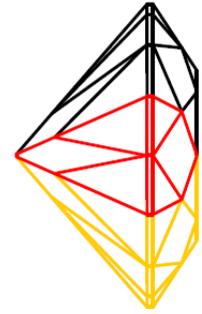


nano



G  
E  
M

**AP1**

# **Produktion & Charakterisierung der nanoGEM Materialien**

**Matthias Voetz, Bayer TS**  
**Wendel Wohlleben, BASF**

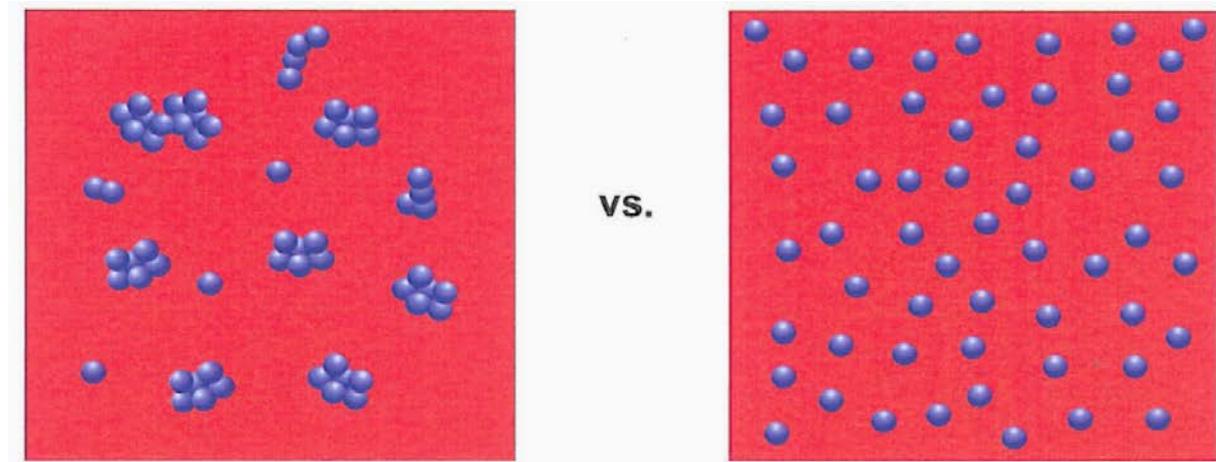


Bayer Technology Services

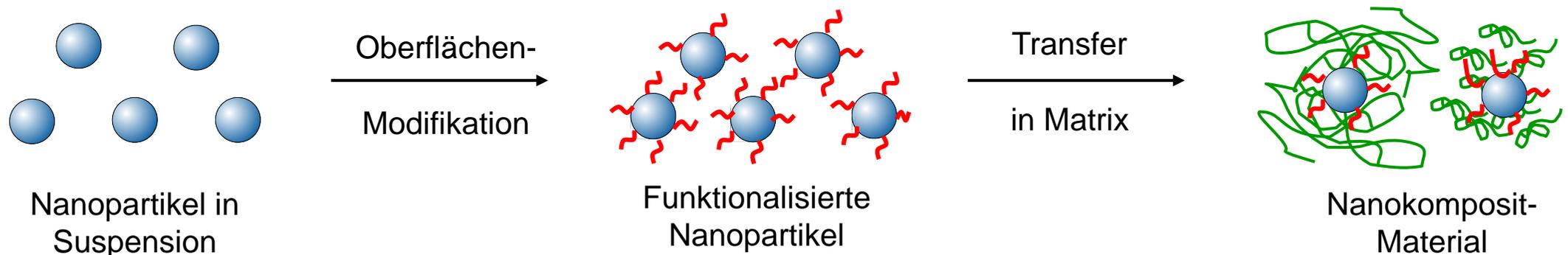


# Wertschöpfung durch Funktionalisierung

Die Leistungsfähigkeit von Materialien wird durch die Einarbeitung von Nanopartikeln nur dann verbessert, wenn Agglomerate vermieden werden.

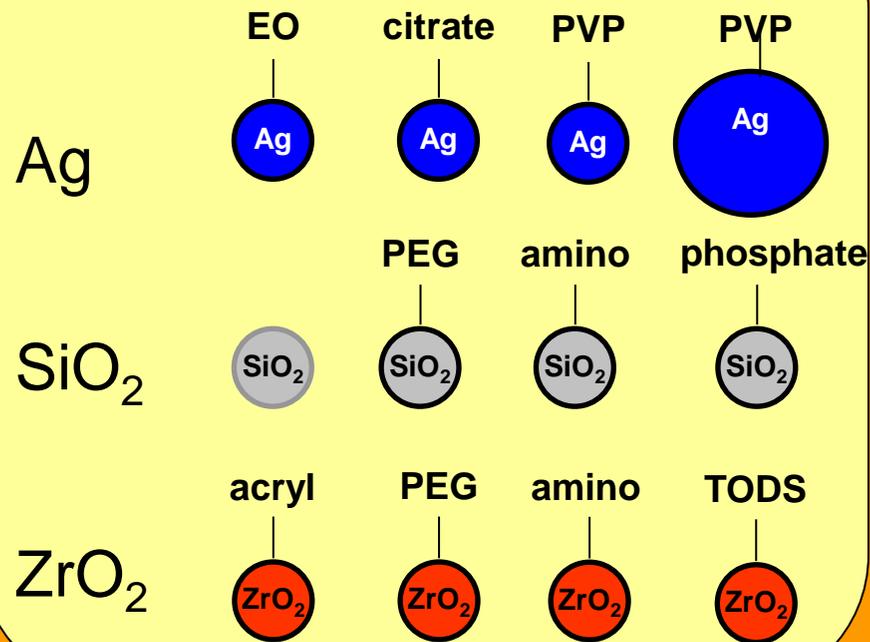


Kompatibilität zwischen Nanopartikel-Oberfläche und kontinuierlichem Medium (Suspension, Polymer, ...) gewährleistet Dispergierung und Stabilität. → **Funktionalisierung**



# Systematische Matrix von Materialien

## AP1.1 Synthese



TiO<sub>2</sub> ZnO BaSO<sub>4</sub> AlOOH

AP1.2 Fluo-SiO<sub>2</sub> Lumi-TiO<sub>2</sub>

AP1.3 Charakterisierung

12 Nanomaterialien (nanoGEM)  
+ 3 Komposite

+ 4 Referenzmaterialien (OECD,  
NanoCare)

+ 2 lumineszente Nanomaterialien  
(nanoGEM)

Alle sterilisiert (WWU) vor Versand

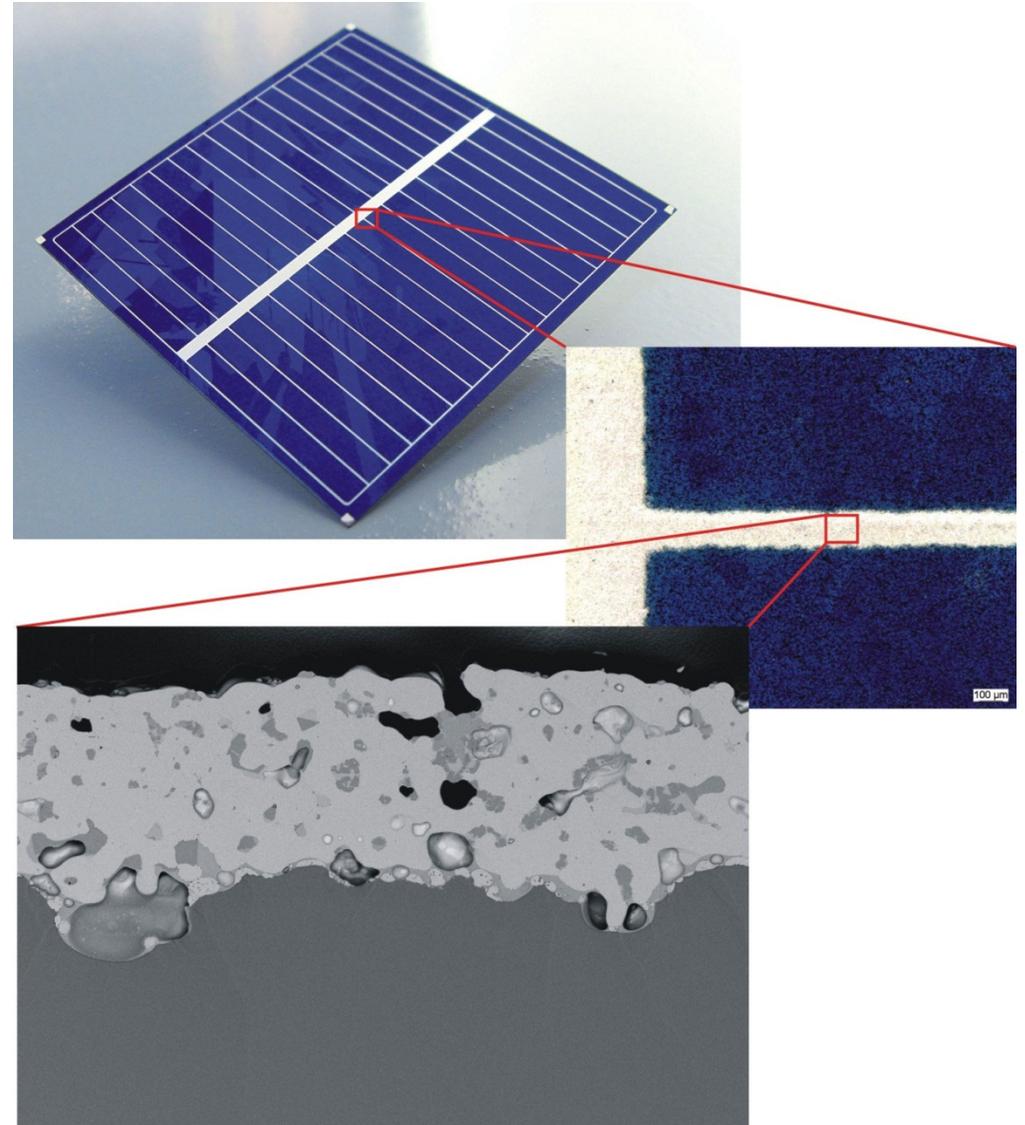
nur für AP3 **Biokinetik**

# Silber-Tinten für Photovoltaik-Module

Leiterbahnen sammeln die Ladungen auf der Oberseite von Solarzellen

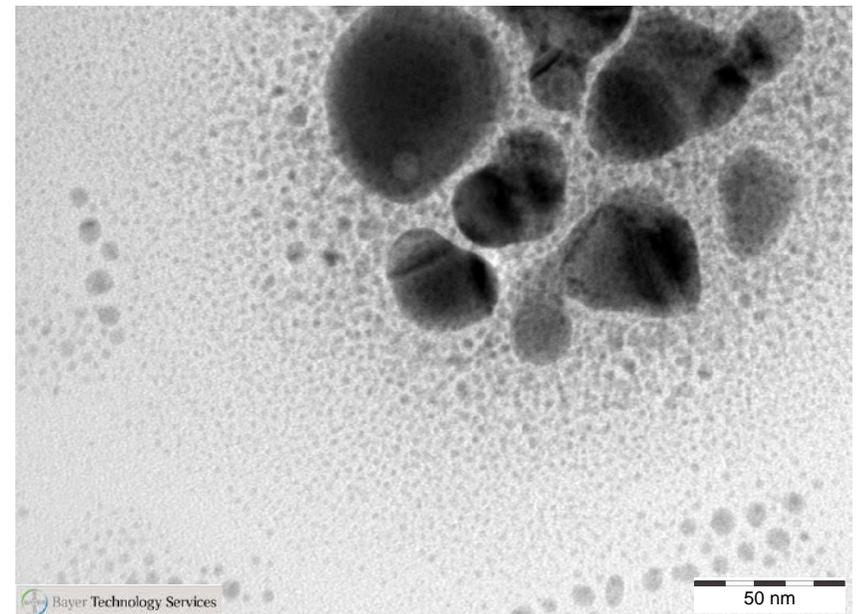
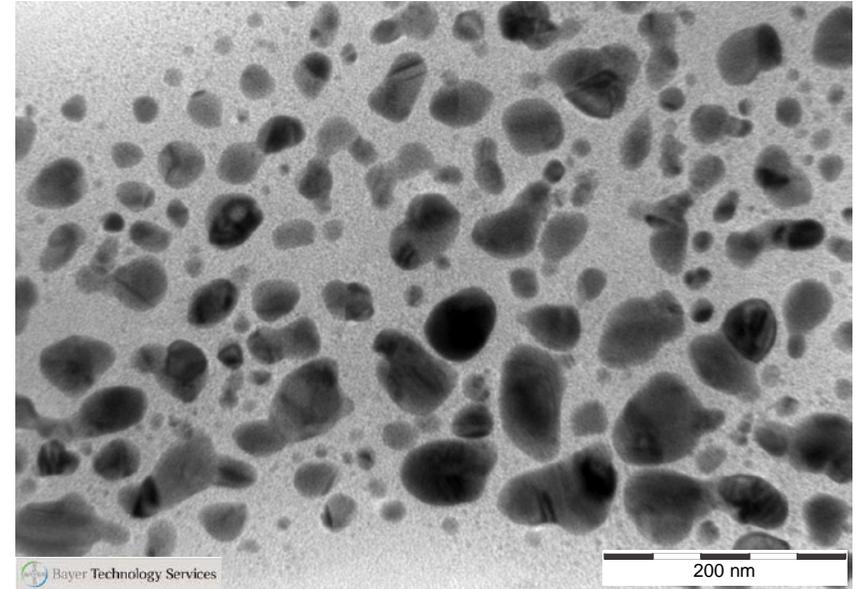
1. Aufbringen als Silber-Suspension (Tinte/Paste)
2. Versintern zur durchgängigen Leiterbahn

Je geringer die Sintertemperatur, je feiner die Leiterbahn, desto besser. Beides ist durch Ag-nano-Partikel erreichbar.

