinum Particle Size from below 1 to 5 nm upon Pyrrole Hydrogenation Product Selectivity over Monodisperse Platinum Nanoparticles Loaded onto Mesoporous Silica

John N. Kuhn, Wenyu Huang, Chia-Kuang Tsung, Yawen Zhang,<sup>†</sup> and Gabor A. Somorjai\*



## Nanomedicína

### Oblasti využití

Zobrazování (MRI, XRCT, fluorescenční značky)

Léčiva (kontrolované uvolňování, cílený transport)

Terapie (magnetická hypertermie)

Antibakteriální a dezinfekční účinky

### Jaké nanočástice

Kovy - Ag, Au, Pt-Fe, Co-Fe,

Další prvky - Si, nanostrukturovaný uhlík (fullereny, CNT, nanodiamanty)

Oxidy -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$

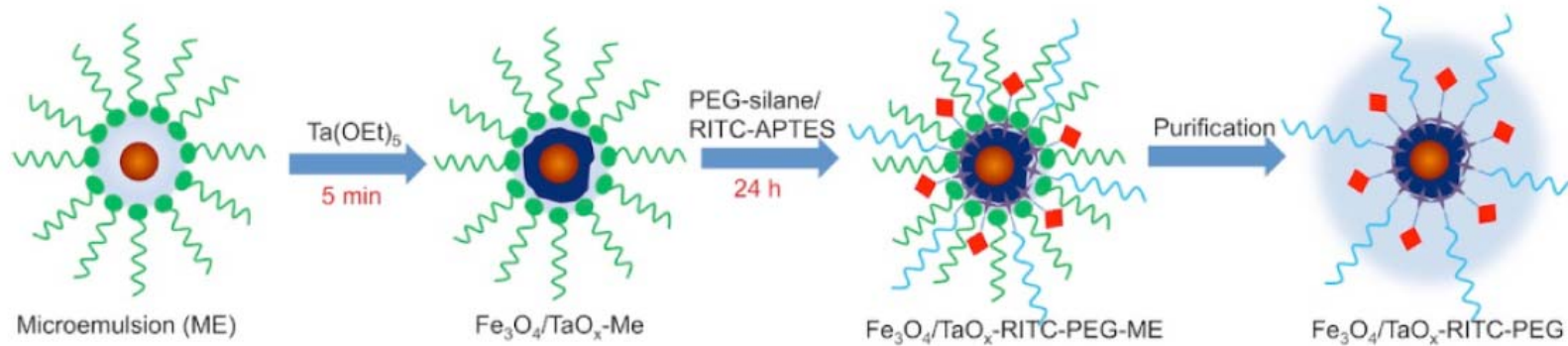
Další anorg. sloučeniny - sloučeniny typu  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ,  $\text{B}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

Organické látky - liposomy,

Polymery – PEG (poly-ethylenglykol, PDLA (poly-D-mléčná kyselina),

PLL (poly-L-lysin),

## Diagnostika – MRI, XRCT

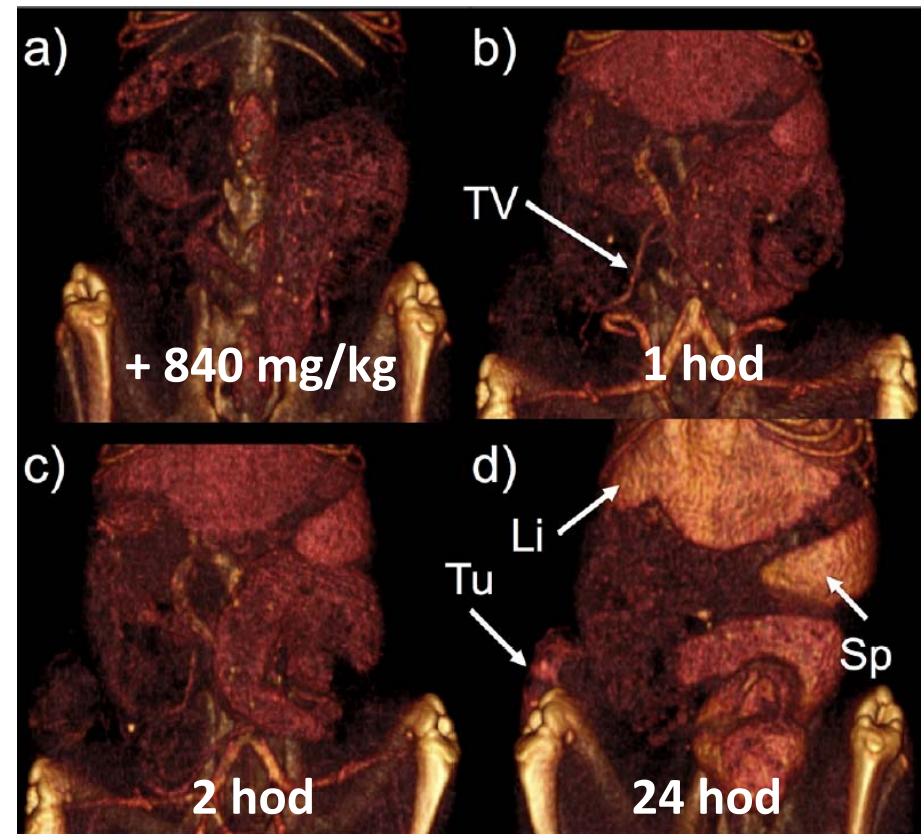


Funkcionalizované nanočástice

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TaO}_x$

RITC = izothiokyanat rhodaminu

PEG = polyethylenglykol



J|A|C|S  
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Communication  
pubs.acs.org/JACS

