

# **Bakterizid-Ausrüstung von Kunststoffen mittels Silber- und Silberlegierungs-Nanopartikeln**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
der Universität des Saarlandes

von

Diplom-Chemiker  
**Nikolay Stefanov Plachkov**

Saarbrücken  
(2006)

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Synthese von Nanopartikeln	5
2.1. Top-Down	6
2.1.1. Kugelmahlen	6
2.1.2. Plastische Deformation	7
2.2. Bottom-up	8
2.2.1. Intergaskondensation	8
2.2.2. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	9
2.2.3. Gepulste Elektrodeposition	10
2.2.4. Chemische Methoden	11
2.2.4.1. Fällung	11
2.2.4.2. Sol-Gel-Prozess	13
2.2.4.3. Mikroemulsionsverfahren	14
2.2.5. Mikroorganismen	15
3. Nanogold und Nanosilber – Historisches	16
4. Legierungen	18
4.1. Legierungstypen	19
4.2. Substitutionsmischkristalle	20
4.3. Das System Silber – Gold	21
4.4. Das System Kupfer – Gold	21
5. Titandioxid (TiO <sub>2</sub> )	23
5.1. TiO <sub>2</sub> – Herstellung	24
5.1.1. Sulfatverfahren	24
5.1.2. Chloridverfahren	25
5.2. TiO <sub>2</sub> – Anwendung	26
5.3. TiO <sub>2</sub> – Photokatalyse	26
6. Antimikrobielle Eigenschaften von Silber	29
6.1. Wirkungsweise des Silbers	30
6.2. Resistenz	31
6.3. Verträglichkeit des Silbers	31
7. Chemische und kolloidale Stabilität	32
8. Optische Eigenschaften von Nanopartikeln	36

8.1. Dipol – Plasmonenresonanz	38
8.2. Diskrete Dipol – Approximation (DDA)	40
8.3. Partikelgrößenverteilung	41
8.4. Oberflächenladung der Teilchen	41
9. Polymere – kurze Einführung	43
9.1. Thermoplaste	44
9.2. Elastomere	44
9.3. Duroplaste	44
9.4. Herstellung von Polymere	44
9.4.1. Polykondensation	44
9.4.2. Polymerisation	45
9.4.3. Polyaddition	47
9.5. Modifizierung von Polymere	47
10. Verwendete Messmethoden	50
10.1. UV/Vis-Spektroskopie	50
10.1.1. Licht und Farbe	50
10.1.2. UV/Vis-Spektroskopie – Messprinzip	51
10.2. Dynamische Lichtstreuung	53
10.3. Röntgendiffraktometrie	56
10.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	59
11. Verwendete Geräte	62
11.1. UV/Vis-Spektrometer	62
11.2. Transmissionselektronenmikroskop	62
11.3. Röntgen Diffraktometer	62
11.4. Photonenkorrelationsspektrometer	62
11.5. Sprühtrockner	63
11.6. Hochtemperaturrohröfen	63
11.7. Heißpresse	63
11.8. Mikrotom	63
12. Ergebnisse: „Bakterizide Polymere durch nanoskalige Zusätze“	64
12.1. Silberkolloide	67
12.1.1. Silberkolloide in Wasser	67
12.1.1.1. Silber 1	67
12.1.1.2. Silber 2	69

12.1.1.3. Silber 3	71
12.1.1.4. Silber 4	74
12.1.2. Trocknen der Silberkolloide	77
12.1.3. Silberkolloide in organischen Lösungsmitteln	82
12.1.3.1. Silber 5	82
12.1.3.2. Silber 6	85
12.1.3.3. Silber 7	87
12.2. Silberlegierungen	88
12.2.1. Silber-Goldlegierungen in Wasser	88
12.2.2. Silber-Kupferlegierungen in Wasser	94
12.3. Silberdekoriertes TiO <sub>2</sub> (Ag@TiO <sub>2</sub> )	97
12.3.1. Variante 1	97
12.3.1.1. TiO <sub>2</sub> mit Silber 3	98
12.3.1.2. TiO <sub>2</sub> mit Silber 1	101
12.3.2. Variante 2	102
12.3.2.1. UV-Licht	104
12.3.2.2. Hochtemperaturrohrofen	106
13. Stabilisierung von Gold- und Silberkolloiden mit schwefelhaltigen Verbindungen	112
13.1. Präparation von Goldkolloiden	112
13.1.1. Gold 1	112
13.1.2. Gold 2	113
13.1.3. Gold 3	113
13.2. Herstellung von Kolloiden mit Schwefelverbindungen	114
13.2.1. Variante 1	114
13.2.2. Variante 2	115
13.3. Ergebnisse der Herstellung	116
13.3.1. Mercaptopropionsäure (MPS)	116
13.3.2. 11-Mercaptoundecansäure (MUA)	117
13.3.3. Mercaptobernsteinsäure (MBS)	117
13.3.4. Mercaptopropansulfonsäure (MPSS)	118
13.3.5. Mercaptoethylamin (MEA)	118
13.3.6. 1-Undecanthiol (UDT)	119
13.4. Übersicht der Herstellungsergebnisse	120

13.5. Ergebnisse der TEM-Messungen	122
13.6. Aufkonzentrierung der Proben	124
13.6.1. 11-Mercaptoundecansäure (MUA)	124
13.6.2. 1-Undecanthiol (UDT)	125
13.7. Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie	127
13.7.1. 11-Mercaptoundecansäure (MUA)	127
13.7.2. Mercaptobernsteinsäure (MBS)	129
13.7.3. Mercaptopropansulfonsäure (MPSS)	130
13.7.4. 1-Undecanthiol (UDT)	131
13.8. Bemerkung	133
14. Silbernanoprismen	134
14.1. Nanoprismen 1	135
14.2. Nanoprismen 2	138
14.3. Nanoprismen 3	139
15. Kupferkolloide und Kupferlegierungen	142
15.1. Kupferkolloide	142
15.1.1. Kupfer 1	142
15.1.2. Kupfer 2	145
15.1.3. Kupfer 3	146
15.1.4. Kinetik	148
15.2. Kupferlegierungen	151
15.2.1. Kupfer-Gold	151
16. Zusammenfassung und Ausblick	154
Anhang 1	159
Anhang 2	163
Anhang 3	175
Literaturliste	180

Das Projekt „Spritzgussteile mit bakterizider Wirkung durch nanoskalige Zusätze“ wurde durch die AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen) finanziell gefördert.

Drei Arbeitsgruppen mit Kompetenzen in den Bereichen Nanomaterialien, Kunststofftechnologie und Biowissenschaften haben in dem Projekt zusammen gearbeitet.

**Forschungsstelle 1:**

Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.

Deutsches Kunststoff – Institut

Schloßgartenstr. 6, 64289 Darmstadt

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Matthias Rehahn

**Forschungsstelle 2:**

Universität des Saarlandes

Institut für Physikalische Chemie

Geb. B 2 2, 66123 Saarbrücken

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Rolf Hempelmann

**Forschungsstelle 3:**

Universität des Saarlandes

Institut für Biochemie

Geb. B 2 2, 66123 Saarbrücken

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Rita Bernhardt

# 1. Einleitung und Problemstellung

Das vergangene Jahrhundert kann als das Jahrhundert der Kunststoffe angesehen werden. Polymere wurden zu einem unersetzlichen Bestandteil der modernen Gesellschaft. Sie wurden in verschiedensten Bereichen in großem Maße eingesetzt. Es stellte sich aber heraus, dass einige der Polymere auch negative Eigenschaften mit sich brachten. Die Polymeroberfläche zieht stark verschiedene Bakterien und Viren an, die pathogen auf Menschen wirken können. Untersuchungen der Universität von Arizona [DAD, RUS] wiesen pathogene Bakterien in Proben von Telefonen, Kugelschreibern und Armlehnen nach. Ein beliebter Sammelplatz von Mikroorganismen sind auch Chipkarten. So wiesen Untersuchungen des Klinikums Erfurt auf Chipkarten eine im Vergleich zu Geldscheinen doppelt so hohe Konzentration bakterizider Keime nach. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass z. B. mit der Weitergabe von Krankenversicherten- oder Telefonkarten selbst Augenerkrankungen und Lungentuberkulose übertragen werden können.

Das Interesse an antibakteriellen Kunststoffen steigt nicht nur im Medizin- und Lebensmittelbereich in zunehmendem Maße, auch Alltagsgegenstände müssen als potentielle Verbreitungswege von Bakterien angesehen werden.

Insbesondere bei Bauteilen, die im Gesundheitsbereich oder in der Lebensmitteltechnik eingesetzt werden, müssen seit langem die Oberflächen kurz vor dem Gebrauch desinfiziert werden. Ein anderer praktischer Weg besteht darin, Bauteile, die bakterizide Stoffe enthalten, einzusetzen. Da die geforderte Wirtschaftlichkeit die Menge der bakteriziden Stoffe sehr stark einschränkt, lässt man für diese letztgenannte Methode sehr häufig bakterizide Stoffe in die Oberflächen von Bauteilen eindiffundieren. Erste Versuche [BER], antibakteriell wirkende Materialien durch eine Zugabe nanoskaliger Bakterizide zu erreichen, führten zu Erkenntnissen, dass der Einsatz nanoskaliger Bakterizide möglicherweise den Anteil der Additive bei gleicher antibakterieller Wirkung auf Grund der vergrößerten aktiven Oberfläche drastisch senken könnte.

Die Lösungsansätze, Oberflächen kurz vor dem Gebrauch zu desinfizieren oder auch nachträglich bakterizide Stoffe in die Oberfläche eindiffundieren zu lassen – führen zu sehr hohen Kosten und bedeutenden gesundheitlichen Risiken. Mit der nachträglichen Behandlung der Kunststoffoberflächen sind zusätzlich technologische Schwierigkeiten verknüpft. Um die Diffusion der Bakterizide in die Oberfläche des Kunststoffes zu ermöglichen wird entweder die Oberfläche nachträglich modifiziert oder aber der Kunststoff selbst enthält Poren. Durch die Verwendung von Silika-Compounds können Porenvolumen von 0,3 – 1,8 cm<sup>3</sup>/g und Porendurchmesser von 25 nm (Grace-Chenicals & Co.) erreicht werden. So modifizierte Polymeroberflächen werden dann mit diffusionsfähigen Bakteriziden nachbehandelt [HAG]. Die Nachbehandlung mit typischen bakteriziden Metallen (z.B. Silber, Kupfer, Gold, Quecksilber, Zinn, Zink, Wismut, Cadmium, Chrom) oder Mischungen dieser Metalle führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Andere antibakterielle Stoffe, wie z.B. amorphe Aluminosilikate oder kristalline Zeolithe, können nicht in feuchter Umgebung verwendet werden, da sie unter Wassereinfluss zerfallen.

Eine andere Möglichkeit, antibakterielle Materialien herzustellen, in dem Bakterizide direkt in den Kunststoff eingemischt werden, führte in der Vergangenheit nicht zum Erfolg, weil hier bislang sehr hohe Konzentrationen an Bakteriziden notwendig waren, um eine ausreichende Wirkung zu erreichen. Außerdem ist in diesem Fall auch aufgrund der hohen Additivanteile mit einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, einer Farbschwächung und einem fleckigen Erscheinungsbild zu rechnen.