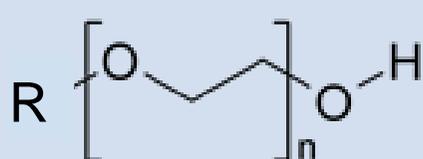
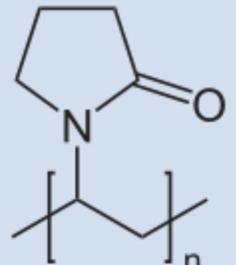
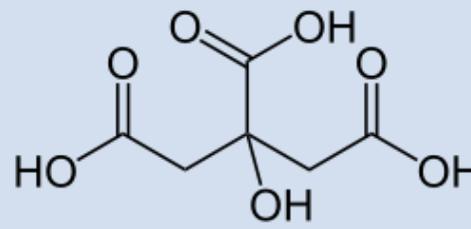


## NanoGEM\_Ag\_50.EO

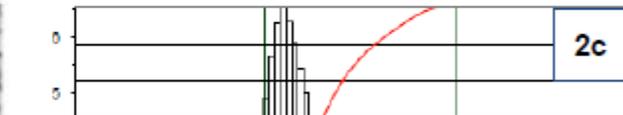
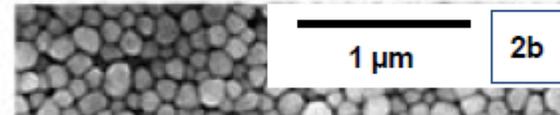
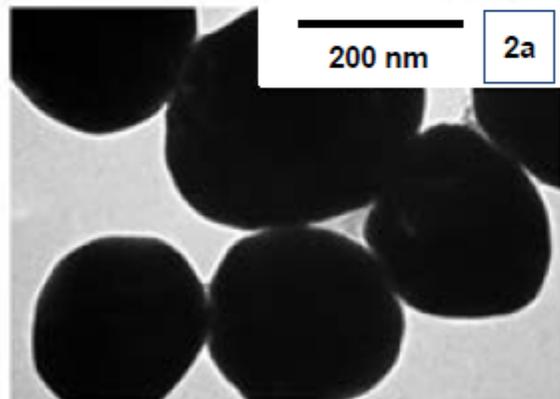
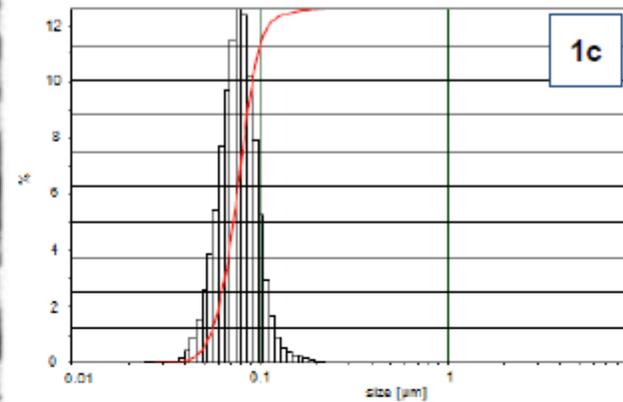
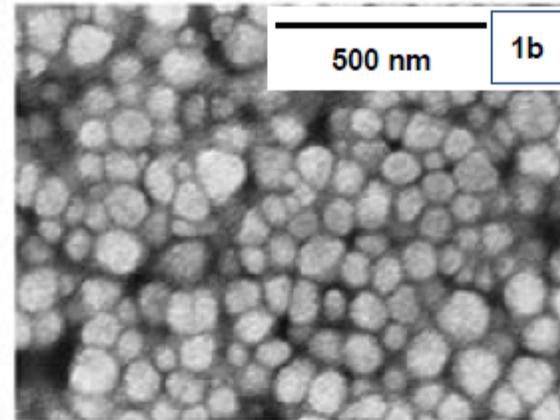
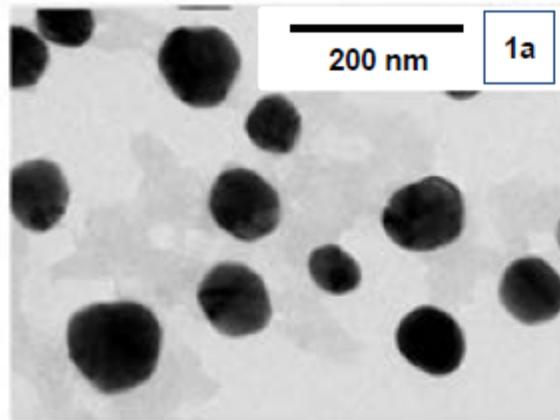
- Standardprodukt
- 4-stufiger Herstellungsprozess:
  - AgNO<sub>3</sub> solution + NaOH + surfactant → Ag<sub>2</sub>O susp.
  - Ag<sub>2</sub>O + reducing agent → Ag susp.
  - Purification + Diafiltration
  - Modification → funct. Ag susp.
- Hochskaliert, große Mengen lieferbar
- Polydisperse Größenverteilung ist optimal für kommerzielle Anwendung
  - TEM Anzahlmittel: D = 9nm
  - AUC Volumenmittel: D = 34 nm
  - DLS Intensitätsmittel: D = 40 nm→ Wohldispersiert, aber breit verteilte Primärpartikeldurchmesser



# Modifizierte Silber-Nanopartikel

	Modifikation	Formula
<b>Nanogem_Ag_50.EO</b>	Blockcopolyether	
<b>Nanogem_Ag_50_PVP</b>	Polyvinylpyrrolidone	
<b>Nanogem_Ag_200_PVP</b>		
<b>Nanogem_Ag_50_citrat</b>	Citrate	

# Silber-Nanopartikel mit PVP-Funktionalisierung gleiche Chemie, unterschiedliche Größe



Silver nanoparticles characterization:

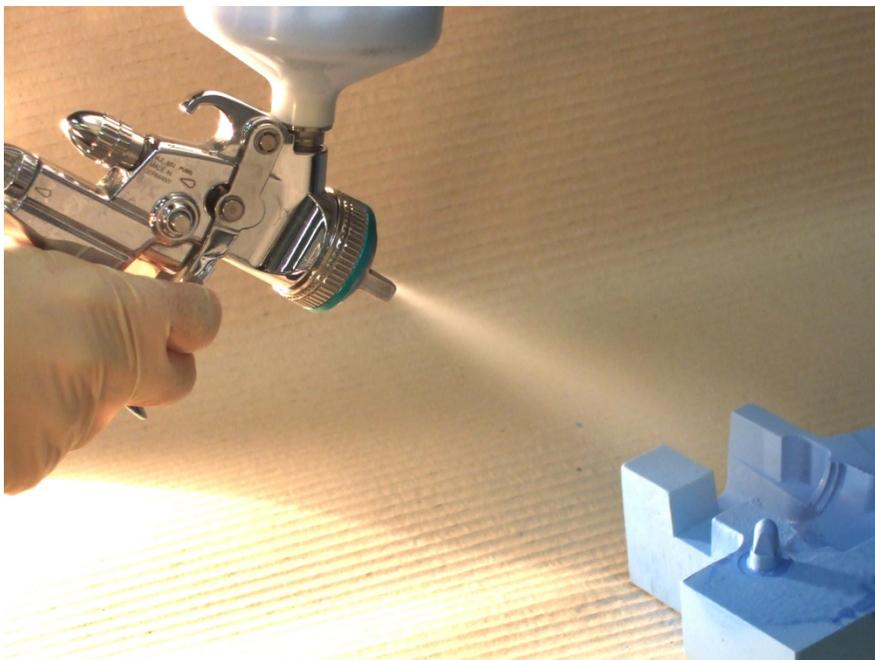
<b>Shape</b>	Quasi spherical	Quasi spherical
<b>Concentration</b>	10 % (wt/wt)	10 % (wt/wt)
<b>Size/size distribution &amp; aggregation/agglomeration state</b>	DLS-agglomerates size: 123 nm TEM: $d_{50}$ = 79 nm, $d_{90}$ = 99 nm AC: $d_{50}$ = 77 nm, $d_{90}$ = 101 nm	DLS-agglomerates size: 408 nm TEM: $d_{50}$ = 134 nm, $d_{90}$ = 300 nm AC: $d_{50}$ = 95 nm, $d_{90}$ = 188 nm
<b>Crystal structure</b>	Cubic	Cubic
<b>Surface chemistry</b>	XPS: Atom% C 59.1, O 17.5, Ag 15.9, Na 7.5 SIMS: Ag, Cl, $C_xH_yO_z$	XPS: Atom % C 77.2, O 10.7, Ag 0.4, N 11.7, Na 1.0 SIMS: $C_xH_yO_z$
<b>Surface charge</b>	Zeta potential: - 12.5 mV+/- 0.5	Zeta potential: - 5.5 mV+/- 0.5

- Hydrothermal hergestelltes ZrO<sub>2</sub> wird als keramischer Binder für keramische Beschichtungen eingesetzt. Diese Coatings enthalten zusätzlich mikroskalige Partikel als funktionale Füllstoffe.
- Vorteile:

Hohe Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen des zrO<sub>2</sub> erlauben eine gute Dispergierung und chemische Anbindung an die Matrix

Sintertemperatur kann signifikant reduziert werden, da bereits ab 350° C eine Kondensation und Verfestigung eintritt → Beschichtung von thermisch labilen Metallen wird möglich

**Anwendungen: Langzeitstabile Trennmittel für den Aluminiumkokillen- und Messingguss**



Beschichtung der Kokille



Einguss flüssiges Metall in mit Trennmittel beschichtete Kokille

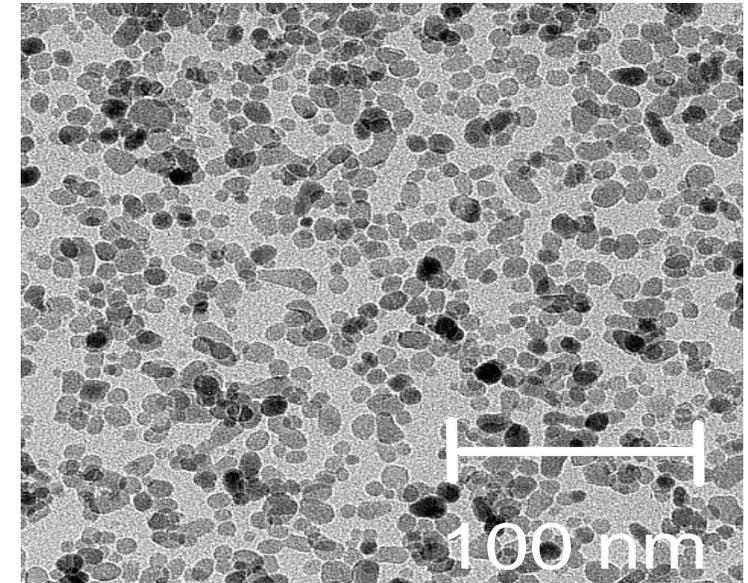
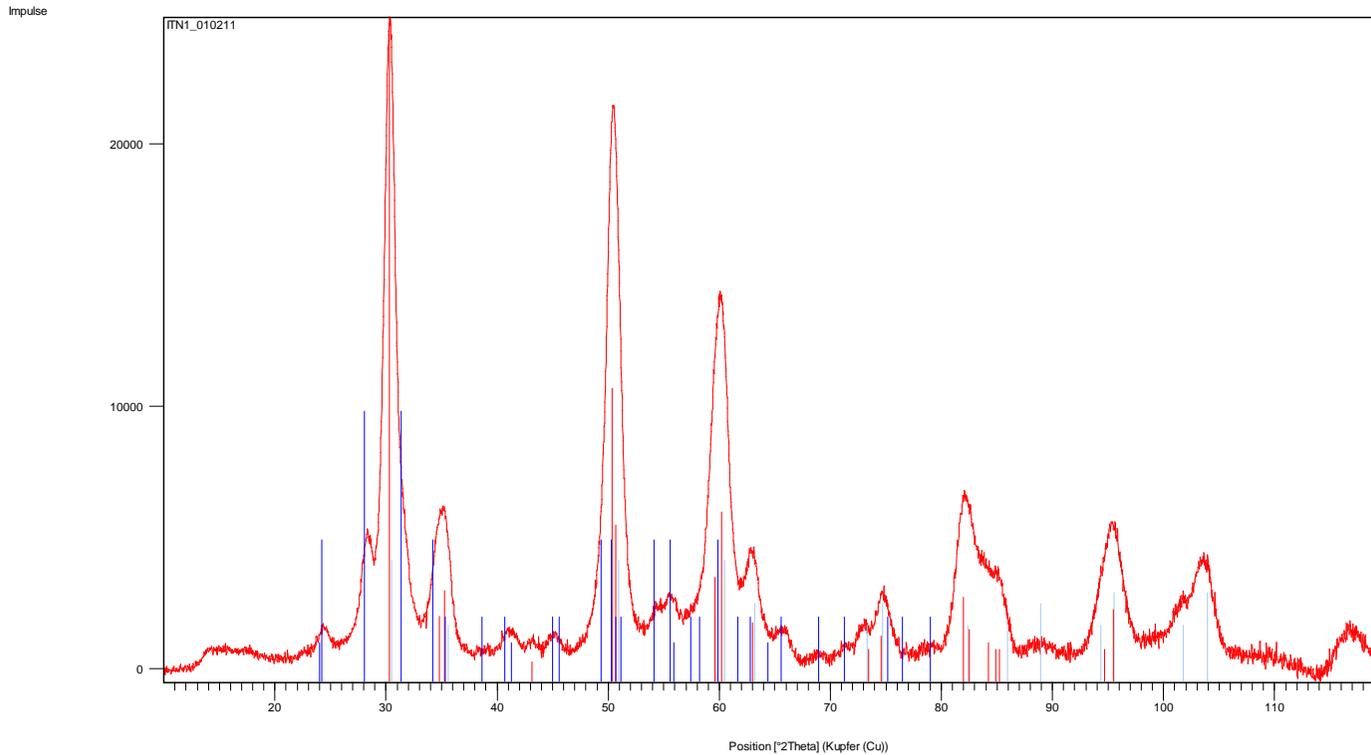