Multifunctional  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TaO}_x$  Core/Shell Nanoparticles for Simultaneous Magnetic Resonance Imaging and X-ray Computed Tomography

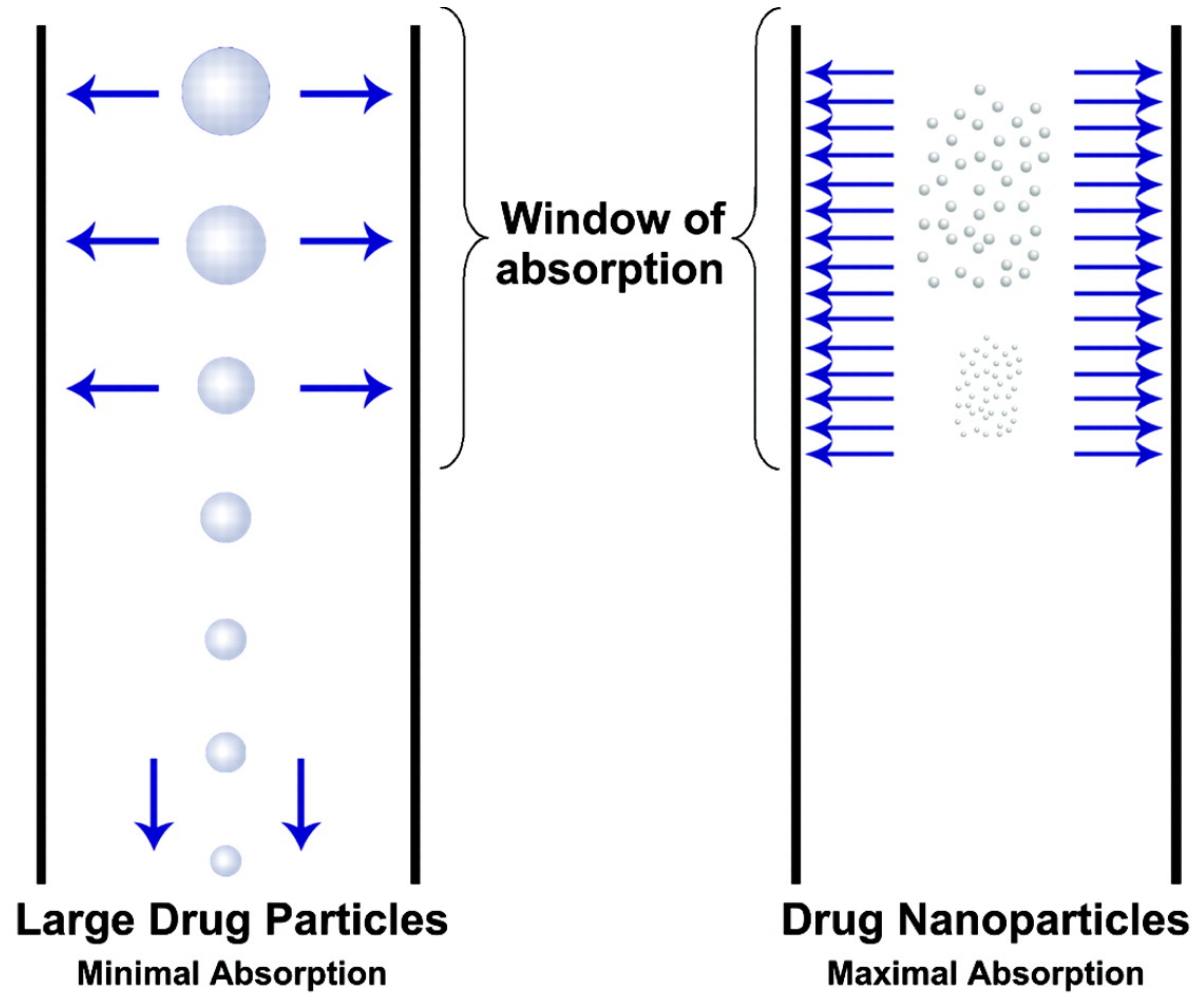
Nohyun Lee,<sup>†,||</sup> Hye Rim Cho,<sup>‡,||</sup> Myoung Hwan Oh,<sup>†,||</sup> Soo Hong Lee,<sup>†</sup> Kangmin Kim,<sup>†</sup> Byung Hyo Kim,<sup>†</sup> Kwangsoo Shin,<sup>†</sup> Tae-Young Ahn,<sup>§</sup> Jin Woo Choi,<sup>‡</sup> Young-Woon Kim,<sup>§</sup> Seung Hong Choi,<sup>\*,‡</sup> and Taeghwan Hyeon<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>World Class University Program of Chemical Convergence for Energy & Environment, Institute of Chemical Processes, and School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