Ein alternativer Weg zur Lösung des Problems mit hohem Bakterizidanteil liegt im geplanten Vorhaben, nanoskalige Zusätze zur Polymeradditivierung zu verwenden. Somit wird eine größere aktive Oberfläche geschaffen, die in direkter Verbindung mit der bakteriziden Wirkung steht. Es wird also viel weniger an bakterizidem Stoff benötigt, um die selbe oder sogar bessere Wirksamkeit zu erreichen. Damit könnten auch die Herstellungskosten der Bakterizide sinken.

Dabei soll im Rahmen der Arbeiten Silber als bakterizider Zusatzstoff verwendet werden. Silber lässt sich von den obengenannten Materialien besonders vorteilhaft verwenden, da Silber bei Bakterienstämmen nicht zur Ausbildung von Resistenzen



[RUS1, SLA] durch Mutation führt und gleichzeitig in geringen Dosierungen für Menschen völlig ungefährlich ist [RUS, GRI, JAN].

Für die nanoskalige Polymeradditivierung mit Silber ergeben sich für die Aufgabe der Herstellung von bakterizid ausgerüsteten Spritzgussbauteilen drei wissenschaftlich–technische Problemfelder:

Erstens das bislang fehlende Know–how zur sicheren und wirtschaftlichen Herstellung von compoundierfähigen Silber- bzw. Silber–Legierungs–Nanopartikeln, die sich in beliebige oder zumindest sehr viele Kunststoffe einarbeiten lassen. Aufgrund der hohen Kosten dieser Materialien ist es notwendig, deren Einsatzmengen zu beschränken. Dabei ist auch die bakterizide Wirkung nanoskaliger Teilchen weitgehend unerforscht.

Die Herstellung im industriellen Maßstab und die anwendbare Verfahrenstechnik zum Einarbeiten des Silbers (Compoundierungstechnologie) könnte sich auch als problematisch erweisen. Das größte Problem beim Einsatz von Nanomaterialien ist die Agglomerat- bzw. Aggregat- oder auch Clusterbildung. Dadurch wird die aktive Oberfläche reduziert und somit auch die bakterizide Wirkung. Die angestrebte Unterdrückung der Agglomeratbildung und das Erreichen einer homogenen Dispergierung von nanoskaligen Partikeln in Kunststoffen ist bislang nicht ausreichend untersucht worden.

Des Weiteren gibt es derzeit kein Know–how für wirtschaftlich und technologisch sinnvolle Prozessbedingungen beim Spritzgießen der Materialien. Die Parameter müssen noch optimiert werden, so dass die Agglomeration des Nanofüllstoffes vermieden werden kann. Für den Zweck sollten aber auch die Nanoteilchen dementsprechend modifiziert werden.

In einer weiteren Arbeit außerhalb dieses Projekts sollen auch die Silber-, Kupfer- und Goldkolloiden näher untersucht werden. Solche anorganische Nanoteilchen sind sehr interessant aufgrund ihrer optischen Eigenschaften, die von der Partikelgröße und der Partikelform stark abhängig sind. Sie finden zahlreiche Anwendungen in unterschiedlichsten Bereichen wie z. B. Bioanalyse [SIH, JIN, SAN, RAS],

biomedizinische Diagnostik [PEN, RAS], Ramanspektroskopie [JIN] und Katalysatoren in den Brennstoffzellen [NJO].

## 2. Synthese von Nanopartikeln

Nanopartikel können als sehr kleine Ausschnitte aus dem Gitter eines Festkörpers angesehen werden. Sie lassen sich deshalb auf dieselbe Weise herstellen wie der entsprechende Festkörper. Dabei werden zwei unterschiedliche Routen angewandt:

1. *Top-down*. Hierbei handelt es sich um Methoden, bei denen Festkörper durch mechanische Einwirkung bis auf nanoskalige Dimensionen verkleinert werden.
2. *Bottom-up*. Bei dieser Methode wird vom atomaren Zustand ausgegangen. Es werden zunächst Keime gebildet, deren Oberfläche eine sehr hohe freie Energie aufweisen. Die Oberfläche wird durch Reaktion mit einem weiteren Atom oder Ion abgesättigt, was nach weiterem Wachstum zur Ausbildung eines Festkörpers führen kann. Für die Herstellung von Nanoteilchen muss das Wachstum bei einer Größe von wenigen Nanometern gestoppt werden, indem die Oberflächenatome elektronisch oder sterisch durch Zugabe von weiteren adsorbierten Molekülen passiviert werden.

Da die *Top-down*-Methoden meist aufwändige Apparaturen erfordern, sind die aufbauenden Synthesen (*Bottom-up*) wesentlich weiter verbreitet. Beide Methoden können zu nanometergroßen Dimensionen in verschiedenem Ausmaß führen. Nanosysteme werden in einer oder mehreren Dimensionen nanoskalig strukturiert:

1. Eindimensional nanostrukturierte Systeme, z.B. ultradünne Schichten
2. Zweidimensional nanostrukturierte Systeme, z.B. Nanoleitungen, Quantendrähte
3. Dreidimensional nanostrukturierte Systeme, z. B. Quantenpunkte, Nanopulver, funktionale supramolekulare Systeme.

## 2.1. Top-down

### 2.1.1. Kugelmahlen

Die Zerkleinerung des Mahlgutes erfolgt in einer Kugelmühle, die aus einem geschlossenen Zylinder und dem Mahlmittel (Kugeln oder kurze Zylinder) besteht. Der Zylinder wird um die horizontale Achse gedreht. Die Pulverteilchen werden dabei sowohl am Mahlmittel als auch an der Wand zerschlagen (Abbildung 1).

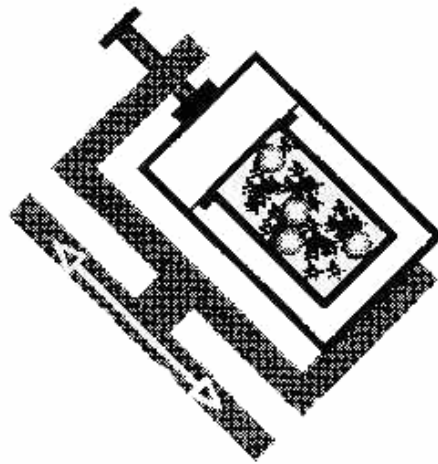


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Kugelmühle [NAT]

Die Effizienz des Mahlprozesses hängt vom Verhältnis der Größe, dem spezifischen Gewicht und der Härte von Mahlgut und Mahlmittel ab. Schwere Mahlmittel sind effizienter. Ein Problem beim Kugelmahlen ist der Abrieb an der Wand und an den Mahlmitteln, der zu Verunreinigungen führt. Die Kugeln bestehen aus harten Materialien wie z. B. Stahl oder Wolframcarbid (WC).

Durch Kugelmahlen lassen sich auch Legierungen herstellen. Das ist eine der wenigen Möglichkeiten, ein amorphes Material ohne Unterkühlung einer Schmelze herzustellen. Das Legieren erfolgt durch ständige mechanische Einwirkung der Kugeln auf die feinen Pulverkörner, die dann miteinander zu einer amorphen Pulverlegierung reagieren.

Durch die starken mechanischen Kräfte wird das Mahlgut oft beschädigt und verunreinigt, außerdem ist die Partikelgrößenverteilung relativ breit. Wegen dieser Nachteile verlor das Kugelmahlen in der letzten Zeit an Bedeutung [EDE, NAT].

### **2.1.2. Plastische Deformation**

Deformationen im Zusammenhang mit der irreversiblen Verformbarkeit eines Materials werden mit dem Begriff der Plastizität beschrieben. Das Material in seiner mechanischen Eigenschaft wird als plastisch bezeichnet. Irreversible plastische Deformation setzt voraus, dass der bindungschemische Verbund zwischen den Atomen lokal gelöst wird. Eine Überwindung der Kohäsion erfolgt dabei nur lokal in kleinen Teilen der Struktur, während der übrige Teil weiterhin für den inneren Zusammenhalt sorgt. Die lokale Überwindung der Kohäsionskräfte entspricht den Strukturverhältnissen an der Versetzungslinie von Liniendefekten, deren Migration auch als atomarer Mechanismus plastischer Deformation zu betrachten ist. Die plastische Deformation entspricht einer mechanischen Translation innerhalb einer strukturell vorbestimmten Translationsebene entlang einer oder mehrerer ausgewählten Gitterrichtungen.

Auf diese Weise können auch Nanostrukturen hergestellt werden; z.B. wird eine dünne Metallfolie mit einem Druck von 10 GPa zwischen zwei Stempel gepresst und dadurch verformt. Durch die starke Krafteinwirkung entstehen zunächst viele Versetzungen und anschließend nanokristalline Strukturen.

Nachteile dieser Methode sind die relativ große Kristallitgröße (ca. 80 nm) und viele Gitterfehler, die durch das Zusammenpressen entstehen [NAL, EDE, NAT].

## 2.2 Bottom-up:

### 2.2.1. Inertgaskondensation

Die Inertgaskondensation (IGC – Inert Gas Condensation) hat den Vorteil, dass sie sowohl auf Lösungsmittel als auch auf Precursor verzichtet und somit eine Verunreinigung leichter verhindert werden kann.

Das Ausgangsmaterial wird in einer inerten Atmosphäre (z. B. Helium) bei niedrigem Druck verdampft (Abbildung 2.). Die Dämpfe werden schließlich durch Stöße mit dem Atmosphärgas abgekühlt.

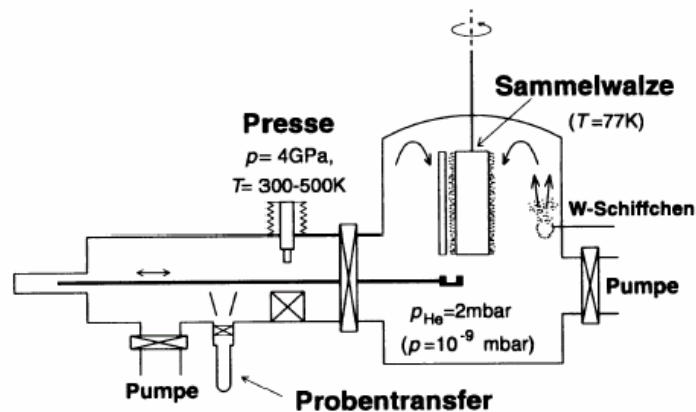


Abb. 2. Schematische Darstellung einer Inertgaskondensationsanlage [HEM]

Der Dampf ist sehr stark übersättigt und es kommt zur homogenen Keimbildung von festen Teilchen. Die Vergrößerung der Keime erfolgt durch Zusammenlagerung mehrerer Keime oder durch Wachstum. Die Kristallite sammeln sich auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Walze und werden von dort abgeschabt. Anschließend wird das Pulver kompaktiert [NAL, HEM, NAT].

## 2.2.2. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD – Chemical Vapour Deposition) dient dazu, aus gasförmigen, molekularen Vorstufen dünne Schichten verschiedener Festkörper definierter Zusammensetzung auf unterschiedlichen Substraten zu erzeugen.

Im CVD-Prozess werden chemische Verbindungen in die Gasphase gebracht, zum Ort ihrer Abscheidung transportiert und dort durch verschiedene Arten der Energiezufuhr (die Reaktion wird durch Wärme oder durch ein Plasma aktiviert) in der Gasphase oder auf der Substratoberfläche zersetzt (Abbildung 3.)