Mit Trennmittel (blau) beschichtete Kokille für den Al-Maseguss nach Entnahme Gussteil

## Synthese von ZrO<sub>2</sub> Nanopartikel – **Hydrothermalverfahren**

- Fällungsreaktion: Hydrolyse von Zirkon-n-propylat
- Hydrothermalreaktion: Hydrothermalbehandlung der amorphen Vorstufe im Autoklaven  
→ kristallines ZrO<sub>2</sub> (amorpher Anteil < 10 %), kristalliner Anteil: monoklin, tetragonal (je nach Autoklaven)
- Reinigen: mehrmaliges Waschen mit Wasser, Filterpresse
- **Mahlprozess und Dispergierschritt (Draismühle)**  
→ **nanokristalline Größe des ZrO<sub>2</sub> und gleichzeitige Oberflächenmodifizierung**
- Oberflächenmodifikatoren: Oxycarbonsäuren, Acrylate, Tenside, PEG, Aminosilane, Polyglykole

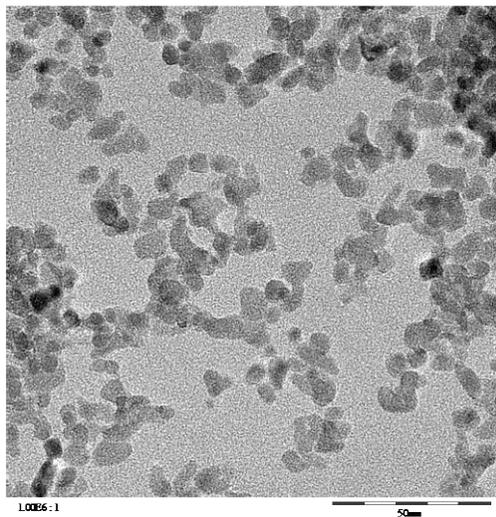
Der gesamte Prozess beruht auf wässrigen Suspensionen,  
keine pulverförmigen NP während Synthese und Aufarbeitung



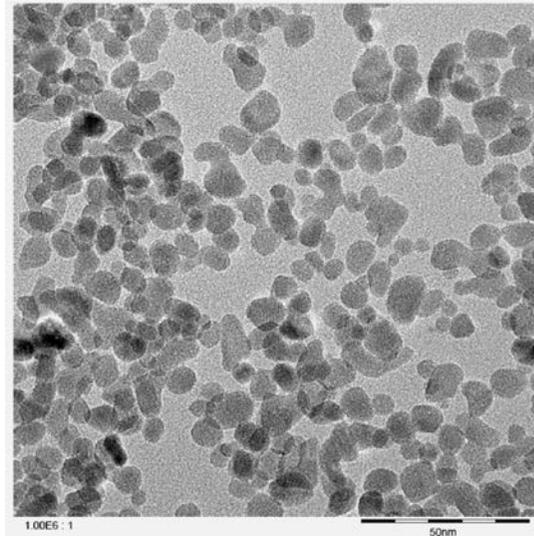
Kristalline Phasen: **rot** → tetragonal (85-90%)

**blau** → monoklin (10-15%)

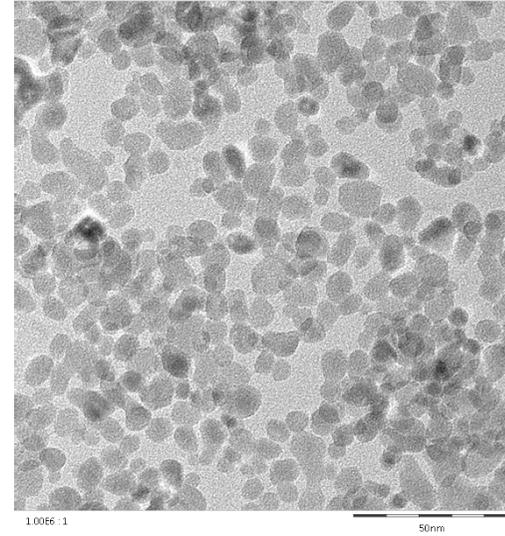
Acryl



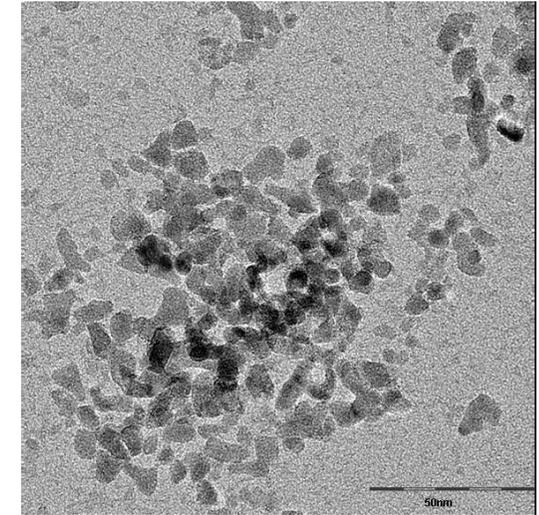
PEG



Amino



TODS



Alle Skalenbalken = 50nm

NanoGEM Produktnummer	nanoGEM.ZrO <sub>2</sub> .acryl	nanoGEM-ZrO <sub>2</sub> .TODS
Hersteller	CeraNovis	CeraNovis
Lieferform	wässrige Suspension 40 % oder weniger	wässrige Suspension 45% oder weniger
pH - Wert	9,1	4,45
Dichte	1,43 g/cm <sup>3</sup>	1,65 g/cm <sup>3</sup>
XRD (Kristallphase)	Kristalline Bestandteile: monoklines und teragonales ZrO <sub>2</sub>	Kristalline Bestandteile: monoklines und teragonales ZrO <sub>2</sub>
Zetasizer	Breite Partikelgrößenverteilung: 30 - 1500 nm (d90): ca. 300 nm (Intensität)	Partikelgrößenverteilung: 7 - 100 nm (d90): 33 nm (Intensität)
Zeta-Potential / IEP	Zetapotential der Suspension (20 °C, verdünnt): -61 mV Ladungsverlauf ist pH-abhängig Stabile Suspension im pH-Bereich 2,5 - 9 IEP: pH 1,2 (Titration mit verd. HCl)	Zetapotential der Suspension (20°C, verdünnt): 57,5 mV Ladungsverlauf ist pH-abhängig IEP: pH 7,4 (Titration mit verd. NaOH)

# SiO<sub>2</sub> verbessert Kratzfestigkeit als Füllstoff

## in Lacken



Nanostruktur erhält optische Eigenschaften (Transparenz)

Verarbeitung in Suspension mit Oberflächenmodifikationen:  
4 nano-SiO<sub>2</sub> Varianten für nanoGEM

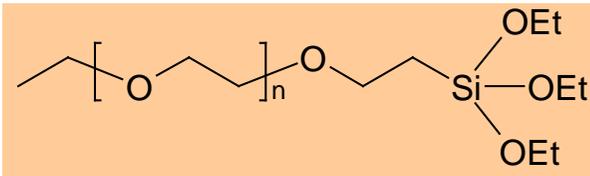
## in Thermoplasten



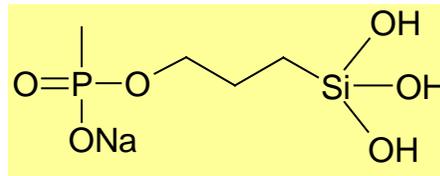
Nanostruktur erhält mechanische Eigenschaften (Zähigkeit)

Repräsentatives Kompositmaterial für nanoGEM:  
nano-SiO<sub>2</sub> in Polyamid (PA)

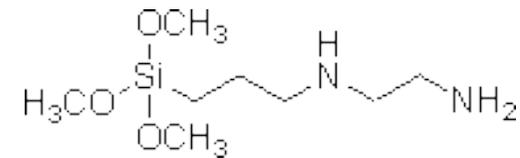
- Funktionalisierung von kommerziellen SiO<sub>2</sub> Nanopartikeln mit funktionellen Silanen wurde durchgeführt
- Reaktion in Wasser, Lösungsmitteltausch zu Alkoholen möglich
- Stabile, Aggregat-freie Dispersionen
- Funktionalisierte Nanopartikel werden in Acrylatharze eingearbeitet