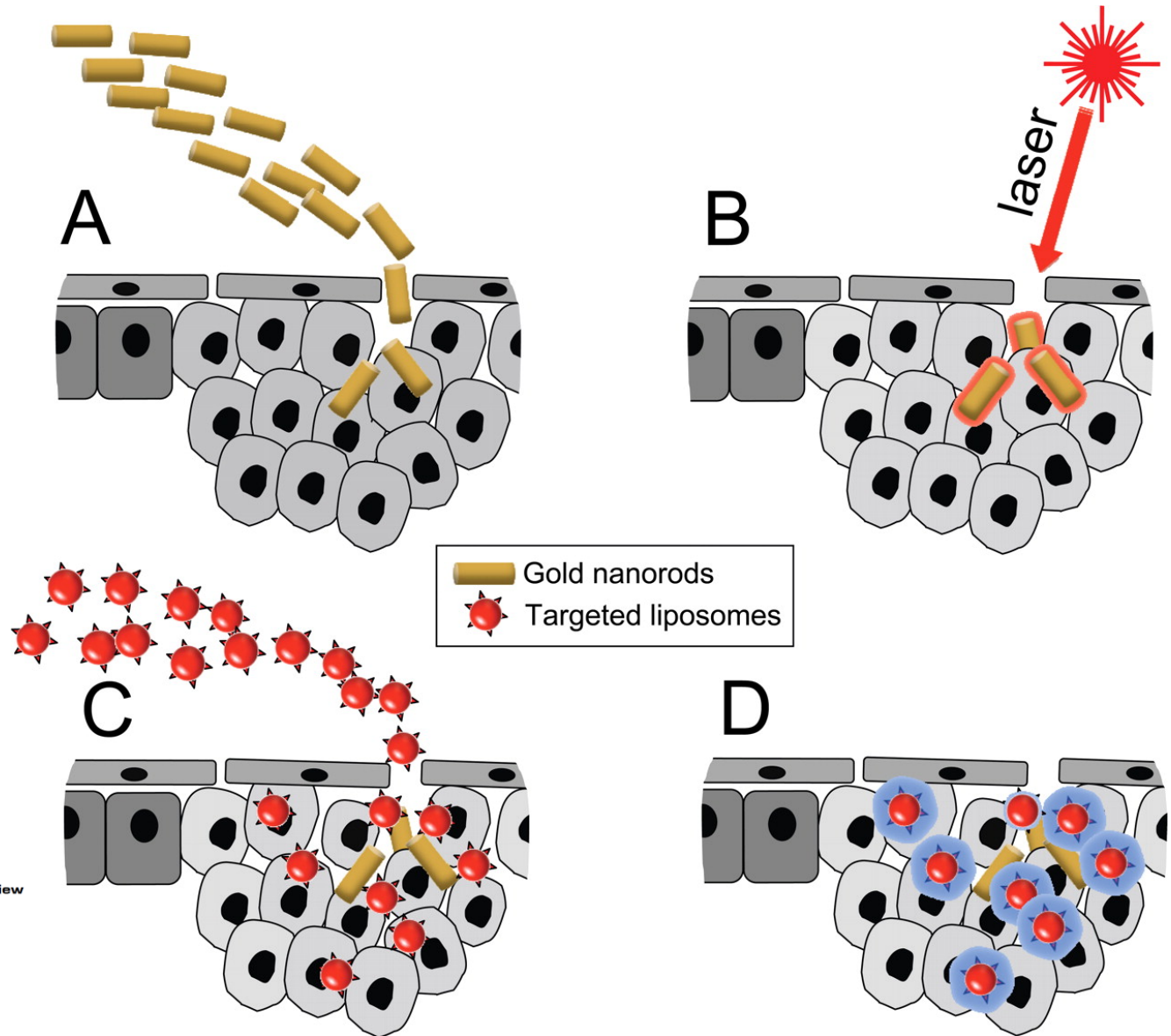
<sup>‡</sup>Diagnostic Radiology, Seoul National University Hospital, and the Institute of Radiation Medicine, Medical Research Center, Seoul National University, 28 Yeongon-dong, Jongno-gu, Seoul 110-744, Korea

<sup>§</sup>School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

## Zlepšení biodostupnosti



## Cílený transport léčiv



Published March 15, 2010

JCB: Review

### Targeting of drugs and nanoparticles to tumors

Erkki Ruoslahti,<sup>1,2</sup> Sangeeta N. Bhatia,<sup>3,4,5,6,7</sup> and Michael J. Sailor<sup>8,9,10</sup>

<sup>1</sup>Vascular Mapping Center, SanfordBurnham Medical Research Institute, University of California, Santa Barbara, Santa Barbara, CA 93106

<sup>2</sup>Cancer Research Center, SanfordBurnham Medical Research Institute, La Jolla, CA 92037