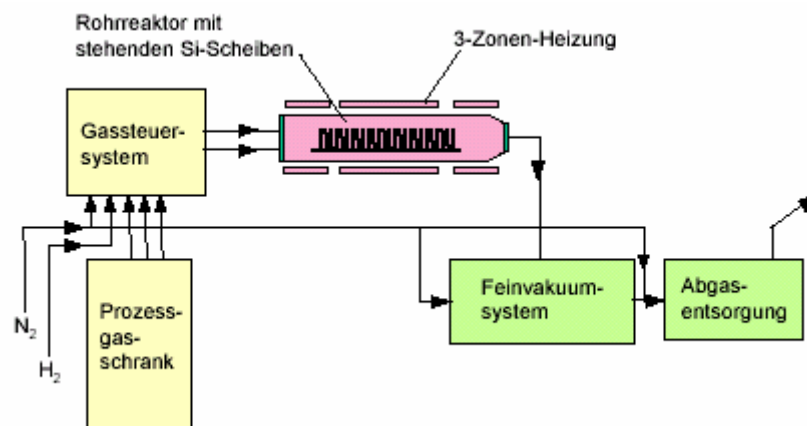


Abb. 3. Aufbau einer CVD-Anlage

Neben der Schicht entstehen bei der Reaktion flüchtige Nebenprodukte. Häufig wird das Reaktionsgas mit einem Trägergas verdünnt. Die Reaktion soll auf die Substratoberfläche beschränkt ablaufen und nicht im Gasraum, da die Gasphasenreaktion zu Partikeln und lockeren Schichten führt [EDE, NAL].

Eine besondere Eigenschaft des CVD-Verfahrens ist die hohe Streukraft des Verfahrens. Es gibt eine ganze Reihe von Varianten dieser Methode, je nach Applikation und Ausgangsstoffen wie z.B. PECVD (Plasma Enhanced CVD), hier kann die Temperaturbelastung des Substrats reduziert werden. Bei dem LPCVD (Low Pressure CVD) wird bei einem niedrigen Druck gearbeitet. Mit MOCVD (Metal Organic CVD) wird die chemische Abscheidung aus metallorganischen Ausgangsverbindungen bezeichnet [NAL].

### 2.2.3. Gepulste Elektrodeposition

Elektrolyse mit gepulstem Strom ist in der Galvanik eine lang bekannte Technik. Mit dieser Methode lassen sich nanokristalline Metalle wie z. B. nano-Palladium [NAT1], nano-Kupfer [NAT2], nano-Silber [VIL] und auch Legierungen [NAT3] herstellen.

Bei der gepulsten Elektrodeposition (PED – Pulsed Electrodeposition) wird aus Salzen des Metalls (z. B.  $\text{NiSO}_4$  oder  $\text{HAuCl}_4$ ), die die nanokristalline Probe bilden sollen, eine elektrolytische Lösung hergestellt. Durch Anlegen von rechteckförmigen Strompulsen an zwei in der Lösung befindlichen Elektroden scheidet sich an der Kathode das Metall ab (Abbildung 4).

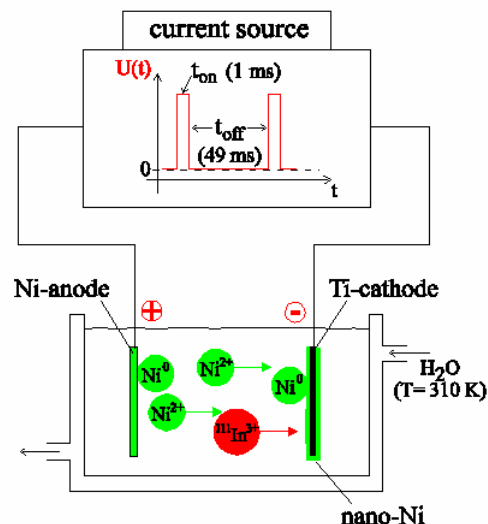


Abb. 4. Herstellung von nano-Nickel mittels PED [NSS]

Durch Variation der Zusammensetzung der elektrolytischen Lösung, der Stromstärke und der Pulsdauer kann die Korngröße der nanokristallinen metallischen Abscheidungen beeinflusst werden [NAT1].

Um eine Agglomeration zu vermeiden, müssen dem Elektrolyten oberflächenaktive Stoffe zugesetzt werden, welche die Nanopartikel umhüllen.



## 2.2.4. Chemische Methoden

### 2.2.4.1 Fällung

Die Fällung von festen Materialien ist eine weit verbreitete Technik zur Herstellung von feinen Partikeln. Der Prozess wird im allgemeinen in wässrigen oder in nichtwässrigen Lösungen durchgeführt, welche die gelösten Metallsalze enthalten. Durch Zugabe von Reduktionsmitteln entstehen viele Keime, deren Wachstum hauptsächlich durch die Diffusion kontrolliert wird. Zur Herstellung von monodispersen Nanoteilchen spielen die Konzentration der Reagenzien sowie die Temperatur eine wichtige Rolle. Im allgemeinen können die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung durch Variation der Bedingungen (u. a. Temperatur und pH-Wert) gesteuert werden. Durch kontrollierte Fällung beim basischen pH können auch Ferrofluide (magnetische Flüssigkeiten) synthetisiert werden [GOO, KAC], eine schematische Darstellung einer Fällung ist in Abbildung 5 zu sehen:

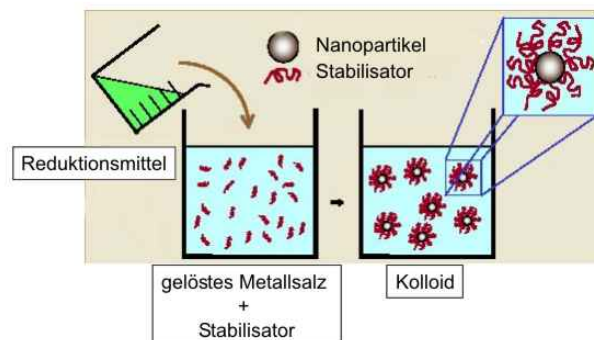
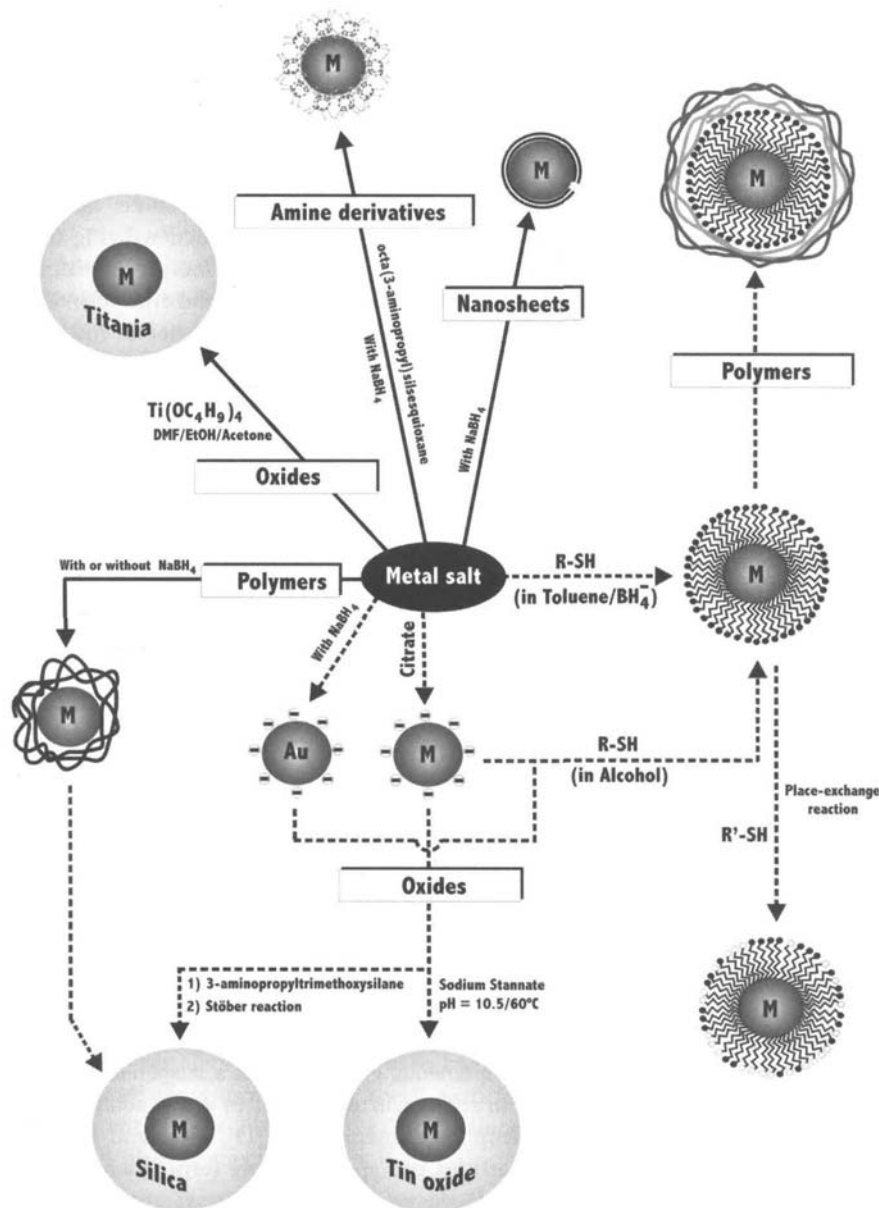


Abb. 5. Fällung – schematische Darstellung

Die Nanopartikel weisen eine sehr große aktive Oberfläche auf, die aber auch eine sehr große freie Oberflächenenergie besitzt, die auf irgendeine Art stabilisiert werden muss, damit eine Agglomeration vermieden wird.

Viele Techniken benutzen Tenside zur Stabilisierung von Nanoteilchen. Ein Tensid ist ein oberflächenaktiver Stoff, der eine amphipathische Struktur in dem entsprechenden Lösungsmittel hat [EDE].

In Abbildung 6 ist ein Schema mit verschiedenen Varianten zur Stabilisierung und Funktionalisierung von Nanoteilchen dargestellt:



**Abb. 6.** Schematische Darstellung von Stabilisierung und Funktionalisierung von Nanoteilchen [CAR]

Die durchgezogenen Linien stehen für verschiedene Synthesemethoden, in denen die Partikel in Anwesenheit von schützenden Schichten formiert sind.

Die gestrichelten Linien entsprechen Syntheserouten, bei denen die Partikel zuerst präpariert werden und dann noch nachträglich durch bestimmte Reagenzien

stabilisiert oder aber auch dementsprechend je nach Applikation zusätzlich funktionalisiert werden [CAR].

Durch kontrollierte Fällung im Fall von Silber und Gold lassen sich nicht nur isotrope (kugelförmige) Partikel herstellen, sondern auch anisotrope. Durch anschließende Energiezufuhr (Wärme [SUN] oder Bestrahlung mit sichtbarem Licht [WILL]) werden in den zuerst sehr kleinen sphärischen Teilchen Wachstum und Morphologieänderungen hervorgerufen. So können Teilchen mit den unterschiedlichsten Formen wie z. B. Nanoprismen [MÉT, JIN1], Nanowürfel [JIN2, YUD], Nanostäbchen [JAN1, JAN2], Nanodrähte [JAN2, SUN1] erzeugt werden.