**PEG500**  
Polyethylenglycol



**TPMP**  
Phosphat



**AMEO**  
Amino

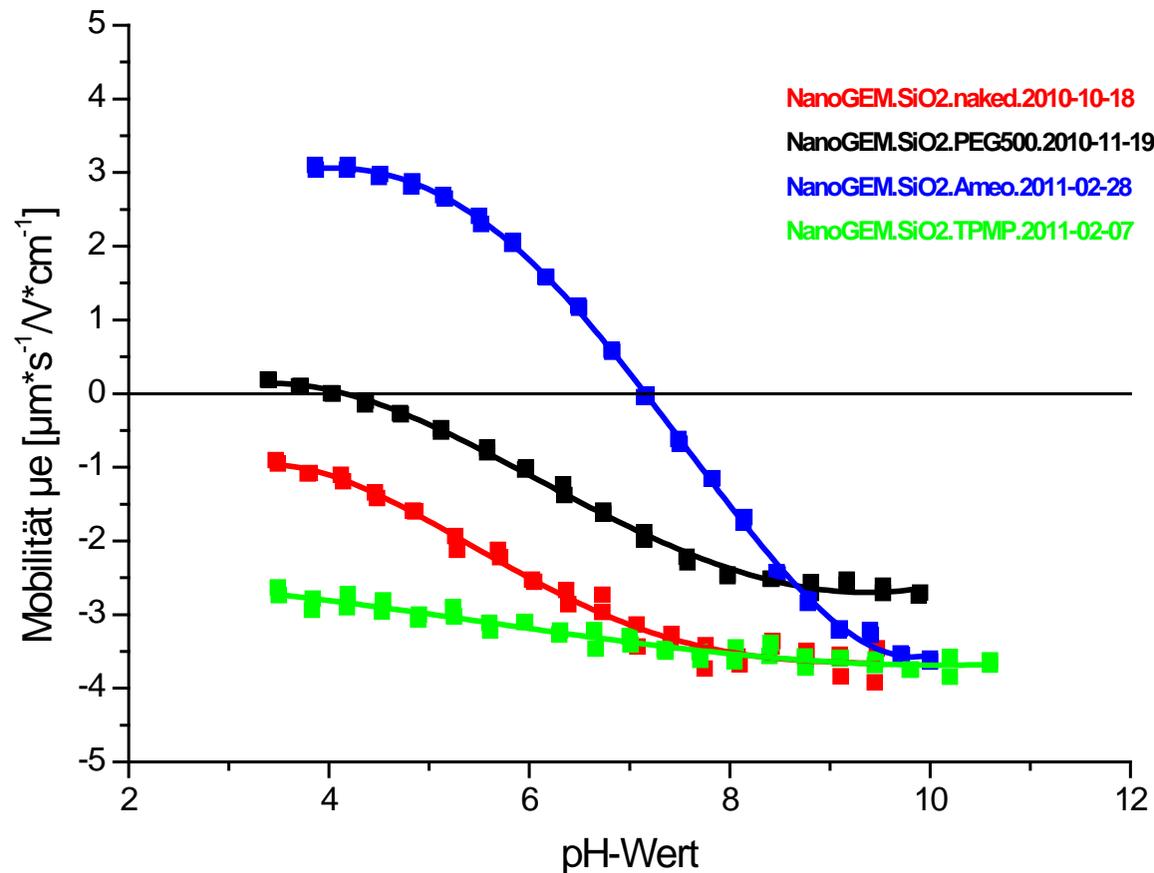
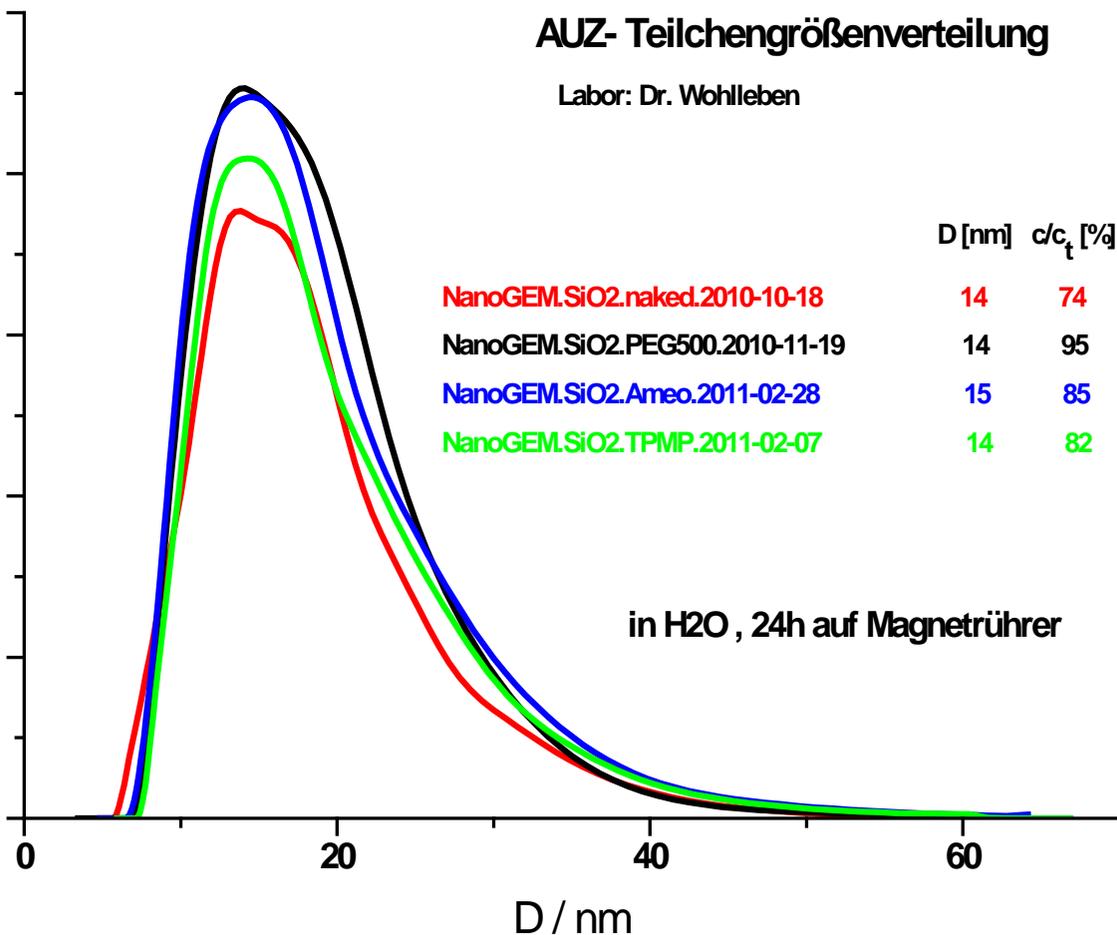
- Amorphe SiO<sub>2</sub> Suspensionen mit Oberflächenmodifikation
- Säure (TPMP), Amino (AMEO), Polyethylenglykol (PEG)
- Kg-Maßstab.

**Größe:** unverändert, dispergiert

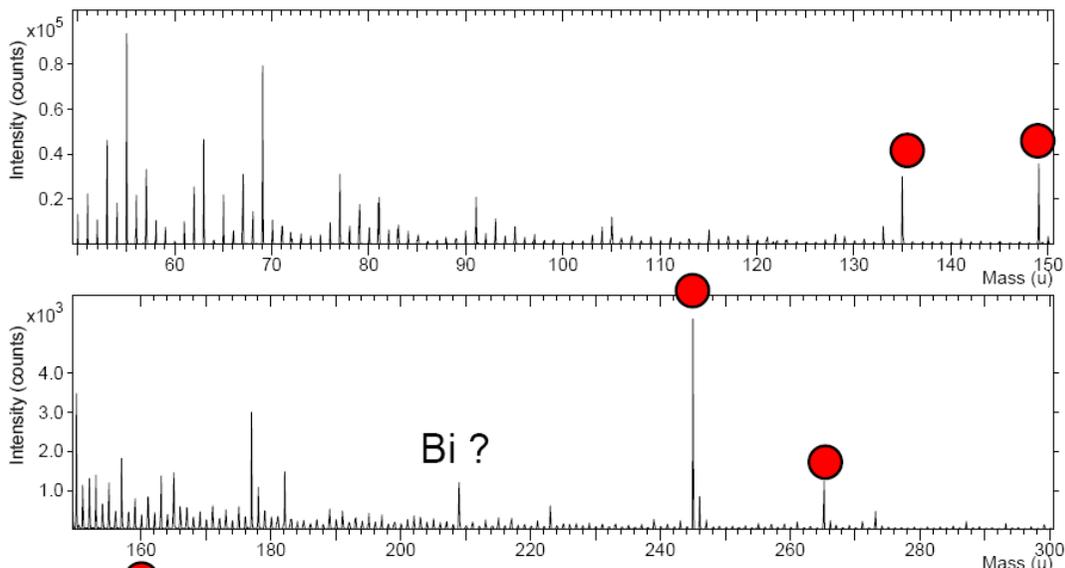
**Oberfläche:** stark verändert

## AUZ- Teilchengrößenverteilung

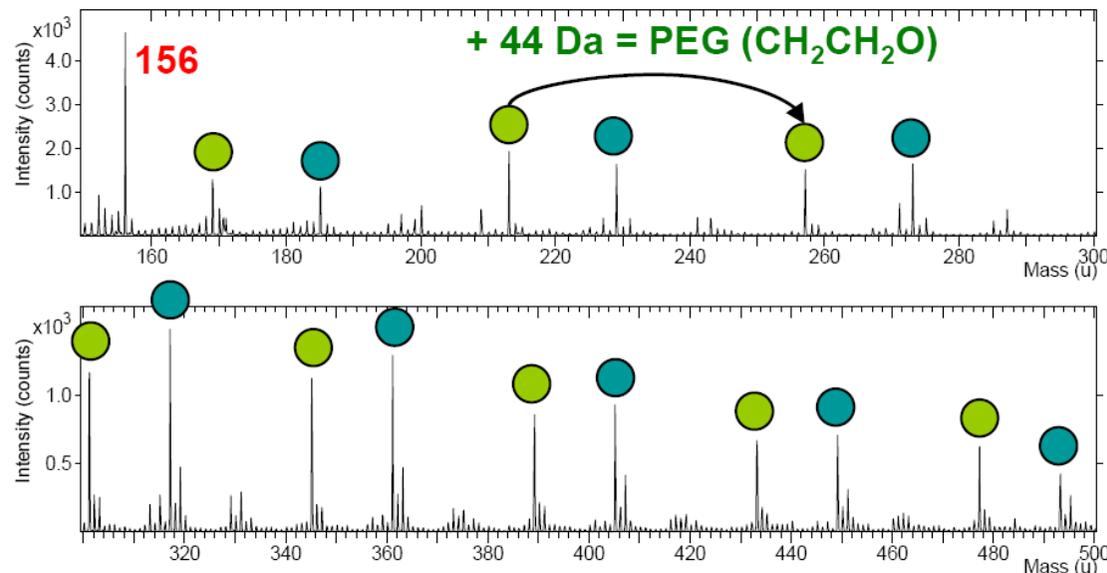
Labor: Dr. Wohlleben



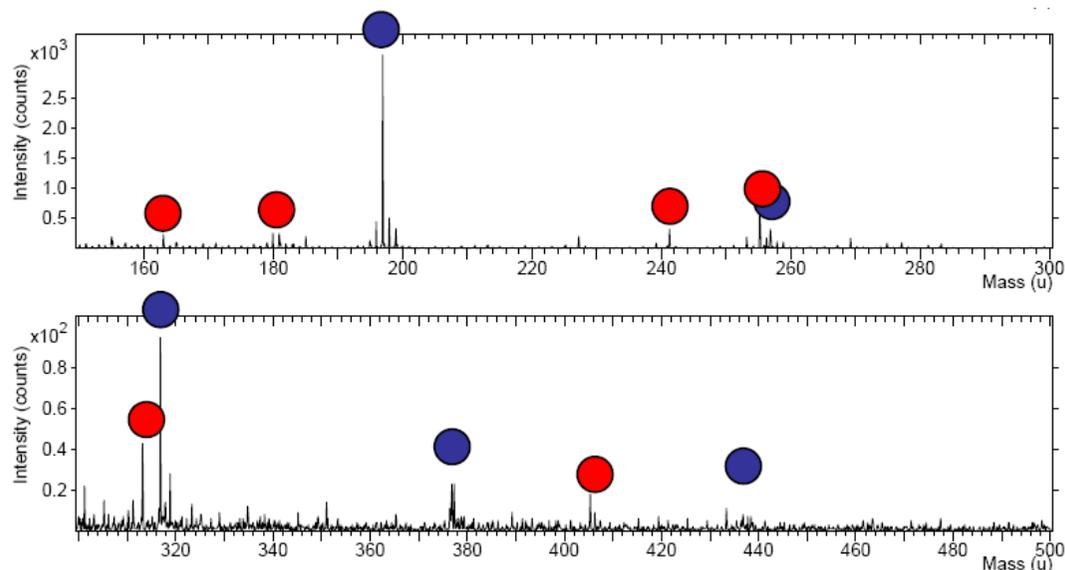
## Oberfläche: stark verändert SIMS der Partikel nach Waschen



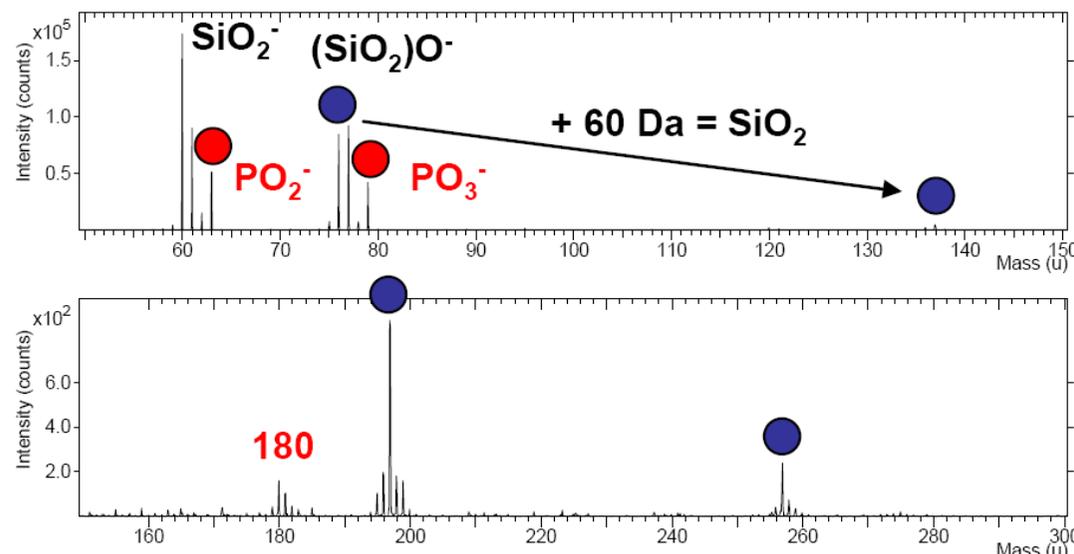
NanoGEM.SiO<sub>2</sub>.naked.2010-10-18