<sup>3</sup>Department of Health Sciences and Technology, <sup>4</sup>Department of Electrical Engineering and Computer Science, and <sup>7</sup>The Koch Institute, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139

<sup>6</sup>Howard Hughes Medical Institute and <sup>8</sup>Division of Medicine, Brigham and Women's Hospital, Boston, MA 02115

<sup>9</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, <sup>10</sup>Department of Bioengineering, and <sup>10</sup>Materials Science and Engineering Program, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093

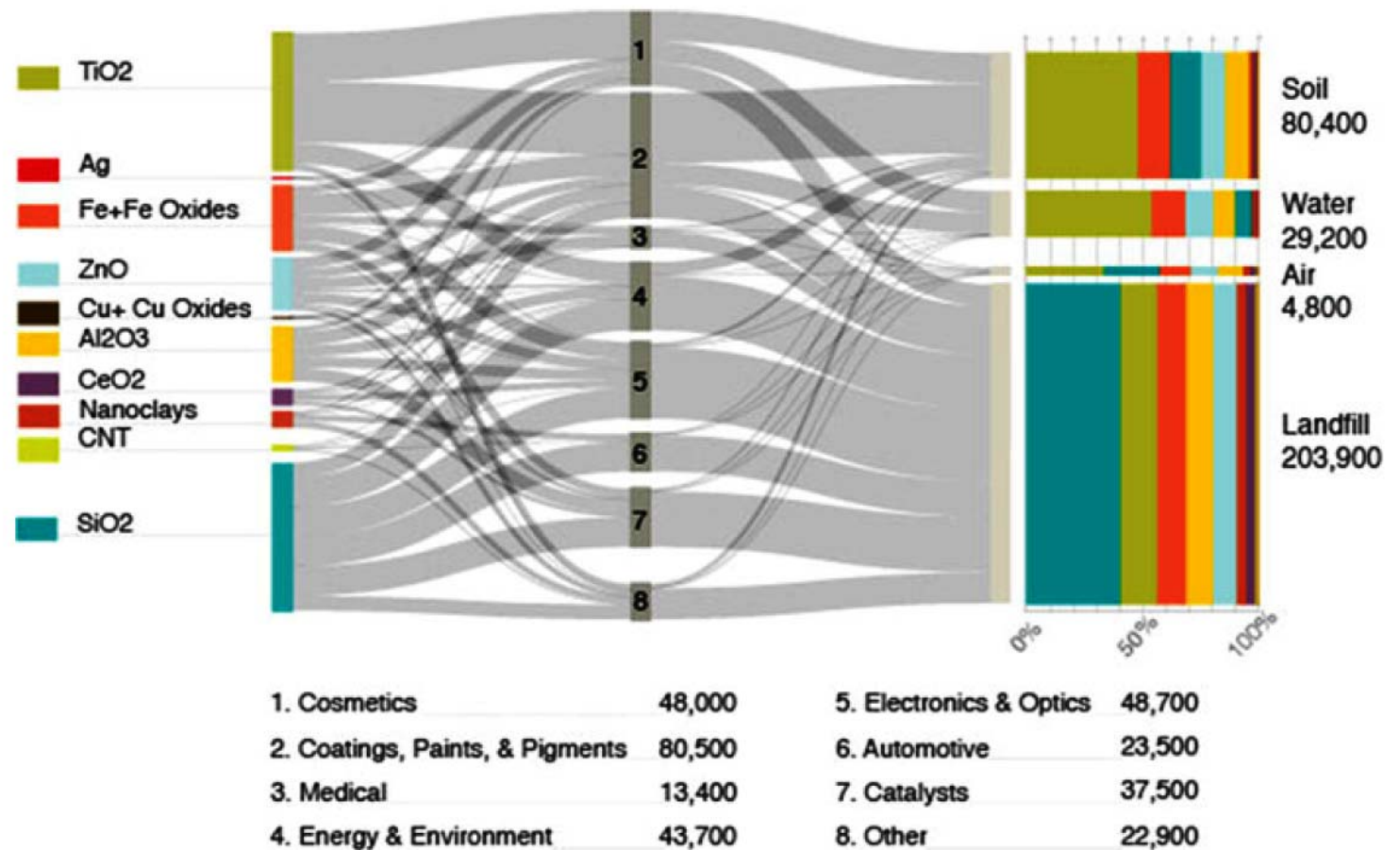
## Toxicita nanočástic (nanomateriálů)

Stále vzrůstající produkce „nano“ a jejich nové aplikace vedou k zvýšené emisi a kontaminaci životního prostředí (vzduch, voda, půda).

- Výzkum v oblasti nano-toxicity (nano-bezpečnosti) dlouhou dobu zaostával za vývojem nových nanomateriálů a nanotechnologií. První studie o  $\text{TiO}_2$  na počátku 90-tých let (G. Oberdörste, J. Ferin).
- Vzniká specifická legislativa, vyvíjí se jednotná metodika testování. EU-Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR): *Risk Assessment of Products of Nanotechnologies* (2009).
- Testy *in-vitro* a *in-vivo*, zjištěné akutní toxické účinky (cytotoxicita, zvýšená produkce volných radikálů a ROS, ...).
- U pokusných zvířat poškozeny vnitřní orgány (plíce, játra, ledviny, slezina).