#### **2.2.4.2. Sol-Gel-Prozess**

Metalloxidteilchen werden auch in der flüssigen Phase beim so genannten Sol-Gel-Prozess hergestellt. Dabei handelt es sich um eine Synthesemethode zur Herstellung von oxidischen anorganischen Materialien ausgehend von flüssigen Substanzen. Als Ausgangsmaterialien im technischen Sol-Gel-Prozess werden hydrolysierbare anorganische Verbindungen eingesetzt. Die größte technische Bedeutung besitzen hierbei Alkoxyverbindungen verschiedener Elemente. Gebräuchlich sind vorwiegend Alkoxide von Silicium, Titan, Aluminium und Zirkon. Es werden auch Verbindungen des Zinns eingesetzt [FEN].

Das chemische Grundprinzip des Syntheseweges kann hier z. B. an einer Alkoxyverbindung des Siliciums erläutert werden. Alkoxide des Siliciums werden auch als Silane bezeichnet. Im ersten Reaktionsschritt werden Silanverbindungen hydrolysiert, d.h. in Gegenwart von bestimmten Katalysatoren mit Wasser umgesetzt. Es erfolgt teilweise die Bildung von reaktiven Silanolen (Si-OH), bei denen Alkoholreste am Silicium durch OH-Gruppen ersetzt werden. Die gebildeten Alkohole verbleiben in der Regel im Sol. Die Hydrolyse führt zum reaktiven Zwischenprodukt, dem Sol, bei dem die hydrolysierten Siliciumverbindungen als kolloidale Teilchen vorliegen. Das Sol ist eine dünnflüssige und farblose Flüssigkeit, die als Beschichtungstoff fungieren kann. In einem zweiten Reaktionsschritt, einer Kondensationsreaktion, wird das Sol zu Polysiloxanen umgesetzt (Gelzustand) [FEN, BRI, EDE].

### 2.2.4.3. Mikroemulsionsverfahren

Bei diesem Verfahren handelt es sich um supramolekulare Assoziate organischer Moleküle, die einen so genannten „Nanoreaktor“ [HAM] bilden, in dem dann chemische Reaktionen durchgeführt werden. Die Partikelgröße wird durch die Größe der Nanoreaktoren bestimmt.

Inverse Mizellen sind typische supramolekulare Systeme in Mikroemulsionen, die im allgemeinen aus Wasser und Öl bestehen (Abbildung 7). Die Mikroemulsionen sind kolloidale thermodynamisch stabile Systeme.

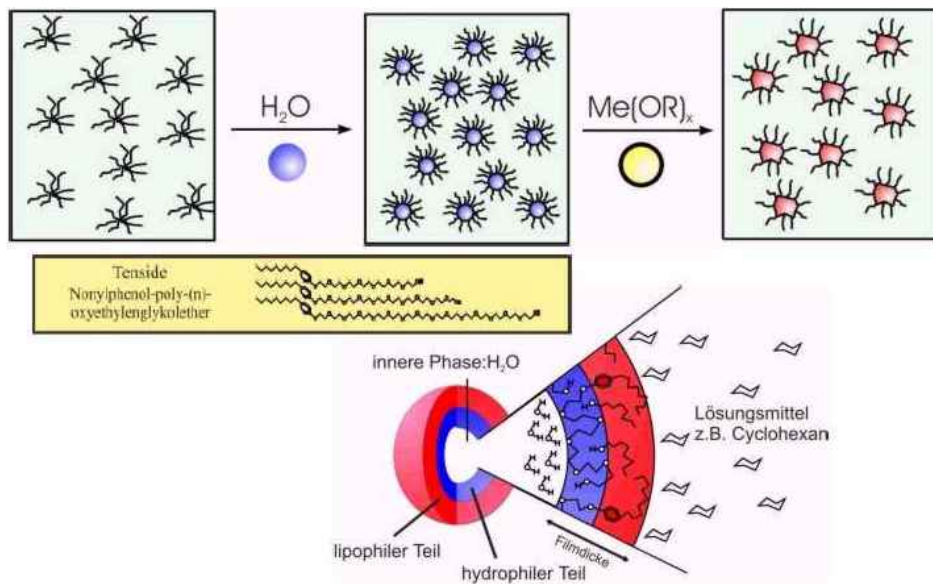


Abb. 7. Schema eines Mikroemulsionsverfahrens [HEM]

Wasser und Öl sind unmischbar auf Grund ihrer hohen Grenzflächenenergie. Diese Energie kann aber durch Zugabe von Tensiden, die einen amphiphilen Charakter aufweisen (Löslichkeit sowohl in Wasser als auch in Öl), stark minimiert werden, was auch zu Mizellen (in unserem Fall auch Nanoreaktoren genannt) einer bestimmten Größe führt [CAR, RÖM, JES].

### 2.2.5. Mikroorganismen

Eine weitere Variante der Präparation eröffnet sich durch Mikroorganismen. Für die Herstellung von Goldnanopartikeln erwies sich der Pilz *Fusarium Oxysporum* als geeignet [MUK].

Im Experiment wurde der Pilz mit einer wässrigen  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung behandelt, wobei sich die Lösung unter Bildung eines Goldkolloids rot färbte. Der Pilz setzt dabei Stoffe frei, die auf das Goldsalz eine reduzierende Wirkung haben. Durch UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen konnte der Stoff als Protein identifiziert werden. Es wird angenommen, dass das Protein sich an die entstehenden Goldnanoteilchen bindet und sie so stabilisiert. Der Prozess kann sowohl intern [JOE, NAI] (in der Zelle) als auch extern [SHA] (außerhalb der Zelle) durchgeführt werden.

### 3. Nanogold und Nanosilber – Historisches

Kolloidales Gold hat eine lange Geschichte und wurde wahrscheinlich zum ersten Mal im Jahre 1612 vom Glasmacher und Alchemisten Antonio Neri [CAR] beschrieben. Noch viel früher wurde Nanogold für dekorative Werkzeuge verwendet. Ein typisches Beispiel ist der *Lycurgus cup* (Abbildung 8), der von den alten Römern im vierten Jahrhundert n. Chr. hergestellt wurde.



Abb. 8. *Lycurgus cup*, (a) im Reflexionslicht und (b) im Transmissionslicht [THE]

Die einzigartigen optischen Eigenschaften vom *Lycurgus cup* sind auf sehr kleine Mengen an Nanogold (40 ppm) und Nanosilber (300 ppm) mit einer Teilchengröße von ca. 70 nm zurückzuführen [MUL, ABH].

Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen an solchen Materialien wurden vom Engländer Michael Faraday [FAR] im Jahre 1857 durchgeführt. Er entwickelte sowohl physikalische als auch nasschemische Methoden zur Herstellung von kolloidalem Gold, wobei er erkannte, dass das Gold in Goldkolloiden in metallischer Form vorliegt. Er schlussfolgerte, dass die rote und violette Farbe auf Quarzoberflächen nichts anderes ist als metallisches Gold, das im Transmissionslicht grün aussieht. Mit dieser Entdeckung wurde er zum Erfinder der Kolloidchemie.

Anfang des 20. Jahrhunderts wurden verschiedene Methoden zur Präparation von ladungsstabilisierten Goldhydrosolen vorgeschlagen, wobei ein Goldsalz mit

organischen Stoffen wie z. B. Formaldehyd und Hydrazin zu elementarem Gold reduziert wurde [ZSI].

Die ersten reproduzierbaren synthetischen Protokolle für die Herstellung von Goldkolloiden durch Reduktion mit Natriumcitrat wurden von Turkevich veröffentlicht [TUR, TUR1, TUR2].

Turkevich postulierte, dass zwei entscheidende Vorgänge die Größe der Metallpartikel beeinflussen: die Keimbildung und das Wachstum (als dritter Schritt ist die Terminierung des Wachstums zu ergänzen). Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann die Keimbildung so kontrolliert werden, dass die entstehenden Keime zum Wachstum der bereits vorhandenen Teilchen benutzt werden.

So kann man Goldkolloide mit nahezu monodispersen Teilchen herstellen, wobei sich die Teilchengröße im Bereich von 10 bis 80 nm einstellen lässt.

Die Methode kann auch für Silberkolloide angewandt werden. Allerdings sind die Ergebnisse bezüglich der Monodispersität nicht befriedigend [TUR, TUR1, TUR2].

Eine weitere Methode zur Herstellung von Goldnanoteilchen wurde 1983 von Schmid [SCH] vorgeschlagen. Hierbei werden die Nanoteilchen mit Phosphin stabilisiert.

Es können noch andere Methoden oder auch Modifikationen der schon oben angesprochenen Methoden aufgezählt werden.

Das Problem hierbei besteht nicht mehr in der Herstellung solcher Kolloide, sondern in der Stabilisierung. Die erhaltenen Teilchen müssen so modifiziert werden, dass sie über längere Zeit stabil bleiben. Dies kann durch Amine [THO, HEA], Polymere [COR, ESU] (Polyolprozess [PIE]) und Thiole [LIN, BEL, DIR] erfolgen.

## 4. Legierungen

Als Legierung bezeichnet man ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, von denen wenigstens eine ein Metall ist. Nach der Anzahl der Elemente, die an der Bildung der Legierung beteiligt sind, unterscheidet man zwischen binären, ternären, quaternären usw. Legierungen. Das Metall, das die Hauptmasse der Legierung bildet, ist das Grundmetall; die anderen Komponenten werden als Zusätze bezeichnet [RÖM].

Obwohl Legierungen schon seit der Bronzezeit bekannt sind, wurden sie erst in jüngster Zeit systematisch untersucht, am erfolgreichsten mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse. Die damit gewonnen Erkenntnisse über intermetallische Systeme gehören zu den größten Erfolgen auf dem Gebiet der Kristallchemie. Vor der Anwendung von Röntgenmethoden beschränkten sich die Untersuchungen zu den Eigenschaften von Legierungssystemen hauptsächlich auf die Beobachtung ihres Verhaltens im flüssigen Zustand. Das Verhalten als Festkörper ließ sich daraus nur indirekt erschließen [EVA].

Zu Beginn versuchte man, metallische Systeme mit Hilfe der Gesetze zur Bildung chemischer Verbindungen zu betrachten. Diese ergaben sich aus der Beobachtung der Stoffklassen, in denen andere Bildungskräfte wirksam sind. Die Legierungen unterscheiden sich aber in vielen Eigenschaften grundsätzlich von anderen chemischen Verbindungen. Sie können durch einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten im gewünschten Verhältnis hergestellt werden. Die allgemeinen Eigenschaften der Elemente, aus denen sie bestehen, bleiben – wenigstens qualitativ – erhalten. Daraus können weitere nützliche Eigenschaften gewonnen werden, z. B. ist Messing härter als Kupfer und Zink und legierter Stahl härter als seine Ausgangsstoffe. Gibt man zu Kupfer ein wenig Aluminium, so kann man seine Härte beträchtlich erhöhen. Das lässt sich damit erklären, dass die größeren



Aluminiumatome eine Art „Verzahnung“ zwischen den Gitterebenen bewirken, so dass diese nicht mehr so leicht gegeneinander verschiebbar sind [RÖM, EVA, KLE].

## 4.1. Legierungstypen

Im allgemeinen Fall spricht man von homogenen und heterogenen Legierungen.