NanoGEM.SiO<sub>2</sub>.PEG.2010-11-19



NanoGEM.SiO<sub>2</sub>.Amino.2011-02-28

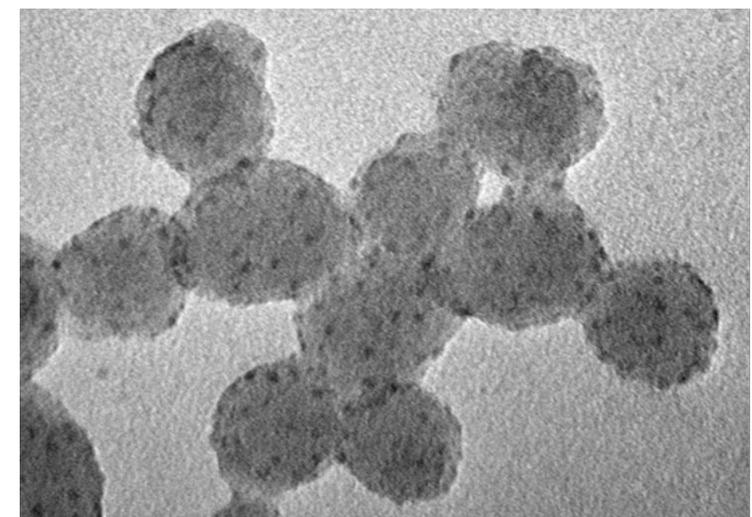


NanoGEM.SiO<sub>2</sub>.Phosphat.2011-02-07

## nanoGEM.SiO<sub>2</sub>-FITC.naked

### Synthese des Materials

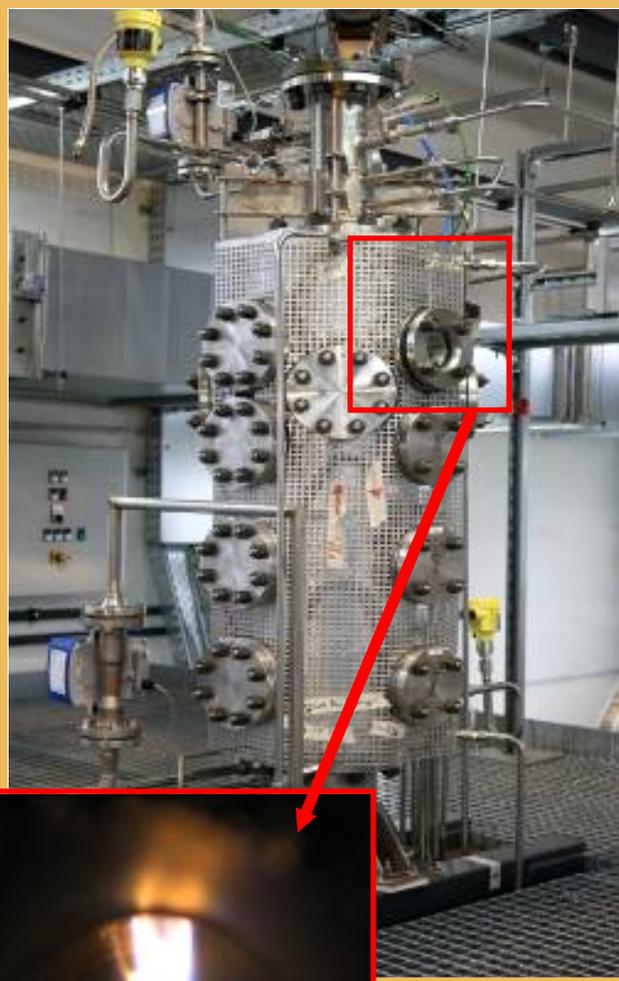
- Kopplung Fluorescein an Silankopplungsreagenz (3-Aminopropyltriethoxysilan)
- Herstellung der fluoreszierenden Partikel
- Umhüllung der Silicat-Partikel mit einer nicht-fluoreszierenden SiO<sub>2</sub>-Hülle (analog SiO<sub>2</sub>.naked)
  
- fluoreszierende 30 nm Core Shell-Partikel
- Synthese stark verdünnt, größere Materialmengen nur zeitaufwendig herzustellen
- 100 ml Probe mit 14 % Konzentration sind sterilisiert an drei Partner verschickt worden



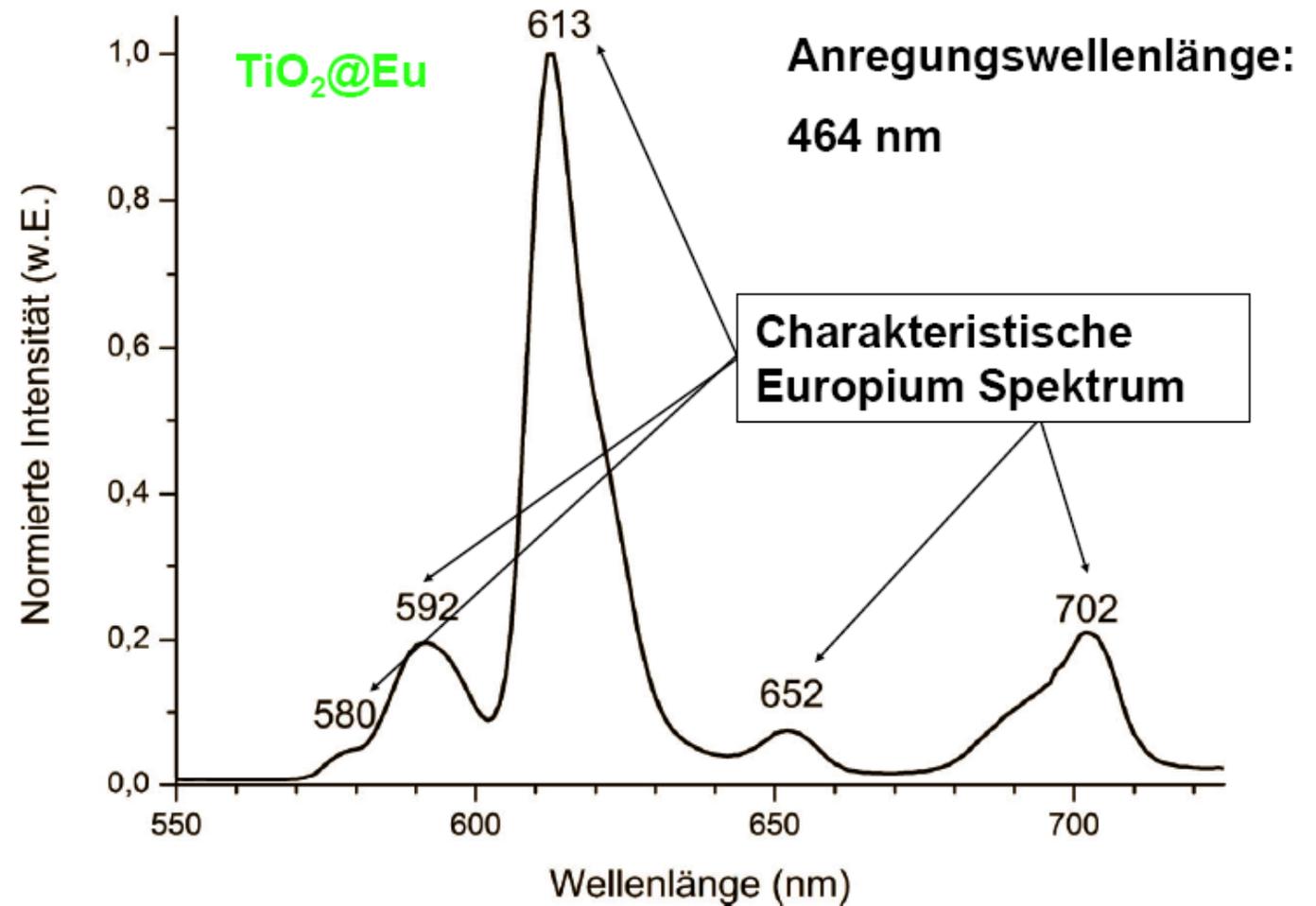
1,00E6 : 1

20nm

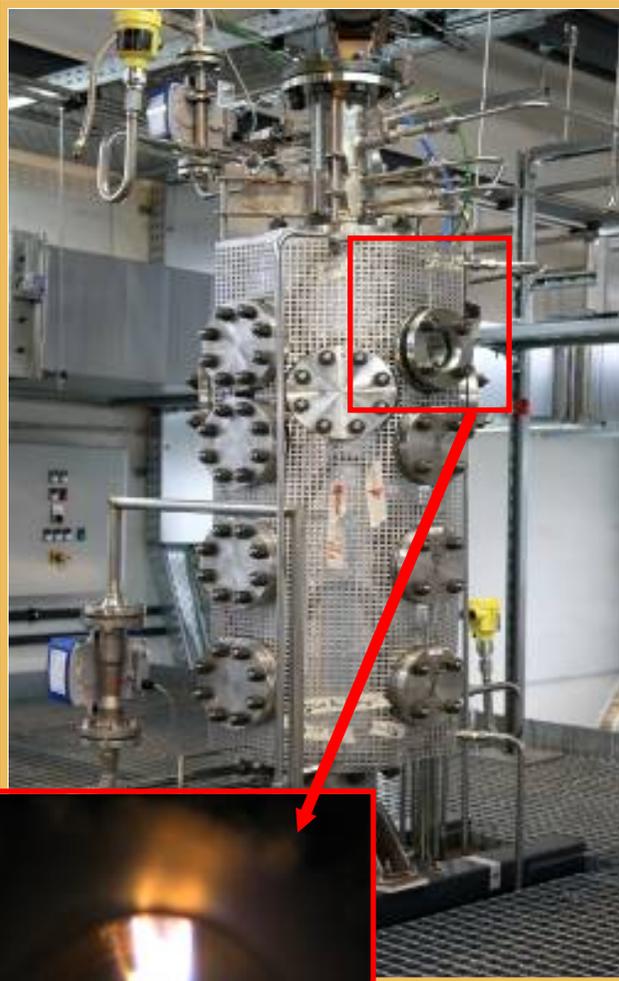
Flammenreaktor mit  
Titan-Tetraisopropoxid + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 2-Propanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)



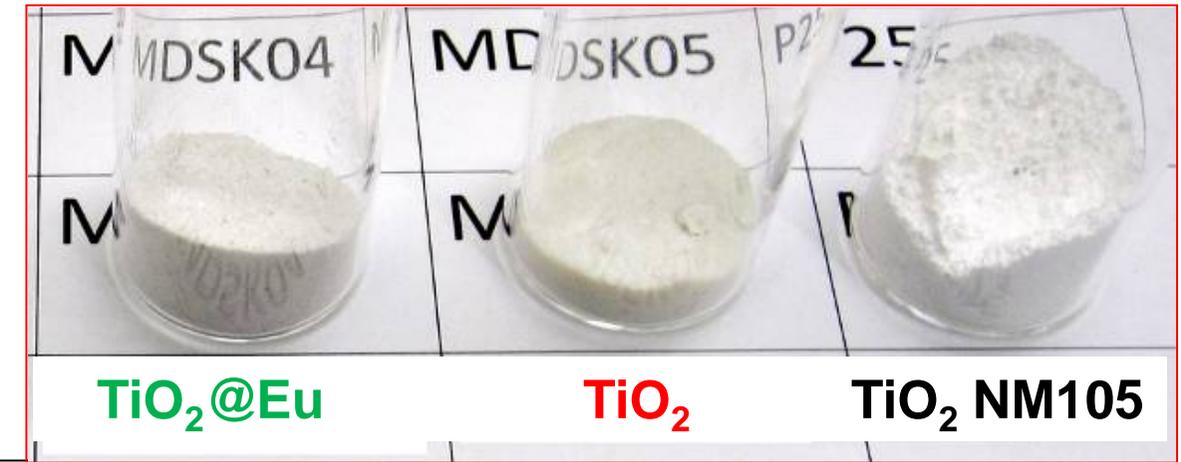
## UV-Lumineszenz



Flammenreaktor mit  
Titan-Tetraisopropoxid + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 2-Propanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)