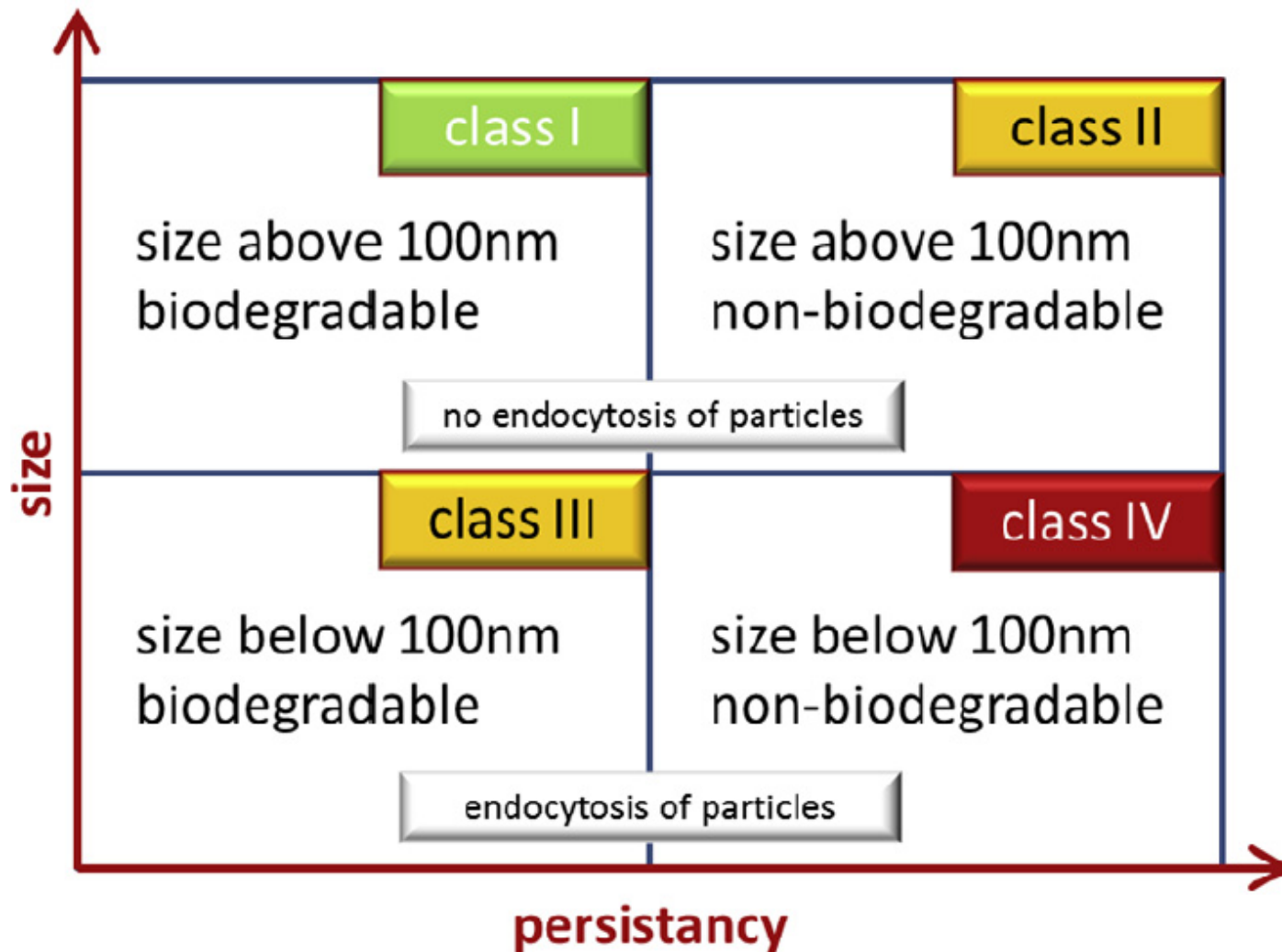
## Koloběh „nano“ v přírodě



# „Nano“ (ne)bezpečnost ...

*suggestion of a*

## Nanotoxicological classification system (NCS)



European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 84 (2013) 445–448



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ejpb](http://www.elsevier.com/locate/ejpb)

Short review (expert opinion)

Nanotoxicological classification system (NCS) – A guide for the risk-benefit assessment of nanoparticulate drug delivery systems

Cornelia M. Keck<sup>a,b,\*</sup>, Rainer H. Müller<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Pharmaceutics, Biopharmaceutics & NanoCosmetics, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany

<sup>b</sup>University of Applied Sciences Kaiserslautern, Applied Pharmacy, Pirmasens, Germany