Homogene Legierungen haben wie Lösungen überall die gleiche Zusammensetzung, d. h. ihre Bestandteile sind ineinander löslich. Dies ist auch als Isomorphie bekannt. Ein typisches Beispiel hierfür sind Mischkristalle, bei denen der Bildungszustand der Ausgangsmetalle annähernd erhalten bleibt. In kristallchemischer Hinsicht unterscheidet man drei Arten von Mischkristallen, wobei Isomorphie an die erste Art gebunden ist:

- *Substitutionsmischkristalle*, bei denen sich die betreffenden Atome auf äquivalenten Positionen in der Kristallstruktur gegenseitig ersetzen. Beispiele: Cu–Au-Legierung,  $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$  (Olivin).
- *Additionsmischkristalle* (Einlagerungsmischkristalle), bei denen Atome mit hinreichend kleinen Radien in Lücken bzw. auf Zwischengitterplätze eingelagert werden. Beispiel: Fe–C (Stahl).
- *Subtraktionsmischkristalle*, bei denen ein Teil der Positionen in der Kristallstruktur nicht besetzt wird.

Durch die Bildung von Mischkristallen entstehen im allgemeinen nichtstöchiometrische chemische Verbindungen, sogenannte Bertholide (im Gegensatz zu den stöchiometrischen Daltoniden) [KLE].

Heterogene Legierungen besitzen mindestens zwei verschiedene Phasen, die der Zusammensetzung der Legierung entsprechen. Das Gefüge kann z.B. durch Schleifen sichtbar gemacht werden.

## 4.2. Substitutionsmischkristalle

Metalle können miteinander in einem beträchtlichen Umfang Substitutionsmischkristalle bilden. Günstige Voraussetzungen hierfür sind Isotypie (wenn zwei kristalline Stoffe den gleichen Strukturtyp haben) und ein nicht zu großer Unterschied in den Atomradien. Beispielsweise haben Kupfer und Gold aus der Ib-Gruppe die gleiche Kristallstruktur (fcc – kubisch flächenzentriert) und auch ähnliche metallische Atomradien (Cu: 0,128 nm; Au: 0,144 nm). Sie bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Reines Kupfer hat eine Gitterkonstante von 0,3615 nm, bei reinem Gold beträgt diese 0,4078 nm. Die Gitterkonstanten der Cu–Au–Mischkristalle liegen dazwischen, wobei sich ihr Wert linear mit der Zusammensetzung ändert. Diese lineare Beziehung ist auch bei vielen anderen Mischkristallsystemen zu beobachten und wird als Vegardsche Regel bezeichnet. Bei genauen Messungen der Gitterkonstanten zeigen sich allerdings kleine charakteristische Abweichungen vom streng linearen Verlauf (Abbildung 9) [KLE].

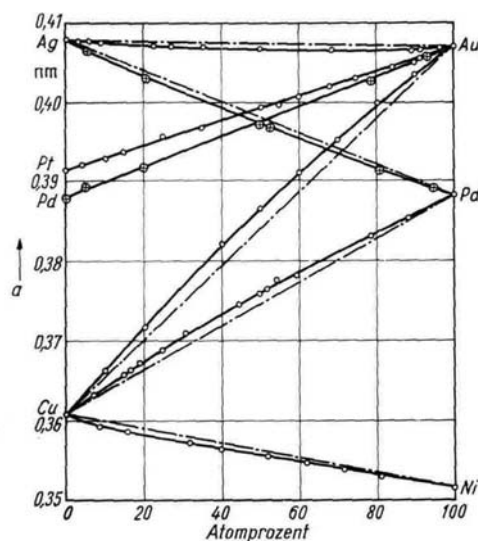


Abb. 9. Gitterkonstanten binärer metallischer Mischkristalle

Abweichungen zu höheren Werten - wie bei den Systemen Cu–Au und Cu–Pd - deuten darauf hin, dass die Bindungskräfte zwischen verschiedenen Atomen schwächer sind als bei gleichen Atomen. Bei negativen Abweichungen, z. B. bei den Systemen Ag–Au, Ag–Pd und Cu–Ni, verhält es sich umgekehrt.

### 4.3 Das System Silber – Gold

Das System Silber–Gold ist lückenlos mischbar. Das zugehörige Phasendiagramm ist in Abbildung 10 dargestellt.

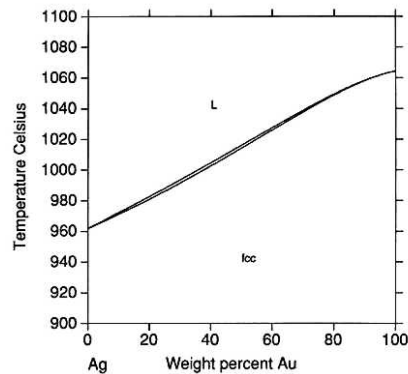


Abb. 10. Phasendiagramm des Systems Ag–Au.

Bei beliebiger Zusammensetzung liegt nur eine feste Phase mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur vor. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Elemente erlauben eine unkomplizierte Bearbeitung der Materialien. Die Schmelztemperaturen beider Metalle sind so niedrig (961,9°C für Ag und 1064,4°C für Au), dass sie in herkömmlichen Widerstandsrohröfen gegläht werden können [RÖM, EVA, KLE, MAS].

### 4.4 Das System Kupfer–Gold

Das System Kupfer–Gold ist ein gut untersuchtes Beispiel. Beide Metalle sind einander chemisch sehr ähnlich. Sie besitzen eine analoge Elektronenkonfiguration und haben die gleiche Kristallstruktur. Die Atomradien unterscheiden sich – wie bereits angesprochen – nur geringfügig.

Bei hohen Temperaturen bzw. in angeschreckten Proben existiert zwischen Kupfer und Gold eine lückenlose Mischkristallreihe. Wird reines Gold mit Kupfer legiert, besetzen die Kupferatome statistisch die Goldpositionen im kubisch flächenzentrierten Gitter. Da die Kupferatome kleiner sind, nimmt dabei die Größe der Elementarzelle ab. Die Gitterkonstante ändert sich nahezu linear mit der Zusammensetzung [EVA, KLE].



## 5. Titandioxid (TiO<sub>2</sub>)

In der Natur kommt Titan in relativ großen Mengen vor, vor allem als Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>, ca 90 % der Ti-Mineralien), aber auch als Titanit (CaTiOSiO<sub>4</sub>), Perowskit (CaTiO<sub>3</sub>) und Titandioxid (TiO<sub>2</sub>). Titan(IV)-Verbindungen zeigen eine hohe Stabilität. Titan besitzt eine hohe Affinität zu Sauerstoff [HOL].

Titandioxid tritt in drei verschiedenen Modifikationen auf: Rutil (Abbildung 12), Anatas (Abbildung 13) und Brookit. Unter normalen Bedingungen ist Rutil die thermodynamisch stabile Modifikation, Anatas ist kinetisch stabil. Beide sind als Weißpigmente von Bedeutung.

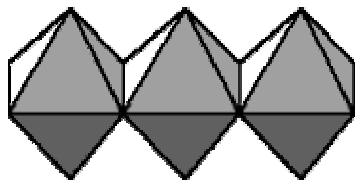


Abb. 12. Rutilform

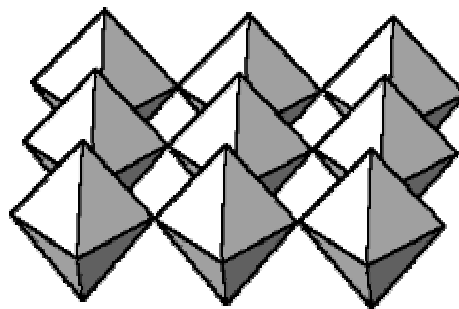


Abb. 13. Anatasform

Das strahlende Weiß wird durch eine vollständige Streuung des Lichtes an den Pigmentteilchen verursacht. Außerdem ist der Brechungsindex der Pigmentkristalle in Verbindung mit einem anderen Medium so günstig, dass die weiße Farbe des Titandioxides beim Vermischen mit Wasser nicht ermattet. Die Rutilform ist „weißer“ als die Anatasform wegen ihres Brechungsindex (2,9 für Rutil und 2,6 für Anatas). Beide Formen sind ungiftig (keine besonderen Gefahren im Sinne der EU-Zubereitungsrichtlinie 67/548) und nicht wassergefährdend [RÖM, SEI, HOM].

## 5.1. TiO<sub>2</sub> – Herstellung

Von den zahlreichen vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung von TiO<sub>2</sub> haben sich das Sulfat- und das Chlorid- Verfahren durchgesetzt.

### 5.1.1. Sulfatverfahren

Dieses Verfahren wird seit 1919 industriell angewandt und ist noch heute von Bedeutung. Die Norweger F. Farup und Dr. G. Jebsen entwickelten diese Methode im Jahre 1915.

Das feingemahlene angereicherte Titanerz wird mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Dabei reagiert das im Erz enthaltene Eisenoxid zu Eisensulfat, das Titanerz zu Titansulfat. Bei diesem Prozess entstehen große Mengen an Schwefeldioxid, welches mit Natronlauge aber weitgehend neutralisiert wird, so dass heute nur noch verhältnismäßig wenig Schwefeldioxid in die Umwelt gelangt. Die Abtrennung des Eisensulfats vom Titansulfat erfolgt durch Kristallisation. Durch Kochen in Wasser zerfällt das Titansulfat wieder in Titanoxidhydrat, welches nach einem aufwendigen Waschprozess in einem großen, drehbaren Rohrfen bei 800 bis 1000° C zu reinweißem Titandioxid geglüht wird.

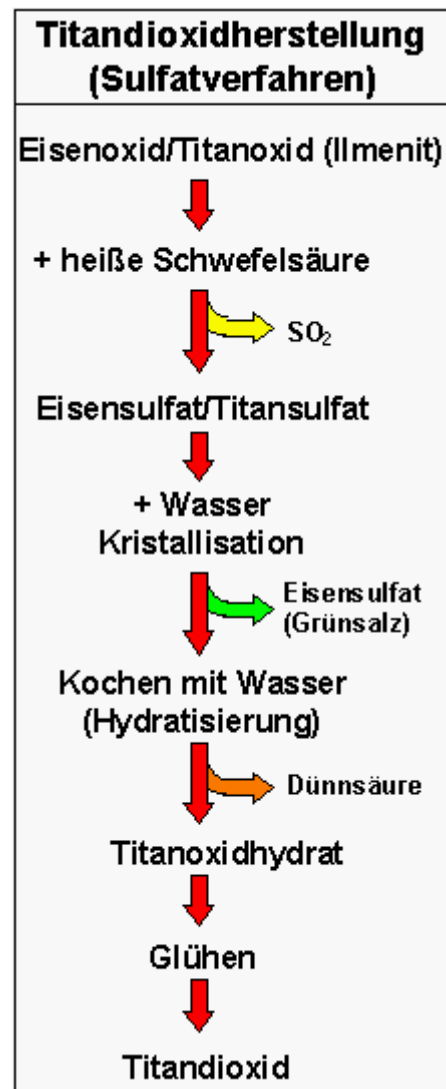
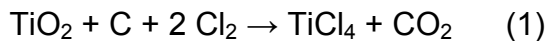


Abb. 14. Schematische Darstellung des Sulfatverfahrens

## 5.1.2. Chloridverfahren

In einem chlorbeständigen Wirbelschichtofen wird das angereicherte Titanerz mit Koks bei ca. 1000° C vermischt. Das zugeführte Chlor reagiert mit dem Titandioxid des Erzes und dem eingebrachten Kohlenstoff zu gasförmigem Titan(IV)chlorid und Kohlendioxid:



Das im Titanerz enthaltene Eisen reagiert mit dem Chlor zu Eisen(II)-Chlorid. Es wird durch Auflösen in Wasser abgetrennt. Als Nebenprodukt entsteht auch HCl, die ausgewaschen wird und als Rohstoff verkauft werden kann.