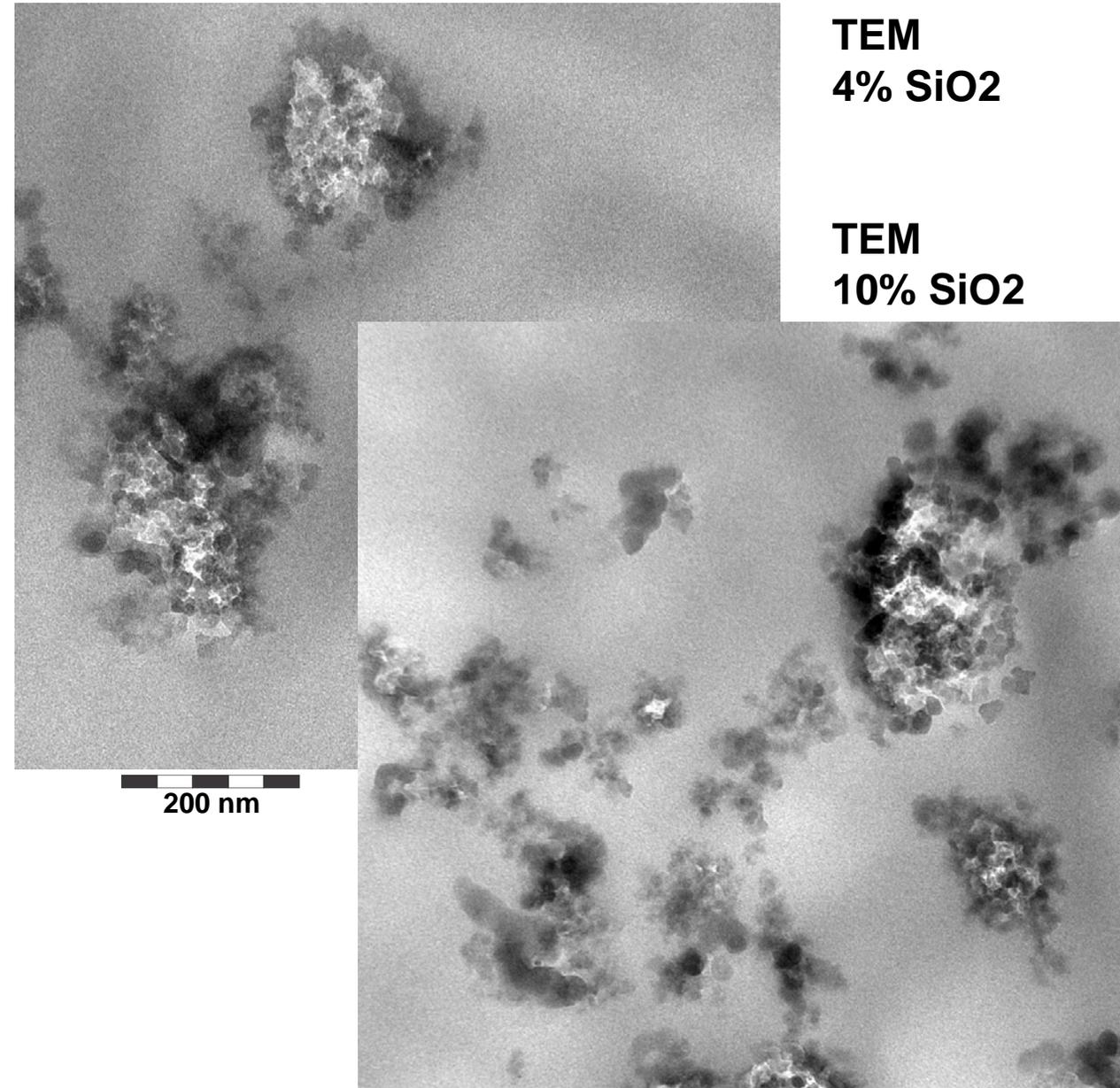
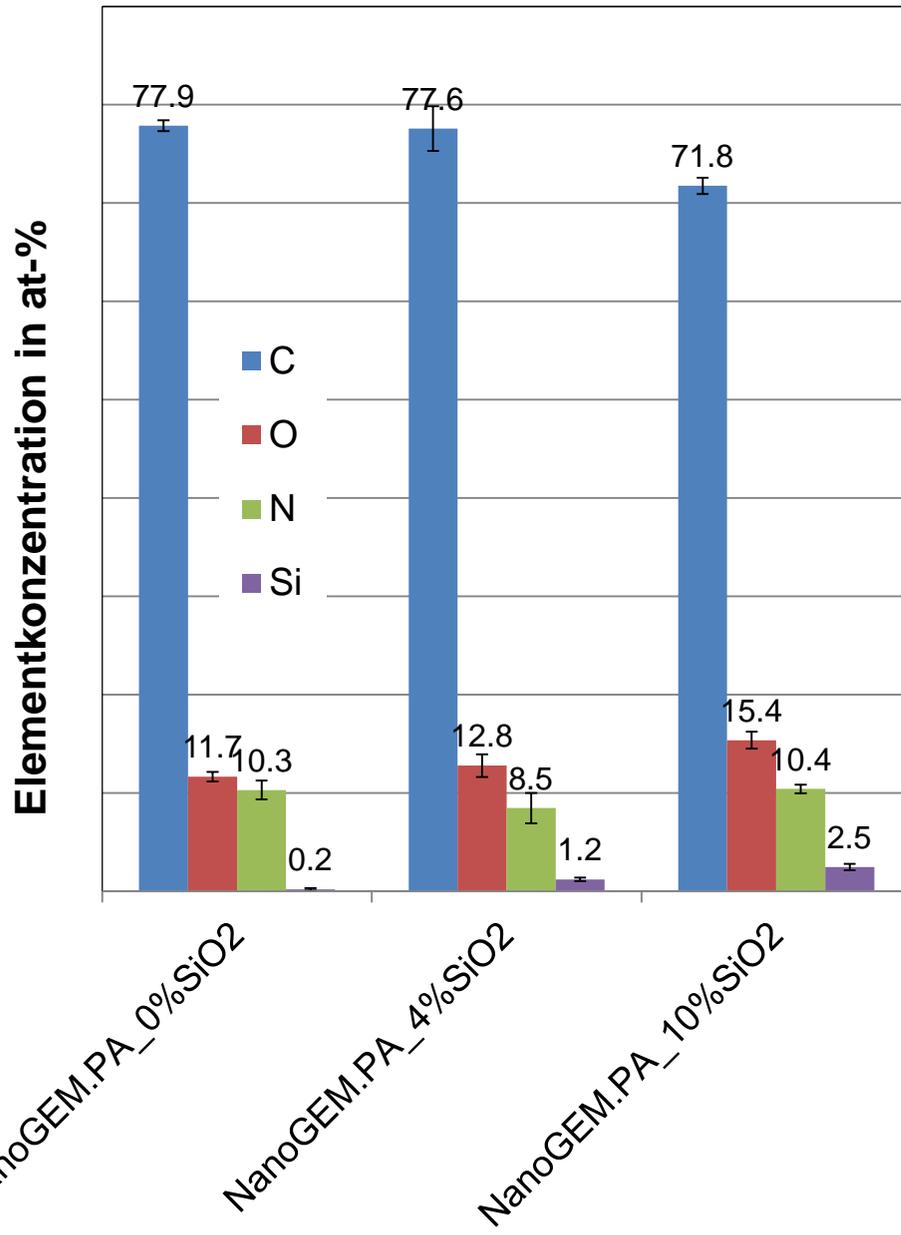


<b>BET Vergleich</b> (Referenz NM105 = 51 m <sup>2</sup> /g)	
TiO <sub>2</sub> undotiert	TiO <sub>2</sub> 6% EU dotiert
292 m <sup>2</sup> /g ~ 4,8 nm	208 m <sup>2</sup> /g ~ 6,8 nm



# Polyamid-SiO<sub>2</sub> Komposite

Schmelze-Extrusion von PA mit hydrophobisiertem SiO<sub>2</sub> (Technikum)  
 → SiO<sub>2</sub> ist noch teil-agglomeriert (TEM), aber homogen verteilt (XPS, TGA)



**XPS=5.6wt%     =11wt%**

# Material + Überstände + Datenblatt

Nanomaterial	Pulver / Dispersion	Lieferant	Plan	ausgeliefert	Nullprobe	Datenblatt online
TiO <sub>2</sub> NM105 (OECD)	Pulver	Mercator	M1	09-2011	n/a	09-2011
ZnO NM110 (OECD)	Pulver	Mercator	M1	09-2011	n/a	09-2011
BaSO <sub>4</sub> NM220 (OECD)	Pulver	Solvay	M1	07-2011	n/a	06-2011
Böhmit I (AlOOH, NanoCare)	Pulver	Bayer TS	M1	03-2011	n/a	03-2011
nanoGEM_TiO <sub>2</sub> @Eu	Pulver	IUTA	M6-9	03&06-2011	n/a	09-2011
nanoGEM.SiO <sub>2</sub> @Si	Pulver	IUTA	M6-9	11-2012	n/a	
nanoGEM.SiO <sub>2</sub> .FITC	Dispersion	Bayer TS	M6-9	03-2011	Überstand	08-2012
nanoGEM_Ag_50.EO	Dispersion	Bayer TS	M1	12-2010	Überstand	07-2011
nanoGEM_Ag_50.PVP	Dispersion	Bayer TS	M3	02-2012	Überstand	04-2012
nanoGEM_Ag_50.citrat	Dispersion	Bayer TS	M6	02-2012	Überstand	09-2011
nanoGEM_Ag_200.PVP	Dispersion	Bayer TS	M6	10-2011	Überstand	03-2012
[nanoGEM_Ag_200.EO ]	Dispersion	Bayer TS	M6	02-2011		[ storniert ]
nanoGEM_SiO <sub>2</sub> .naked	Dispersion	BASF	M1	10-2010	Überstand	10-2010
nanoGEM_SiO <sub>2</sub> .PEG	Dispersion	BASF	M3	12-2010	Überstand	12-2010
nanoGEM_SiO <sub>2</sub> .amino	Dispersion	BASF	M6	05-2011	Überstand	05-2011
nanoGEM_SiO <sub>2</sub> .phosphat	Dispersion	BASF	M6	05-2011	Überstand	05-2011
nanoGEM_ZrO <sub>2</sub> .acryl	Dispersion	CeraNovis	M1	02-2011	Überstand	04-2011
nanoGEM_ZrO <sub>2</sub> .PEG	Dispersion	CeraNovis	M6	11-2011	PGA	11-2011
nanoGEM_ZrO <sub>2</sub> .amino	Dispersion	CeraNovis	M6	07-2011	APTS	07-2011
nanoGEM_ZrO <sub>2</sub> .TODS	Dispersion	CeraNovis	M1	11-2010	Überstand	04-2011
nanoGEM_PA.0%SiO <sub>2</sub>	Platte	BASF	M22	09-2012	n/a	n/a
nanoGEM_PA.4%SiO <sub>2</sub>	Platte	BASF	M22	09-2012	PA.0%SiO2	n/a
nanoGEM_PA.10%SiO <sub>2</sub>	Platte	BASF	M22	01-2013	PA.0%SiO2	n/a

SiO<sub>2</sub>

Ag

SiO<sub>2</sub>

ZrO<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub>

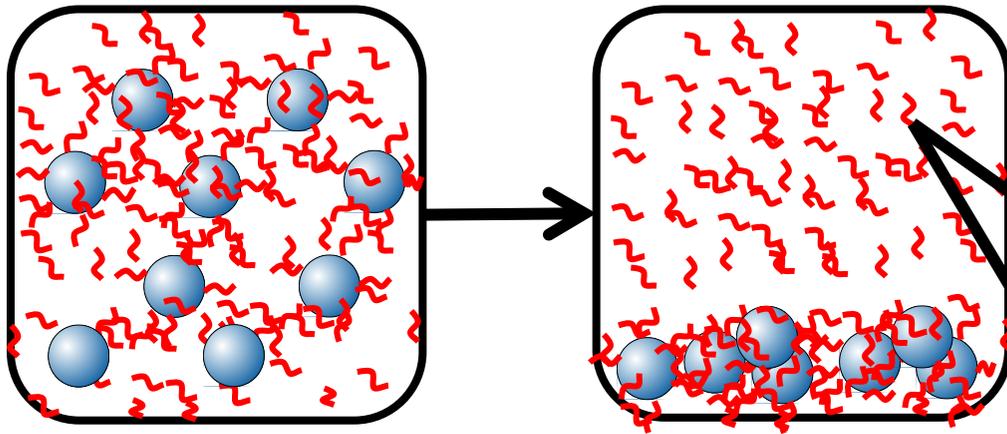
SiO<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub>

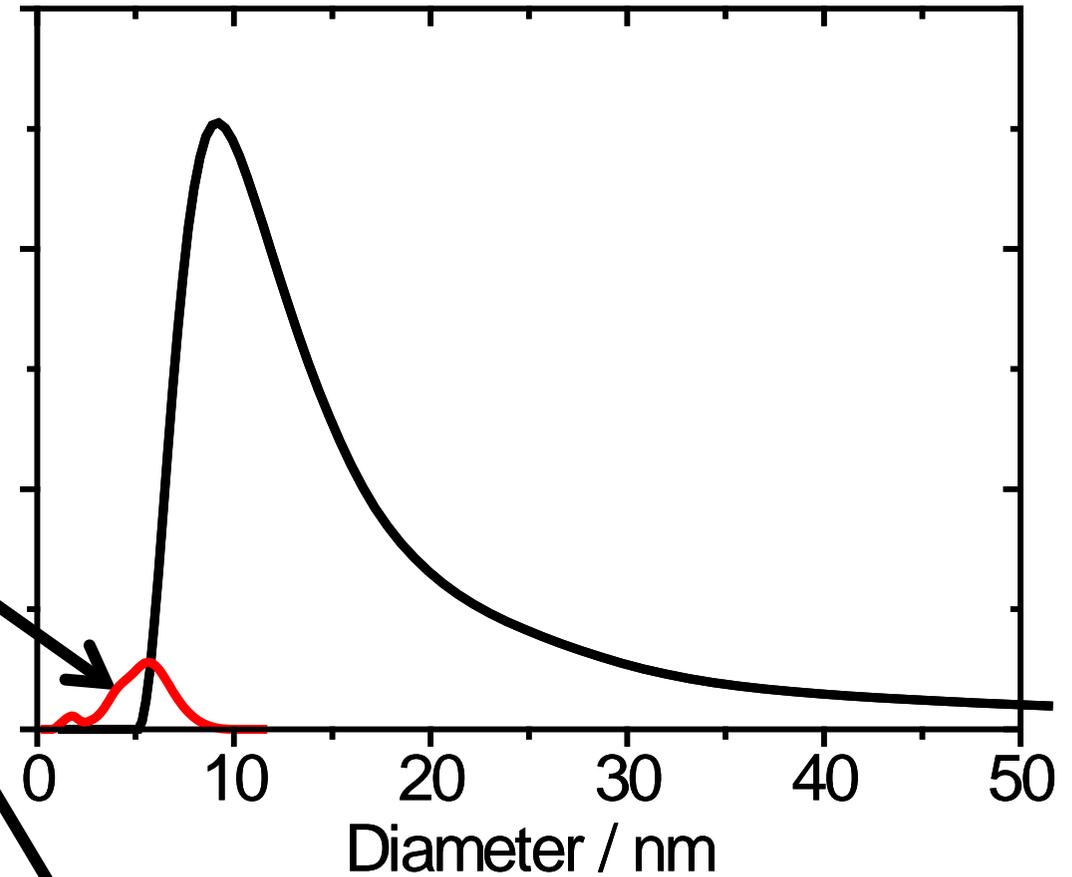
# Material + Überstände + Datenblatt

nanoGEM Materialien werden direkt in Wasser hergestellt – keine Pulver mit nachträglicher Suspension.  
→ Nebenkomponenten? Deren Effekte?