Advanced Review

## Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment

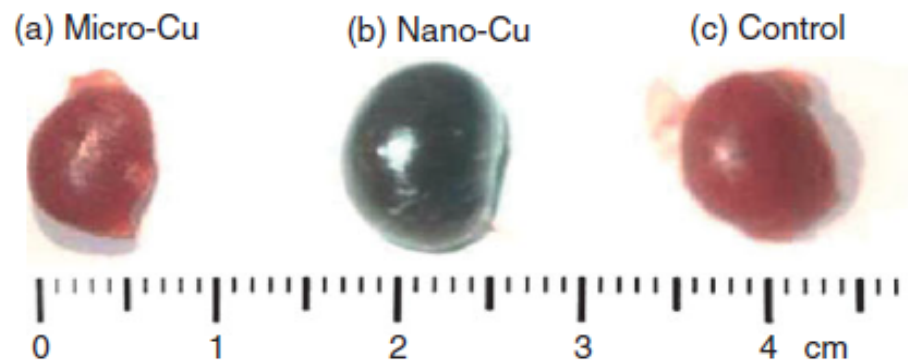
Amanda M. Schrand,<sup>1</sup> Mohammad F. Rahman,<sup>2</sup> Saber M. Hussain,<sup>1</sup> John J. Schlager,<sup>1</sup> David A. Smith<sup>1</sup> and Ali F. Syed<sup>2\*</sup>



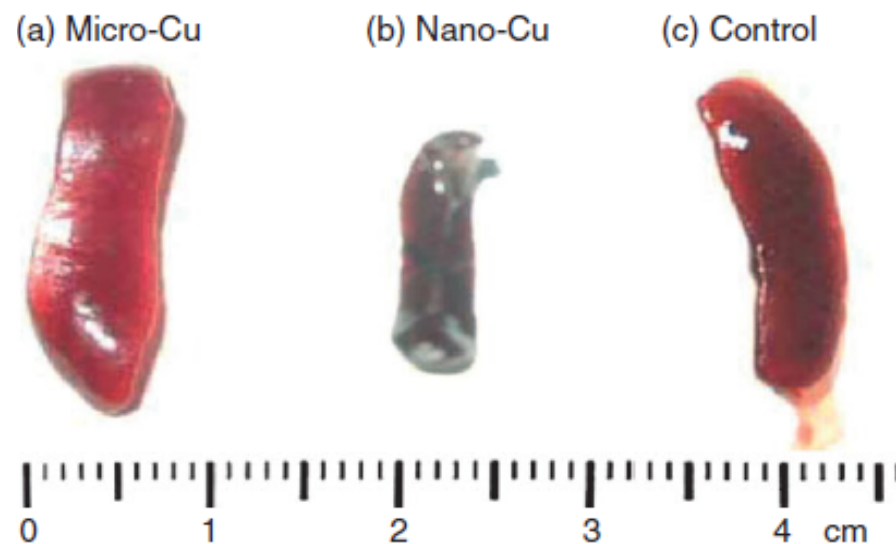
**LD<sub>50</sub>**

413 mg/kg (nano) – jako Cu<sup>2+</sup>  
>5000 mg/kg (mikro)

(A)

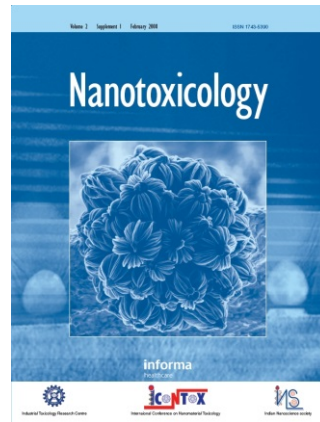
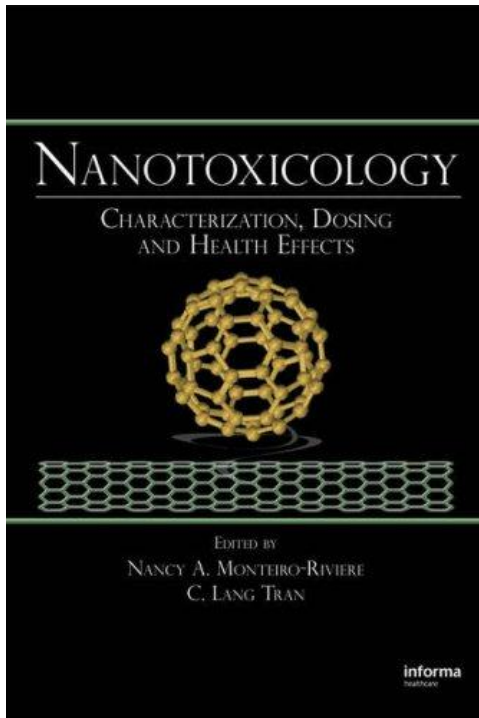


(B)