Das gasförmige  $\text{TiCl}_4$  wird kondensiert und anschließend destilliert. Dabei werden noch enthaltene Fremdstoffe entfernt.

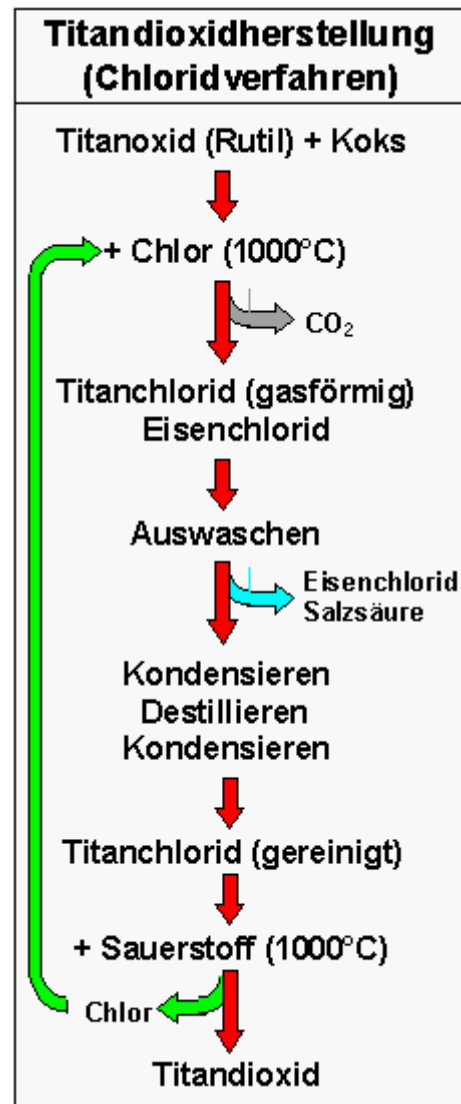
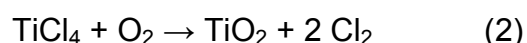


Abb. 15. Schematische Darstellung des Chloridverfahrens

Das reine  $\text{TiO}_2$  erhält man durch Erhitzen von  $\text{TiCl}_4$  bei hoher Temperatur und Zugabe von reinem Sauerstoff nach der Reaktion:



Das dabei entstehende Chlor wird wieder in den Reaktionsprozess zurückgeführt.

Der Vorteil des Chloridverfahrens besteht darin, dass kein  $\text{SO}_2$  und keine Dünnsäure anfällt, da das freigesetzte Chlor wieder in den Chlorierungsprozess zurückgeführt wird. Trotzdem besitzen heute beide Verfahren etwa den gleichen Stellenwert auf

dem Weltmarkt, da mit dem Chloridverfahren nur die Rutilform hergestellt werden kann.

## 5.2. $\text{TiO}_2$ – Anwendung

In der Anatas- und insbesondere in der Rutil-Modifikation besitzt das  $\text{TiO}_2$  als Weißpigment eine sehr wichtige Bedeutung.  $\text{TiO}_2$ -Weißpigmente werden nahezu universell zum Weißfärben oder Aufhellen von Buntpigmenten verwendet. So wird z.B. die Rutilform als Weißpigment in Wandfarben, Druckfarben und zur Färbung von Kunststoffen bevorzugt, die Anatasform wird eher in der Textilindustrie verwendet. Das früher oft verwendete Titanweiß enthielt neben  $\text{TiO}_2$  auch Sulfate und Carbonate von Ba, Ca und Mg aus technologischen und wirtschaftlichen Gründen, je nach Verwendungszweck. Es ist heute durch die reinen  $\text{TiO}_2$ -Pigmente verdrängt worden. Es werden je nach Einsatzgebiet unterschiedliche  $\text{TiO}_2$ -Spezialtypen angeboten (in mehr als 500 Lieferformen). Als Trübungsmittel für Emaille kann das  $\text{TiO}_2$  auch eingesetzt werden. Wegen seiner guten dielektrischen Eigenschaften wird das  $\text{TiO}_2$  auch in der Elektroindustrie verwendet.

Auf Grund der Ungiftigkeit findet das weiße Pigment vielfache Anwendung in Kosmetika wie z.B. in Sonnenschutzmitteln ( $\text{TiO}_2$  absorbiert stark UV-Licht), Lippenstiften, Cremes, Körperpudern, Seifen und Zahnpasten.

Auch in der Lebensmittelindustrie ist das  $\text{TiO}_2$  zugelassen (Umhüllung von Salami).

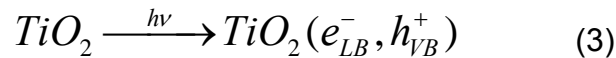
In der Chemie wird es als Träger für Katalysatoren und in der Kjeldahl-Methode selbst als Katalysator verwendet [RÖM, HOL, SEI].

## 5.3. $\text{TiO}_2$ – Photokatalyse

Metalloxide mit Halbleitereigenschaften wie z. B.  $\text{TiO}_2$  werden bei der Photokatalyse als Katalysatoren eingesetzt, die durch elektromagnetische Strahlung aktiviert werden. Ein sehr wichtiges Charakteristikum für einen Halbleiter ist seine Energielücke, die sich an der Differenz zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband zusammensetzt, die sog. Bandlücke. Durch thermische oder lichtinduzierte Anregung können Elektronen aus dem gefüllten Valenzband die Bandlücke überspringen und in das leere Leitungsband übergehen. Die im



Valenzband entstehende Fehlstelle, auch Loch genannt, stellt eine positive Ladung  $h_{VB}^+$  dar. Das ins Leitungsband übergehende Elektron stellt eine negative Ladung  $e_{LB}^-$  dar.



Die induzierten Ladungen bei der Photokatalyse sind freibeweglich und können zur Halbleiteroberfläche diffundieren. In geeigneten Redoxsystemen können sie dort als Oxidations- bzw. als Reduktionsmittel wirken (Abbildung 16).

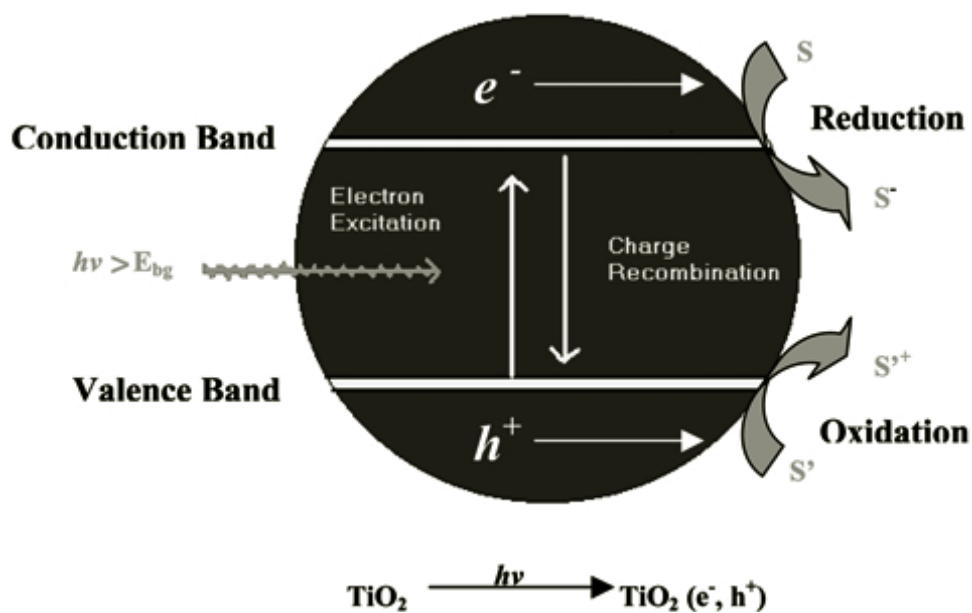
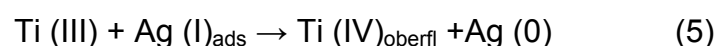
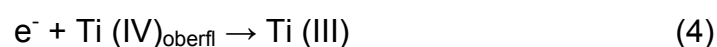
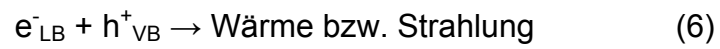


Abb. 16. Schematische Darstellung der Photokatalyse an einem Titandioxidhalbleiterteilchen [KEL]

Aus thermodynamischen Gründen können die Redoxreaktionen nur dann stattfinden, wenn die Redoxpotentiale von Elektronenakzeptor und Donator innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegen. Für  $TiO_2$  ist sie im Wert von  $E_B^0 = 3,2$  V. Licht mit ca. 380 nm Wellenlänge hat die nötige Energie, die Redoxprozesse in  $TiO_2$  zu aktivieren. So kann das  $TiO_2$  z. B.  $Ag(I)$  zu  $Ag(0)$  reduzieren:



Wenn die Reaktionspartner diese Bedingungen nicht erfüllen, kommt es zu einer Rekombination des Elektron/Loch–Paares.



Die freiwerdende Energie wird in Form von Wärme oder Fluoreszenz–Strahlung abgegeben [WIE, KEL, SAH].

## 6. Antimikrobielle Eigenschaften von Silber

Könige konnten es sich leisten: Sie aßen und tranken aus Silbergeschirr als Ausdruck von Reichtum, Macht und Würde. Doch das war nicht der einzige Grund. Das Edelmetall schützte die feinen Damen und Herren auch vor Infektionen, denn Silber wirkt antimikrobiell. Die antiseptische Wirkung wurde erkannt, als die Menschen bemerkten, dass das Trinkwasser im Silberbehälter viel länger frisch blieb als in anderen Behältern.

Aristoteles riet Alexander dem Großen, zur Wasserversorgung seiner Armee Silberbehälter zu benutzen, um sie vor Krankheiten zu schützen. Ärzte setzten Silber und Silberverbindungen gegen Ende des 19. Jahrhunderts zur aktiven Behandlung von Brandwunden und zur Desinfektion ein. Der Botaniker von Nägeli entdeckte, dass geringe Silberkonzentrationen Keime von z.B. *Aspergillus niger* beseitigen können. Er bezeichnete dieses Phänomen als „oligodynamischen Effekt“ des Silbers. Auch unsere Urgroßmütter wussten das Edelmetall im Haushalt zu schätzen. Sie legten eine Silbermünze in die Blechkanne, damit sich die Milch länger hält.

Silberlösungen wurden auch zur Heilung von *neonatal gonococcal Conjunctivitis* erfolgreich eingesetzt [SLA, HOR].

Doch mit der Entwicklung von Antibiotika geriet das alte Heilmittel in Vergessenheit. Seit rund 50 Jahren werden fast nur Antibiotika im Kampf gegen krankheitserregende Bakterien und Keime eingesetzt. Mittlerweile sind jedoch einige Mikroorganismen gegen diese Medikamente resistent. Die Antibiotika sind nicht mehr so effektiv. Sie können sich außerdem im Körper anreichern und sogar erbgutverändernd wirken.

Seit 1980 wird das Silber wieder medizinisch eingesetzt, u. a. als wichtiger Bestandteil von intravaskulären Kathetern, urologischen Kathetern, bakteriziden Gefäßprothesen und anderen medizinischen Geräten und Werkzeugen.

## 6.1. Wirkungsweise des Silbers

Die aktiven Wirkstoffe sind eigentlich die Silberionen, die mit der Zeit von der Silberoberfläche freigesetzt werden. Für eine bessere bakterizide Wirkung sollten möglichst kleine Silberteilchen mit einer größeren aktiven Oberfläche eingesetzt werden.