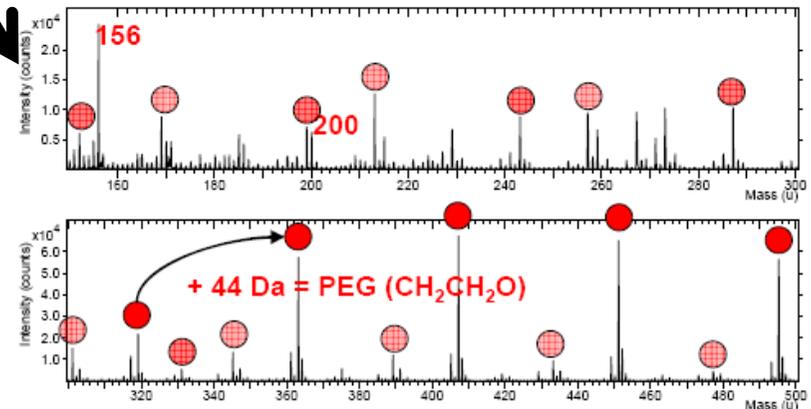


Abreicherung der Nanomaterialien um 95% bis 99% durch harte Zentrifugation der Suspensionen.

→ Nullproben für AP4, AP5 und Charakterisierung (IR, SIMS) von Nebenkomponenten im Wasser.



Some non-bound PEG (SIMS)

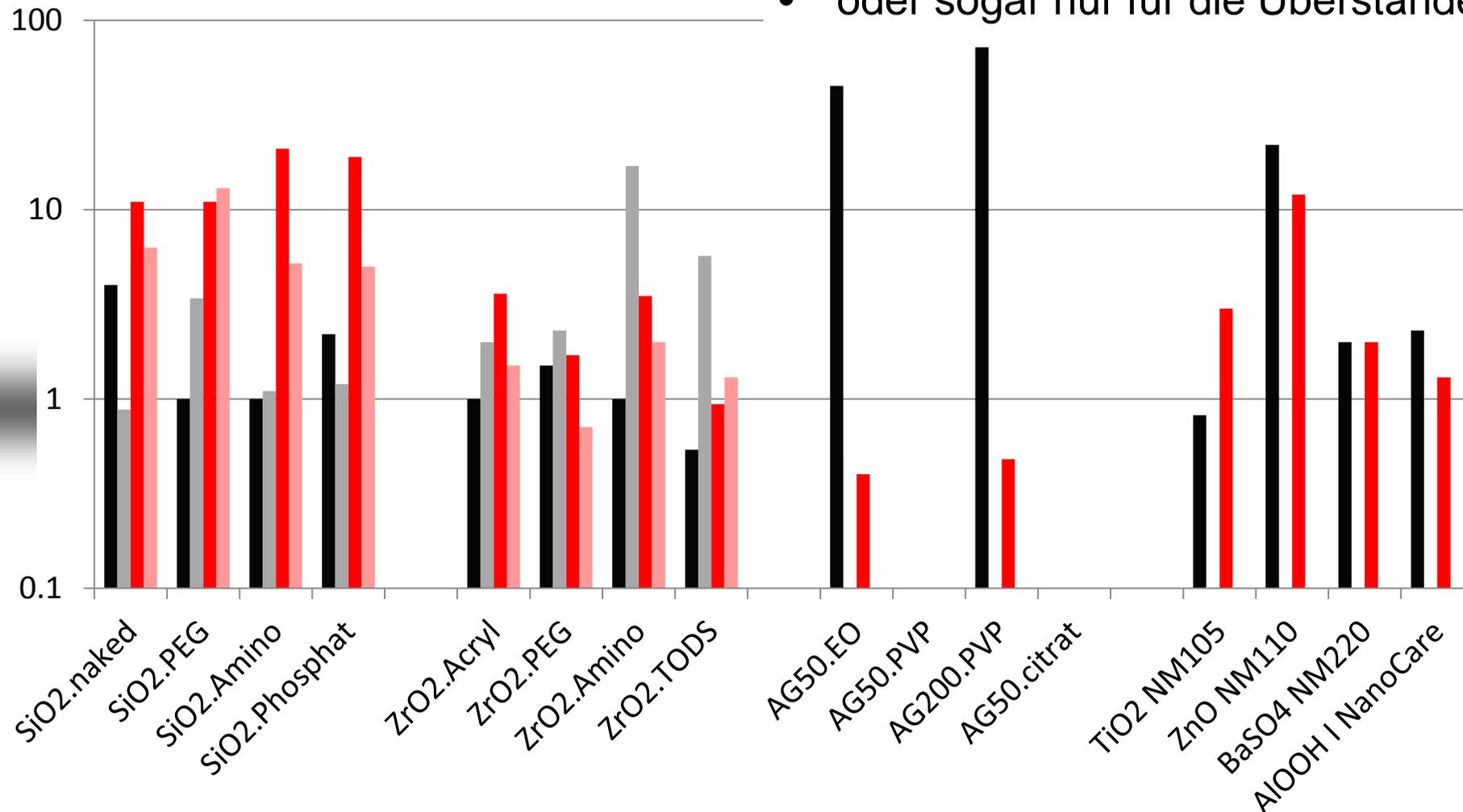


# Oberflächenreaktivität mittels ESR

- ESR CPH (surface reactivity)
- Supernatants / Überstände
- ESR DMPO (OH radicals)
- Supernatants / Überstände

ESR (Elektronen-Spin-Resonanz)  
vergleicht zu reinem D<sub>2</sub>O = 1

- signifikante Erhöhung für mehrere NM, allerdings
- oft auch für die partikelfreien Überstände
- oder sogar nur für die Überstände



# Material + Überstände + Datenblatt (Intranet)

Public version, May 2013, for download at <http://www.nanogem.de/cms/nanogem/upload/>

Alfresco Share » Doc

http://www

Datei Bearbeiten Ansicht

Favoriten Alfresco

nano GEM

Alle Unit

Unit Dashboard

▼ Documents

- All Documents
- Im Editing
- Others are Editing
- Recently Modified
- Recently Added
- My Favorites

▼ Library

- Documents
  - 2011\_03\_01\_Wor
  - Administratives
  - Datenblätter
    - Ag
    - BaSO4
    - Böhmit
    - SiO2
    - TiO2@Eu
    - ZrO2
  - Deliverables & Meile
  - Fotos
  - Logos



## Material

Chargenbezeichnung/  
NanoGEM Produktnummer

Provider

Lieferform

Primärpartikel/Aggregatgröße  
(REM/TEM)

Agglomerationsgrad in Wasser  
(AUC,DLS)

BET Oberfläche

Partikelmorphologie (LM/REM)

Kristallphase und Kristallinität  
(XRD)

Org. Oberflächenmodifikation  
(SIMS/XPS/FT-IR)

Impurities (IR, SIMS am Überstand)

ROS-Aktivität (ESR)

IEP (Zetapotential mit Titration)

Representative TEM/REM/LM  
Bilder

NanoGEM Datenblatt 12.0

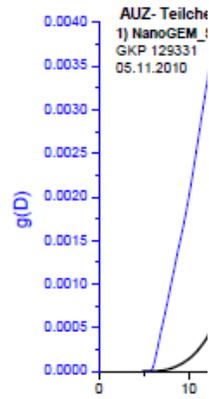


NanoG

Modifikation

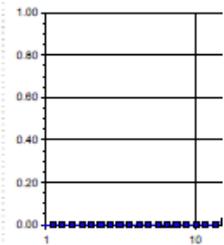
Version: 1.0 Size: 56 KB

Description: (None)



### DLS :

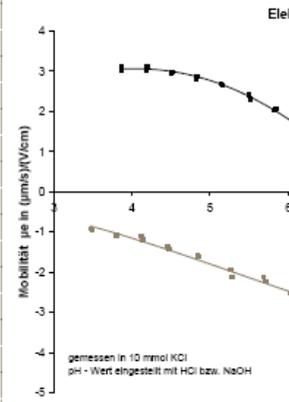
Labor-Nr.: 26105  
Probe: NanoGEM SiO2  
Lösung: Wasser  
Temperatur: 23 °C  
Filter: ohne µm  
Bemerk. 1:  
Bemerk. 2:  
Datum: 08.11.10



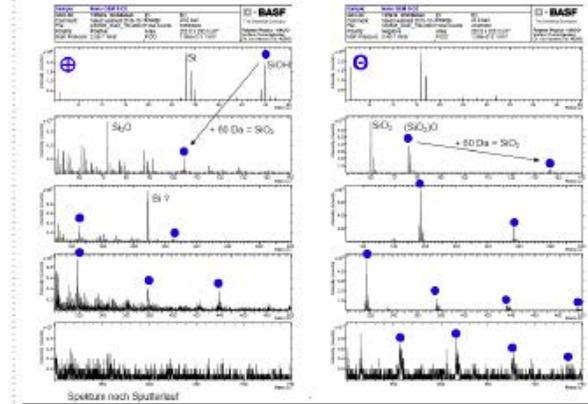
NanoGEM Datenblatt



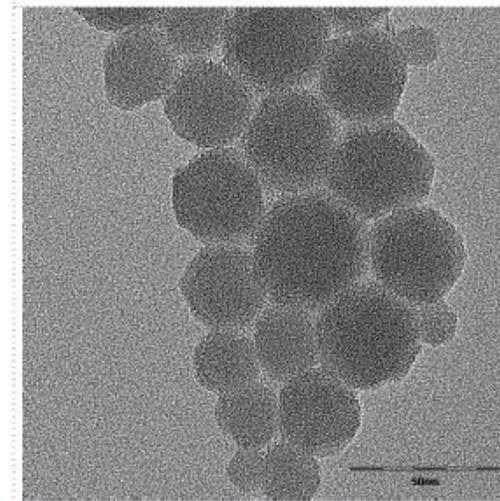
### IEP :



### SIMS



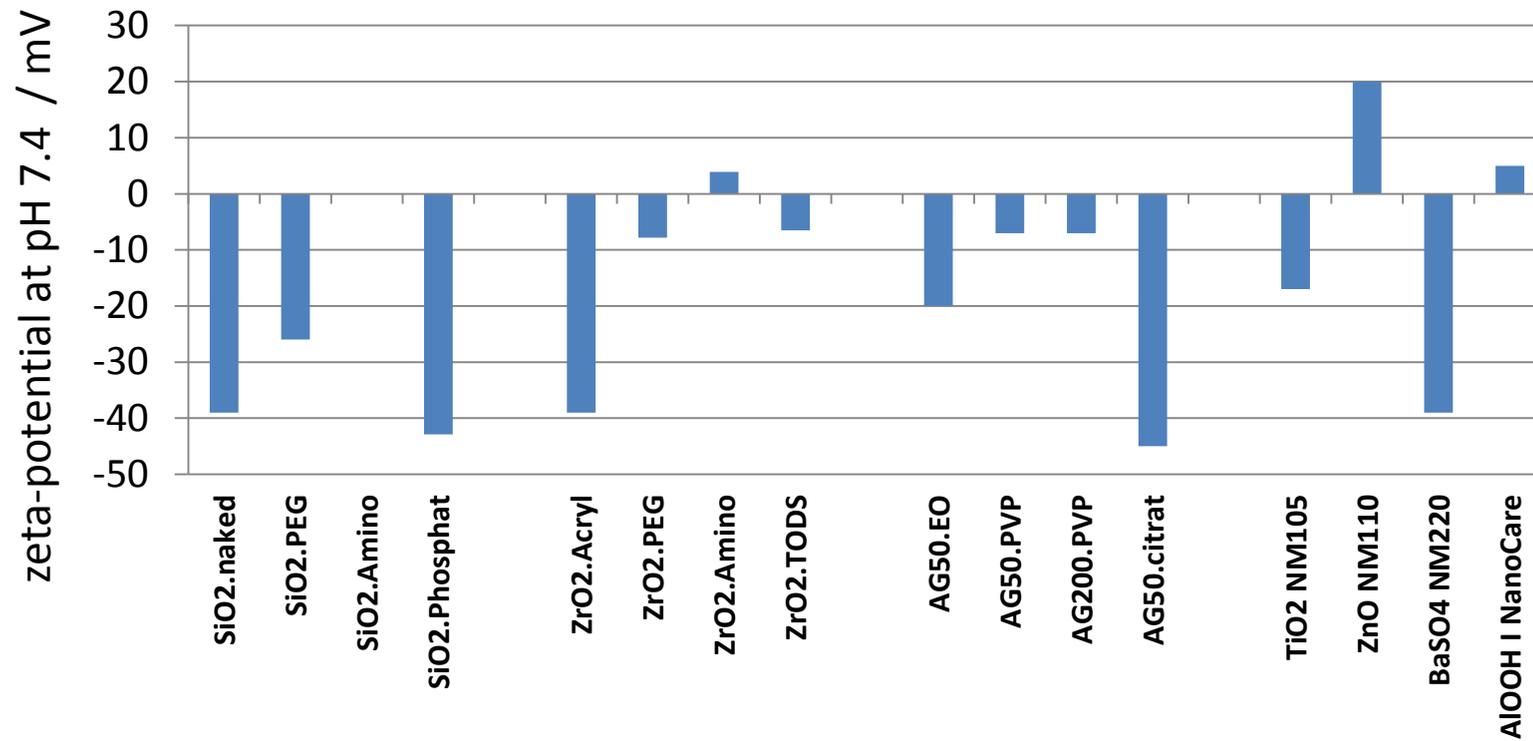
### TEM:



NanoGEM Datenblatt

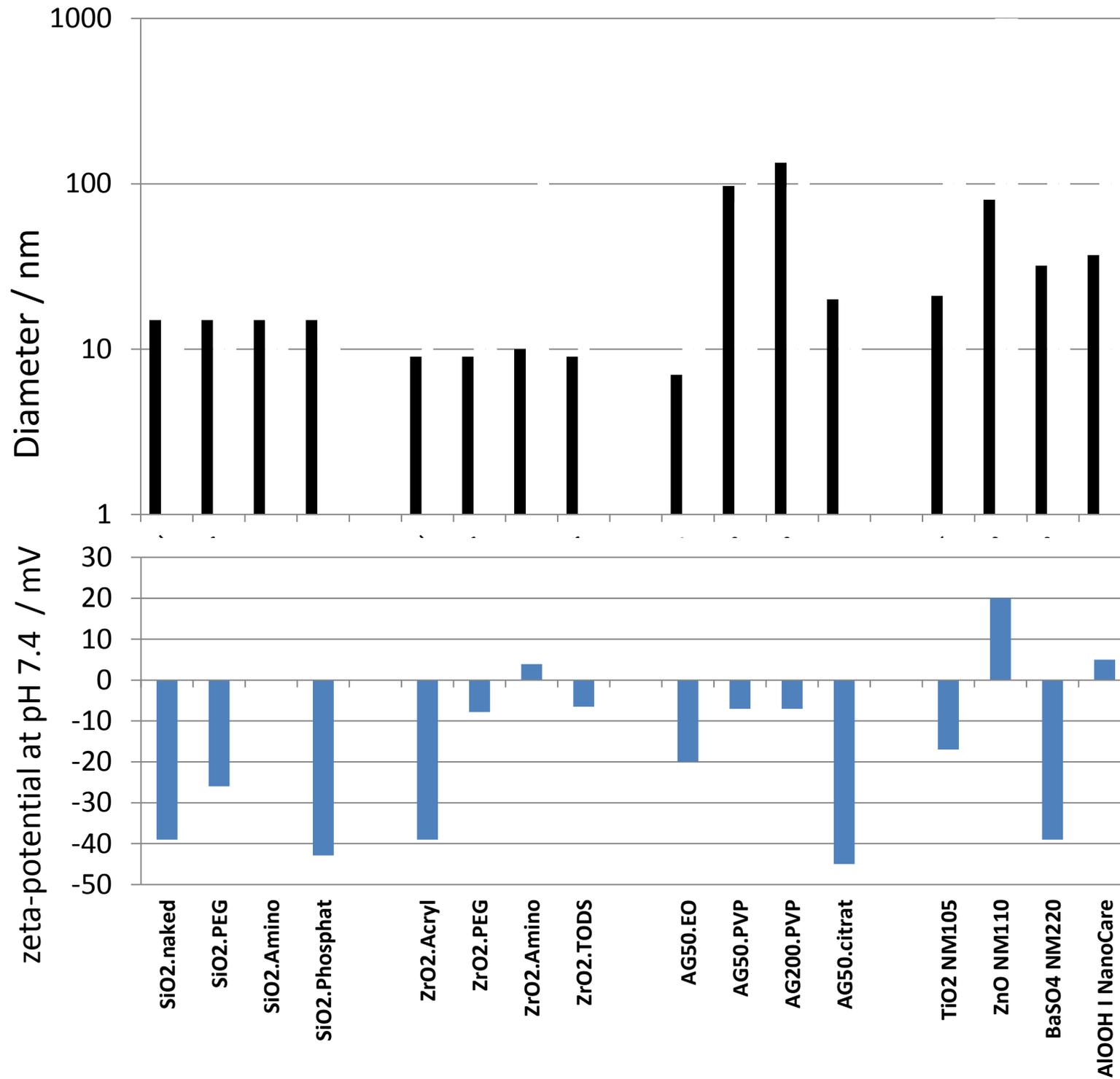
# Systematische Matrix von Materialien: Größe, Ladung, Dispergierbarkeit

---



Ladung:  $\zeta$ -potential  
in H<sub>2</sub>O at pH 7.4

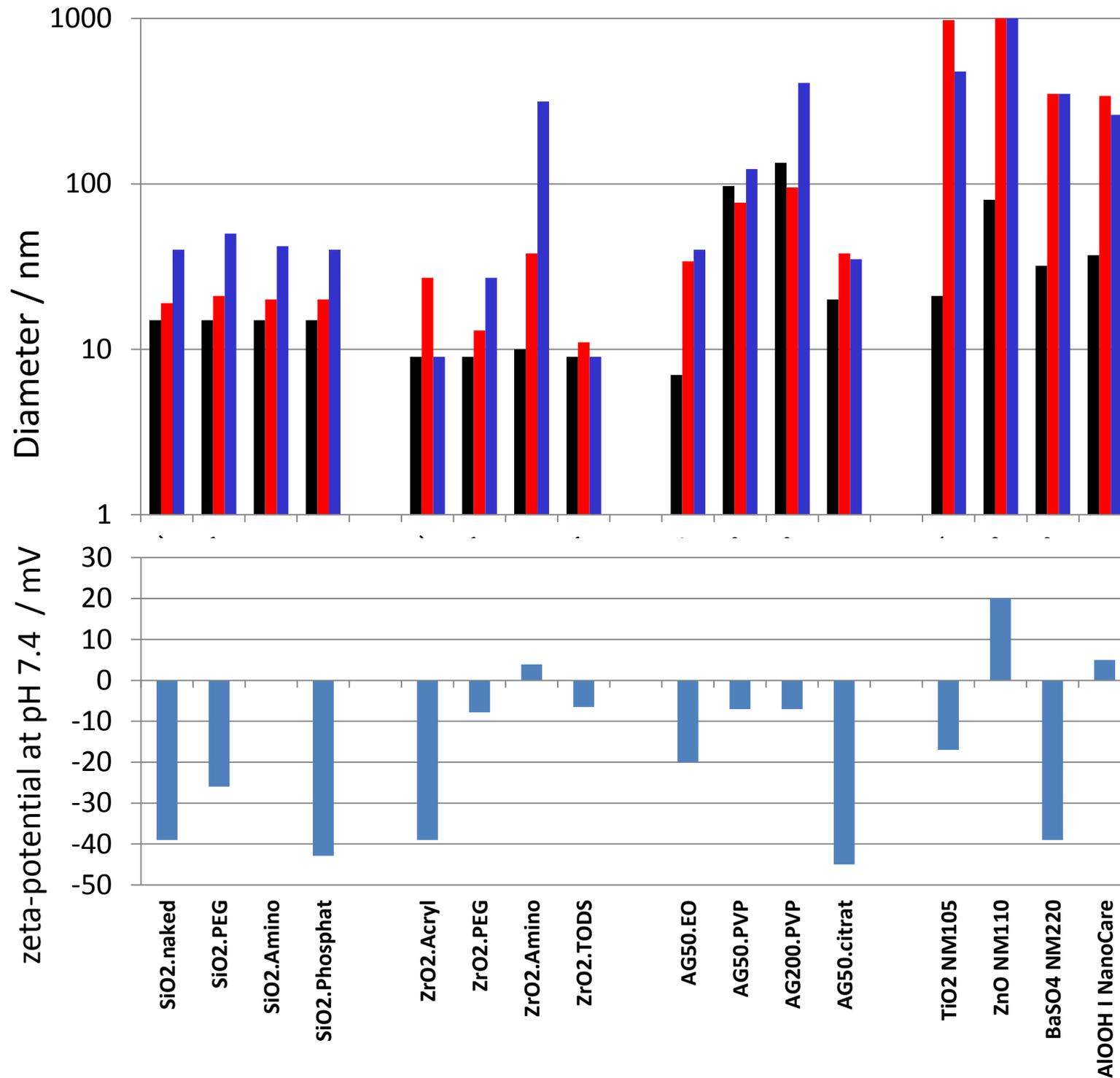
# Systematische Matrix von Materialien: Größe, Ladung, Dispergierbarkeit



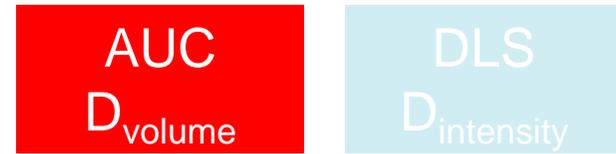
Primärpartikel: TEM

Ladung:  $\zeta$ -potential  
in H<sub>2</sub>O at pH 7.4

# Systematische Matrix von Materialien: Größe, Ladung, Dispergierbarkeit



Dispergierbarkeit in H<sub>2</sub>O



Primärpartikel: TEM

Ladung:  $\zeta$ -potential  
in H<sub>2</sub>O at pH 7.4

# Systematische Matrix von Materialien

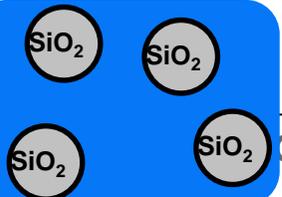
Nanomaterial	Pulver / Dispersion	Lieferant
TiO <sub>2</sub> NM105 (OECD)	Pulver	Mercator
ZnO NM110 (OECD)	Pulver	Mercator
BaSO <sub>4</sub> NM220 (OECD)	Pulver	Solvay
Böhmit I (AlOOH, NanoCare)	Pulver	Bayer TS
nanoGEM_TiO <sub>2</sub> @Eu	Pulver	IUTA
nanoGEM.SiO <sub>2</sub> @Si	Pulver	IUTA
nanoGEM.SiO <sub>2</sub> .FITC	Dispersion	Bayer TS
nanoGEM_Ag_50.EO	Dispersion	Bayer TS
nanoGEM_Ag_50.PVP	Dispersion	Bayer TS
nanoGEM_Ag_50.citrat	Dispersion	Bayer TS
nanoGEM_Ag_200.PVP	Dispersion	Bayer TS
[nanoGEM_Ag_200.EO ]	Dispersion	Bayer TS
nanoGEM_SiO <sub>2</sub> .naked	Dispersion	BASF
nanoGEM_SiO <sub>2</sub> .PEG	Dispersion	BASF
nanoGEM_SiO <sub>2</sub> .amino	Dispersion	BASF
nanoGEM_SiO <sub>2</sub> .phosphat	Dispersion	BASF
nanoGEM_ZrO <sub>2</sub> .acryl	Dispersion	CeraNovis
nanoGEM_ZrO <sub>2</sub> .PEG	Dispersion	CeraNovis
nanoGEM_ZrO <sub>2</sub> .amino	Dispersion	CeraNovis
nanoGEM_ZrO <sub>2</sub> .TODS	Dispersion	CeraNovis
nanoGEM_PA.0%SiO <sub>2</sub>	Platte	BASF
nanoGEM_PA.4%SiO <sub>2</sub>	Platte	BASF
nanoGEM_PA.10%SiO <sub>2</sub>	Platte	BASF

SiO<sub>2</sub>

Ag

SiO<sub>2</sub>

ZrO<sub>2</sub>



**Dank an alle Materialhersteller:**

Tim Hülser, IUTA

Stefanie Eiden, Bayer  
 Sebastian Hellweg, Bayer  
 Matthias Voetz, Bayer

Roman Zieba, BASF  
 Wendel Wohlleben, BASF

Heike Schneider, CeraNovis  
 Frank Meyer, CeraNovis

Claus Gabriel, BASF

... und viele Charakterisierer