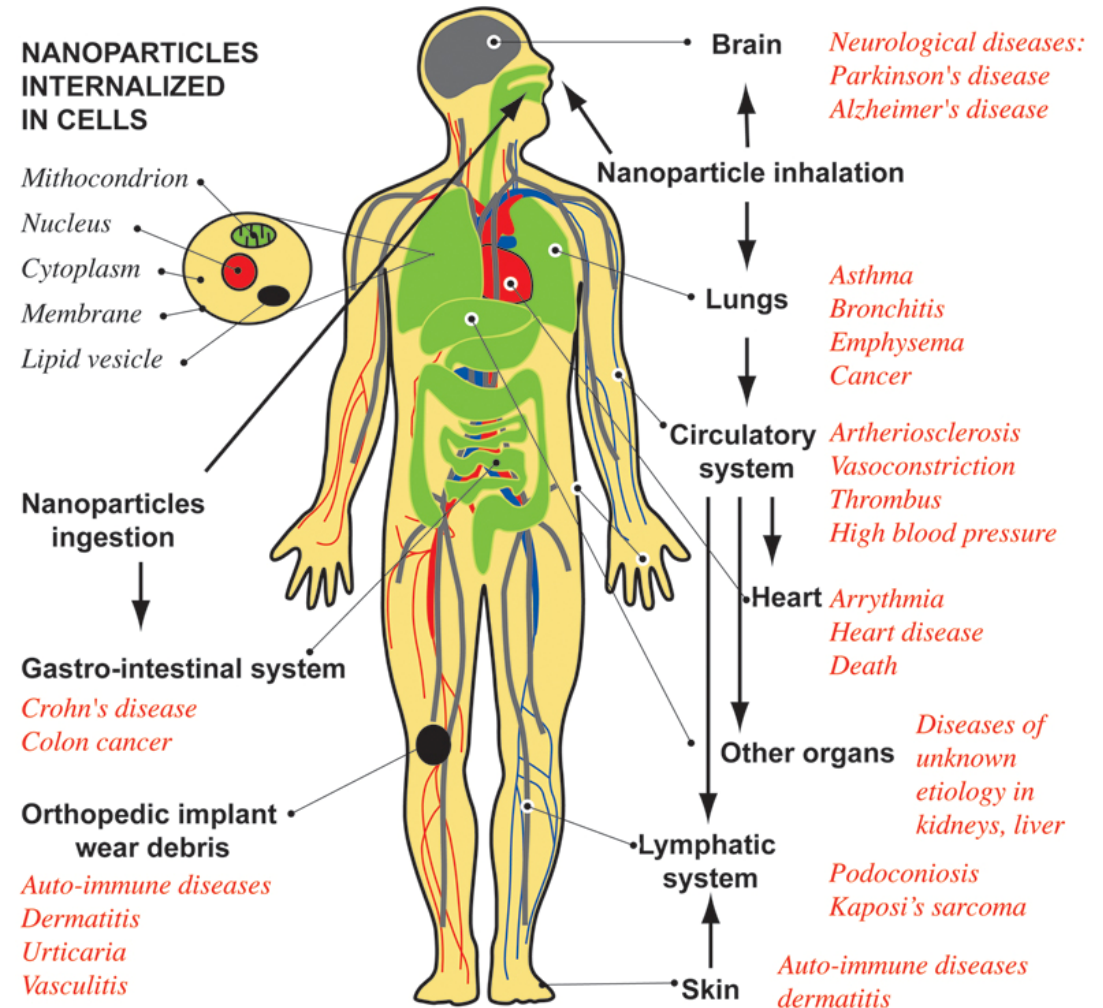
**FIGURE 4 |** (A) The appearance of mouse kidneys in various treatment groups: (a) micro-Cu (1077 mg/kg), (b) nano-Cu (1080 mg/kg) and (c) the control. (B) The appearance of mouse spleens in various treatment groups: (a) micro-Cu (1077 mg/kg), (b) nano-Cu (1080 mg/kg) and (c) the control (Reprinted with permission from Ref 135. Copyright 2006 IOP Publishing).

# „Nano“ (ne)bezpečnost ...



## DISEASES ASSOCIATED TO NANOPARTICLE EXPOSURE

C. Buzea, I. Pacheco, & K. Robbie, *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity*, *Biointerphases* 2 (2007) MR17-MR71