Silberionen formen Komplexe mit zahlreichen funktionellen Gruppen der Bakterienzelle, die Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff enthalten (meistens Thiol- und Amingruppen) und als Elektronen-Donor-Gruppen fungieren [GRI]. Sie befinden sich in vielen Zellbestandteilen wie Proteinen, Enzymen und DNA/RNA. Auf diese Weise greift Silber an verschiedenen Orten gleichzeitig an [SLA] (Abbildung 17).

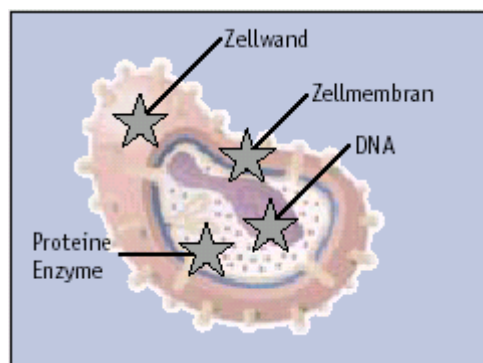


Abb. 17. Angriffspunkte der Silberionen an der Bakterienzelle

Die Zellen von Mikroorganismen beinhalten eine große Anzahl von Funktionsproteinen, die Enzyme. Enzyme üben spezifische Funktionen aus, wie den Transport von Nahrungsstoffen in das Zellinnere oder aus der Zelle heraus. Silberionen dringen in das Innere der Mikroorganismenzelle und lagern sich an diese Enzyme an. Somit wird ihre Aktivität inhibiert und wichtige Transportfunktionen unterbunden [RUS1, GRI].

Silberionen üben ihre Wirkung nicht nur auf Funktionsproteine, sondern auch auf Strukturproteine aus. Beide Proteintypen sind an und in der Zellmembran sowie im Zellplasma lokalisiert. Die Silberionen beeinträchtigen die Strukturfestigkeit der

Mikroorganismenzelle. Das führt zum Verlust von essentiellen Zellbestandteilen [RUS1, GRI].

Die Bakterienzellwand bildet eine Schutzschicht um die Zellmembran. Silberionen rufen Veränderungen auf der Molekülstrukturebene hervor, die deren lebenswichtige Widerstandsfähigkeit beeinträchtigt [RUS1, GRI].

Auch die Zellteilung und Vermehrung wird durch Bildung von Komplexen mit DNA/RNA der Bakterienzelle gestört [RUS1, GRI].

## **6.2. Resistenz**

Auf Grund der vielfachen Einwirkungspunkte von Silberionen auf die Bakterienzelle wird das Risiko der Resistenzentwicklung auf ein Minimum reduziert

Die äußerst seltenen Resistenzfälle, die überhaupt bekannt wurden, entwickelten sich nicht nach dem gleichen Prinzip wie bei den Antibiotika. Es wurden daher bisher keine klinisch relevanten Resistenzfälle registriert [RUS1, SLA].

## **6.3. Verträglichkeit des Silbers**

Nebenwirkungen in der Therapie mit Silber treten nur sehr selten bei lokaler Absorption sehr großer Mengen auf (wie z. B. Therapie bei Brandwunden) [RUS1, DUK].

Bei der Therapie mit Silbersalzlösungen (Silbernitrat, Silberacetat) kommt es zu einer, in bestimmten Fällen gewollten, Zerstörung des Hautgewebes. Eine Schwärzung wird beobachtet, wenn Silbernitrat auf die menschliche Haut kommt. Durch die Einnahme von Silbernitrat über einen längeren Zeitraum kann sich schließlich die ganze Körperhaut dauerhaft schwarz färben. Diese Erscheinung bezeichnet man als Argyrie oder Argyrose [RÖM]. In geringen Mengen und in Form von elementarem Silber ist das Metall für den Menschen ungefährlich, da die freigesetzte Menge an Silberionen sehr gering ist. Jedoch reichen bereits solch geringe Mengen aus, um Mikroorganismen zu töten.

## 7. Chemische und kolloidale Stabilität

Unter einer kolloidalen Dispersion versteht man ein System, bei dem ein Feststoff in einem Dispersionsmedium fein verteilt vorliegt. Die Partikel der dispersen Phase besitzen allgemein Durchmesser zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-7}$  m [HUN].

Bei den Dispersionen müssen zwei wesentliche Probleme diskutiert werden: zum einen die Degradation der Materialien durch chemische Zersetzung und zum anderen die Agglomeration, die hauptsächlich durch attraktive van der Waals-Kräfte verursacht wird.

Im Falle von Nanopartikeln, die aus Edelmetallen bestehen, ist die chemische Zersetzung kaum von Bedeutung, weil diese Materialien unter den unterschiedlichsten Bedingungen relativ stabil bleiben.

Problematischer sind unedlere Metalle wie z.B. Fe und Ni, die durch Oxidationsprozesse eine dramatische Veränderung ihrer magnetischen Eigenschaften erfahren können. Viele Halbleiternanopartikel sind extrem luftempfindlich. In Anwesenheit von Licht und Sauerstoff können sie vollständig oxidiert werden.

Die Hauptkräfte, die die kolloidale Stabilität beeinflussen, sind attraktive van der Waals-Kräfte und repulsive sterische Doppelschichtwechselwirkungen (double layer interactions). Im Falle von wässrigen Dispersionen (und auch allgemein in polaren Lösungsmitteln) spielen Doppelschichtwechselwirkungen eine sehr wichtige Rolle für die Stabilität der Teilchen, wobei in nichtpolaren Systemen sterische Effekte durch adsorbierte organische Moleküle von Bedeutung sind.

Ein kolloidales System ist nur stabil, wenn anziehende Kräfte zwischen den Teilchen, die zur Aggregation führen, durch repulsive Kräfte kompensiert werden. Dies kann elektrostatisch, sterisch oder auch elektrosterisch erfolgen.

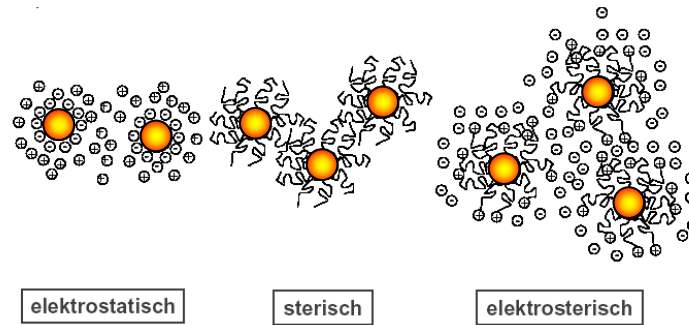


Abb. 18. Schema der Stabilisierung von Kolloidteilchen:  
elektrostatistisch, sterisch und elektrosterisch

Wenn die elektrostatische Abstoßung gegenüber den van der Waals-Kräften dominiert, dann sind die Partikel gegen Aggregation stabil. Also stabilisieren Ladungen das System. Man spricht in diesem Fall von elektrostatisch stabilisierten Kolloiden. Die elektrostatische Stabilisierung kann durch Zusatz von Elektrolyten aufgehoben werden, da dadurch die Debye-Abschirmlänge kleiner wird.

Ein zweiter Weg, Kolloide zu stabilisieren, ist die Adsorption oder Verankerung von Polymeren auf der Partikeloberfläche. Diesen Weg bezeichnet man als sterische Stabilisierung.

Beide Ansätze kann man kombinieren und geladene Polymere auf die Partikel bringen, was als elektrosterische Stabilisierung bezeichnet wird.

Die Partikelgröße ist ein wichtiges Charakteristikum für die kolloidale Stabilität. Vergleicht man Nanoteilchen mit Mikroteilchen, stellt man fest, dass Nanoteilchen ein anderes Flokkulations- und Koagulationsverhalten haben.

Die van der Waals-Kräfte entstehen aus der Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen.

Durch Bewegung und Zusammenstöße der Moleküle entsteht eine ungleiche Verteilung der Ladungen. Dadurch werden Dipole induziert, die ein elektrisches Feld erzeugen, welches wiederum bei benachbarten Molekülen Dipole induziert. Aus der Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen resultieren Anziehungskräfte.

Die Anziehung durch Londonsche Dispersionskräfte zwischen zwei Molekülen *A* und *B* ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Psi_{AB}(r_{AB}) = -\frac{3}{2} \left( \frac{h\nu_A \cdot h\nu_B}{h\nu_A + h\nu_B} \right) \frac{\alpha_A \alpha_B}{r_{AB}^6} = -\frac{\Lambda_{AB}}{r_{AB}^6} \quad (7)$$

wobei  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $r$  der intermolekulare Abstand ist.

Basierend auf Gleichung (7) berechnete Hamaker die Freie Energie zwischen zwei gleichen Kugeln mit dem Radius  $a$  und dem mittleren Abstand  $R$  zu:

$$\Delta G = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \left( 1 - \frac{4a^2}{R^2} \right) \right] \quad (8)$$

Hierbei ist  $A$  die Hamakerkonstante, die durch Materialeigenschaften der Teilchen und des Dispersionsmediums bestimmt ist.

Die repulsiven Kräfte bestehen bei elektrisch geladenen Partikeln aus elektrostatischen Abstoßungen. Für zwei gleiche Kugeln ergibt sich nach Deryagin folgender Ausdruck:

$$\Delta G(H) = \frac{16\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 k^2 T^2 \gamma^2}{n_0 z^2 e^2} \exp(-\kappa H) \quad (9)$$

$$\gamma = \tanh \left( \frac{ze\Psi_0}{4kT} \right) \quad (10)$$

Zur quantitativen Beschreibung der Stabilität von Kolloiden entwickelten B. V. Deryagin, L. Landau, E. J. W. Verwey und J. Th. G. Overbeek die DLVO-Theorie. Sie basiert auf der Annahme, dass die Stabilität durch die Summe von attraktiven ( $G_A$ ) und repulsiven ( $G_R$ ) Kräften zwischen individuellen Teilchen bestimmt wird.

Für die Wechselwirkungsenergie ( $\Delta G$ ) ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$\Delta G = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r a\Psi_0^2 \exp[-\kappa H] - \frac{Aa}{12H} \quad (11)$$

$a$  – Radius der Teilchen,  $H$  - der kürzeste Abstand zwischen den Oberflächen der elektrischen Doppelschichten,  $\varepsilon_0$  – Permittivität im Vakuum,  $\varepsilon_r$  – Permittivität vom



Medium in der diffusen Schicht,  $\psi^0$  – Oberflächenpotential,  $\kappa^{-1}$  – Dicke der Doppelschicht.

Hieraus kann man schließen, dass die Stabilität der Kolloide mit abnehmender Teilchengröße zunimmt, ebenso mit abnehmender Konzentration infolge des verringerten Teilchenabstands, der eine Wechselwirkung und Aggregation der Teilchen begünstigt [CAR, MOR].

## 8. Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

Metallische Nanopartikel haben in den letzten Jahrzehnten auf Grund ihrer größen- und formabhängigen optischen Eigenschaften ein großes Interesse hervorgerufen. In Reflexion sieht Bulkgold gelb aus, wohingegen dünne Goldschichten in Transmission blau sind. Die charakteristische Farbe ändert sich mit abnehmender Teilchengröße stetig von blau über violett nach rot. Silberkolloide weisen je nach Partikelgröße und Form auch unterschiedliche Farben auf (Abbildung 19).