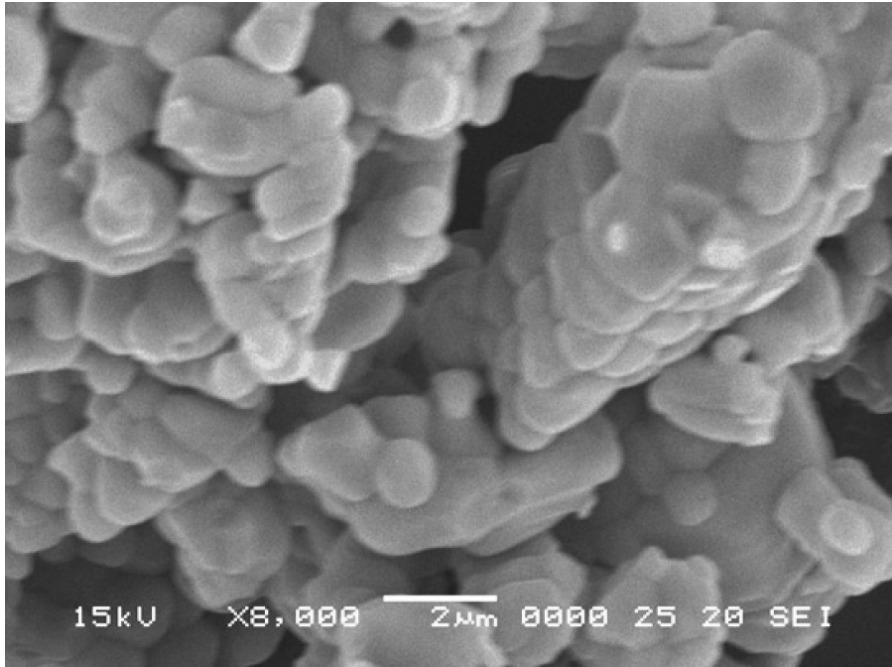


**Cytotoxicita**  
toxický účinek na buňky

**Oxidační stress**  
zvýšená tvorba radikálů  
obsahujících kyslík (ROS)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotoxicology>

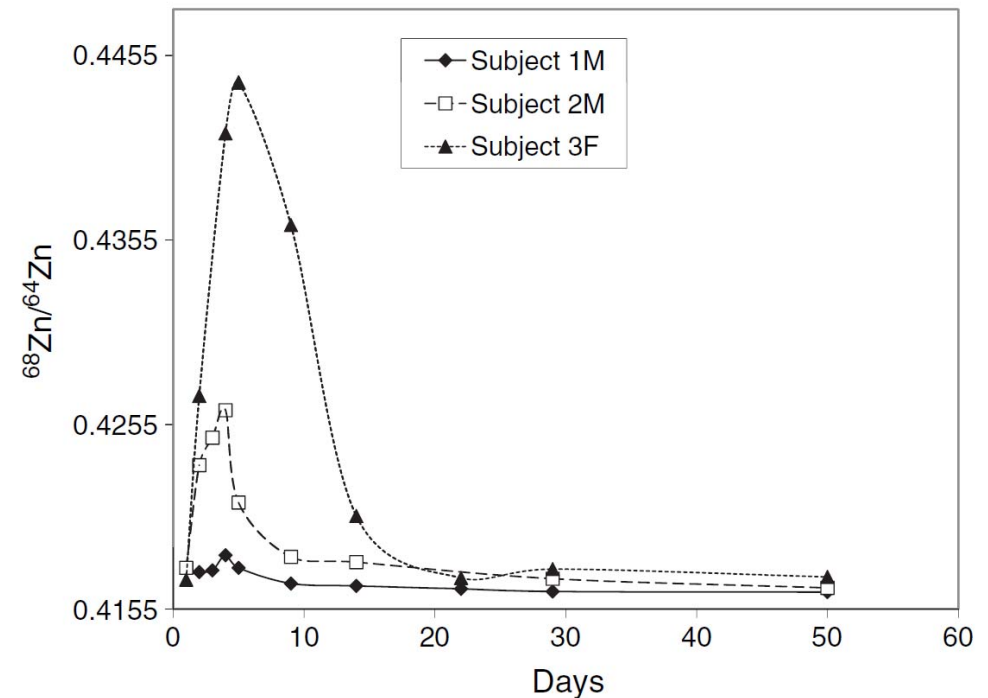
## ZnO v krémech na opalování



**NP-ZnO (1 µm)**  
 **$^{68}\text{Zn}$  18,8 % → 52 %**  
**18 hm.% ZnO v krému**



**5 dní (ráno a v poledne) 2-3 g krému**  
**zjišťován poměr  $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  v krvi a moči**



Science of the Total Environment 420 (2012) 313–318

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)



Comparison of dermal absorption of zinc from different sunscreen formulations and differing UV exposure based on stable isotope tracing

Brian Culson<sup>a,b,\*</sup>, Herbert Wong<sup>a</sup>, Michael Korsch<sup>b</sup>, Laura Gomez<sup>a</sup>, Philip Casey<sup>c</sup>, Maxine McCall<sup>d</sup>, Malcolm McCulloch<sup>e</sup>, Julie Trotter<sup>e</sup>, Jenny Stauber<sup>f</sup>, Gavin Greenoak<sup>g</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of the Environment, Macquarie University, North Ryde NSW 2109, Australia

<sup>b</sup> CSIRO Earth Science and Resource Engineering, North Ryde NSW 2113, Australia

<sup>c</sup> CSIRO Materials Science and Engineering, Clayton VIC 3168, Australia

<sup>d</sup> CSIRO Food and Nutritional Sciences, North Ryde NSW 2113, Australia

<sup>e</sup> Research School of Earth Science, Australian National University, Canberra ACT 2601, Australia

<sup>f</sup> CSIRO Land and Water, Townsville, Queensland, Australia

<sup>g</sup> Australian Physiological Testing Facility, Sydney University, NSW 2006, Australia

# Děkují za pozornost

**Ústav inženýrství pevných látek  
VŠCHT Praha**

<http://old.vscht.cz/ipl/materialy.html>