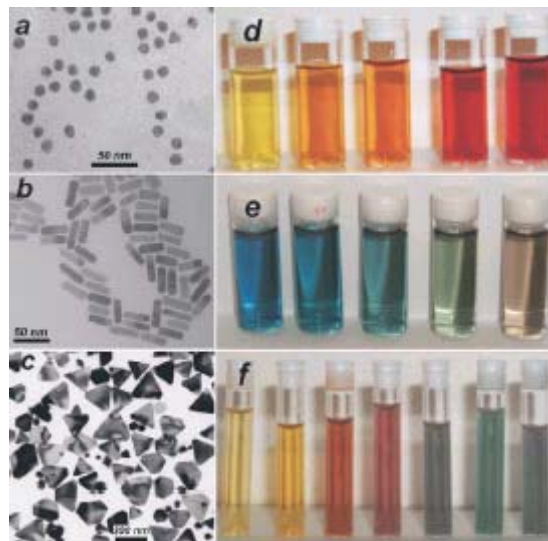


Abb. 19. (a) Au-Nanosphären, (b) Au-Nanostäbchen, (c) Ag-Nanoprismen, (d) AuAg-Legierung mit zunehmender Au-Konzentration, (e) Au-Nanostäbchen mit zunehmendem Querschnittsverhältnis, (f) Ag-Nanoprismen mit zunehmender Querachse [LIZ].

Intensive Farben sind ebenfalls bei Kupfer- und Platinkolloiden [HUA, HUA1, GAN] zu beobachten. Die Ursache liegt in der sogenannten Dipol-Plasmonenresonanz.

Die optischen Eigenschaften der Metallkolloide können mit Hilfe der Mie-Theorie beschrieben werden, die im Jahre 1908 vom deutschen Physiker Gustav Mie (1868-1957) entwickelt wurde [MIE, KRE].

Für Nanopartikel, die einen geringen Abstand voneinander haben, gelten die Modelle für isolierte Nanopartikel nicht, weil sie miteinander wechselwirken. Hier werden nur die optischen Eigenschaften von verdünnten Dispersionen diskutiert.

Durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung werden freie Elektronen im Metall (Ag, Au, Cu) kollektiv angeregt und oszillieren demzufolge (Abbildung 20). Diese kollektive Oszillation wird auch Dipol-Plasmonenresonanz genannt. Ein hoher Modus der Plasmonen-Erregung kann auch auftreten, wie z.B. der Quadrupol Modus, wobei die Hälfte der Elektronen sich parallel zum angelegten Feld bewegen kann und die andere Hälfte antiparallel. Für Metalle wie Silber kann die Resonanzwellenlänge auch von den d-Elektronen beeinflusst werden.

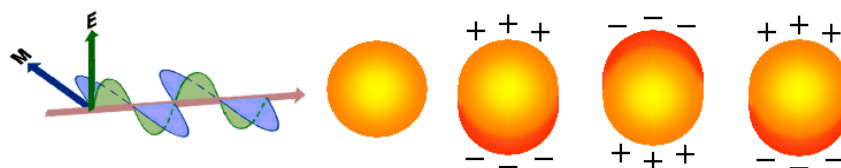


Abb. 20. Schema der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit sphärischen Metallnanopartikeln [LIZ]

Die Resonanz-Wellenlänge hängt von vielen Faktoren ab, wie z. B. Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Partikelform, Ladung der Partikel, Art des Dispersionsmediums [MIE, QUI, KEL].

Für Teilchen, die keine sphärische Geometrie aufweisen (anisotrope Teilchen), wie z. B. Stäbchen oder Prismen, hängt die Plasmonenresonanz, wie in Abbildung 21 dargestellt, zusätzlich von der Orientierung des elektrischen Feldes ab.

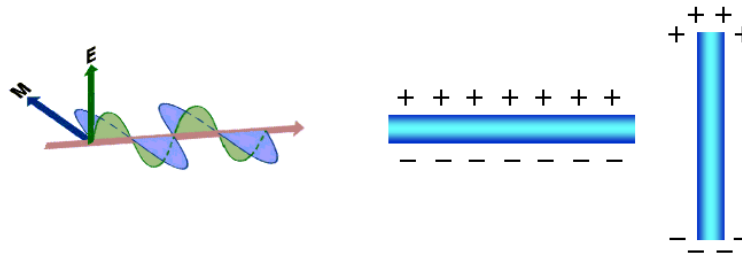


Abb. 21. Transversale und longitudinale Elektronenoszillationen in Metallnanostäbchen [LIZ]

## 8.1. Dipol-Plasmonenresonanz

Bei der Wechselwirkung der sphärischen Nanopartikel mit Licht unter der Annahme, dass die Teilchen viel kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind, kann die Plasmonenresonanz auf die dielektrische Konstante bezogen werden. Bei diesen Umständen kann das elektrische Feld als konstant angesehen werden und die Wechselwirkung ist eher elektrostatisch als elektrodynamisch. Das wird oft als quasistatische Approximation bezeichnet.

Sei  $E_0$  das elektrische Feld der elektromagnetischen Strahlung. Ist das Feld in  $x$ -Richtung konstant, so wird  $E_0$  mit der Formel:  $E_0 = E_0 \cdot \hat{x}$  beschrieben, wobei  $\hat{x}$  ein Einheitsvektor ist. Zum Berechnen des elektromagnetischen Feldes in Umgebung der Teilchen muss die Laplace-Gleichung gelöst werden:

$$\nabla^2 \cdot \varphi = 0 \quad (12)$$

wobei  $\varphi$  das elektrische Potential ist, das mit  $E$  durch die Formel

$$E = -\nabla \cdot \varphi \quad (13)$$

verbunden ist.

Es müssen zwei Voraussetzungen erfüllt werden:

- (i)  $\varphi$  muss auf der Partikeloberfläche kontinuierlich (stetig) bleiben
- (ii) die normale Komponente der elektrischen Verschiebung  $D$  ist auch kontinuierlich,  $D = \varepsilon \cdot E$

Bei den Lösungen der Laplace-Gleichung handelt es sich um winkelabhängige Terme der Kugelflächenfunktionen. Die radialen Lösungen sind von der Art  $r^l$  und  $r^{-(l+1)}$ , wobei  $l$  die Nebenquantenzahl ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) der Atomorbitale ist. Für  $l = 1$  ergibt sich für das Potential innerhalb der Sphäre:

$$\varphi = A \cdot r \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi \quad (r < a) \quad (14)$$

und für das Potential außerhalb der Sphäre:

$$\varphi = (-E_0 \cdot r + B/r^2) \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi \quad (r > a) \quad (15)$$

$A$  und  $B$  sind Konstanten, die noch berechnet werden.

Für das Feld außerhalb der Sphäre ergibt sich folgende Formel:

$$E_{out} = E_0 \cdot \hat{x} - \alpha \cdot E_0 \cdot \left[ \frac{\hat{x}}{r^3} - \frac{3x}{r^5} \cdot (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}) \right] \quad (16)$$

$\alpha$  – die Polarisierbarkeit der Sphäre und  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  - Einheitsvektoren.

Der erste Term in dieser Gleichung entspricht dem angelegten Feld und der zweite dem induzierten Dipol-Feld (induziertes Dipol-Moment  $= \alpha \cdot E_0$ ), das von der Polarisierung der leitenden Elektronen hervorgerufen wird.

Die Polarisierbarkeit für eine Sphäre ist gleich:

$$\alpha = g_d \cdot a^3 \quad (17)$$

$$g_d = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \quad (18)$$

wobei  $\varepsilon_i$  die dielektrische Konstante des Metalls ist und  $\varepsilon_0$  die dielektrische Konstante des Dispersionsmediums.

Die genaue Lösung der Maxwell-Gleichung zeigt, dass es sich um Extinktion und Rayleigh-Streuung einer Sphäre handelt:

$$C_{ext} = 4 \cdot x \cdot \text{Im}(g_d) \quad (19)$$

$$C_{sca} = \frac{8}{3} \cdot x^4 |g_d|^2 \quad (20)$$

wobei  $x$  durch die Formel  $x = 2 \cdot \pi \cdot a \cdot (\varepsilon_0)^{1/2} / \lambda$  gegeben ist. Die Effizienz ist das Verhältnis zwischen dem Querschnitt und der Querschnittsgeometrie  $\pi a^2$ . Der Faktor  $g_d$  und damit auch die dielektrischen Konstanten spielen eine wichtige Rolle für die optischen Eigenschaften solcher Nanopartikel.

Wenn größere Partikel betrachtet werden, sind Plasmonenresonanzen von höheren Niveaus wichtiger. Ein typisches Beispiel ist der Quadrupol-Term, wo  $l = 2$  ist. Macht man die selben Berechnungen wie bei der Dipol-Plasmonenresonanz, stellt man fest, dass der wesentliche Unterschied im Wert von  $g_d$  liegt [KEL]:

$$g_d = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 3/2\varepsilon_0} \quad (21)$$

## 8.2. Diskrete Dipol-Approximation (DDA)

Die DDA ist eine Methode zur Beschreibung der Lichtstreuung und der optischen Eigenschaften von anisotropen Nanopartikeln. Die Nanopartikel werden als Netz aus kubischen Elementen betrachtet. Die induzierte Dipol-Polarisation  $P_i$  für jedes Element ist dargestellt wie folgt:

$$P_i = \alpha_i \cdot E_{loc}(r_i) \quad (22)$$

mit  $\alpha_i$  und  $r_i$  sind die Polarisierbarkeit und der Ort des  $i$ -Dipols bezeichnet und mit  $E_{loc}$  das lokale elektrische Feld, das für jeden Dipol mit der nachfolgenden Formel dargestellt ist:

$$E_{loc,i} = E_0 \cdot \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j \quad (23)$$

wobei  $E_0$  und  $k$  die Amplitude und der Wellenvektor des einfallenden Felds sind.  $A$  hat die Form:

$$A_{ij} \cdot P_j = \frac{\exp(ikr_{ij})}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 r_{ij} \times (r_{ij} \times P_j) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} \times [r_{ij}^2 P_j - 3r_{ij} (r_{ij} \cdot P_j)] \right\}_{(j \neq i)} \quad (24)$$

mit  $k = \omega/c$ . Nach Substitution der Gleichungen (13) und (14) in (12):

$$A' \cdot P = E \quad (25)$$

Für ein System mit  $N$ -Dipolen sind  $E$  und  $P$   $3N$ -Dimensionale Vektoren und  $A'$  ist eine  $3N \times 3N$ -Matrize. Auf dieser Weise kann die Polarisation  $P$  berechnet werden und davon auch die Extinktion [HAO, JEN, COR1]:

$$C_{ext} = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{|E_0|^2} \sum_{i=1}^N \text{Im}(E_{inc,i}^* \cdot P_i) \quad (26)$$

### 8.3. Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung kann die Halbwertsbreite des Peaks im UV/Vis-Spektrum und damit auch die Farbe der Dispersionen beeinflussen. Eine breite Partikelgrößenverteilung ist auch mit einer Peakverbreiterung verbunden. Im Fall von monodispersen Teilchen liegen die Peaks im UV/Vis-Spektrum eng beieinander [QUI, KRE].

### 8.4. Oberflächenladung der Teilchen

Die Peakverbreiterung kann auch von der Oberflächenladung der Teilchen hervorgerufen werden. Dieser Effekt kann mit dem Model „Jellium“ beschrieben werden, das sich auf die elektronischen Eigenschaften von Nanopartikeln bezieht, wo die freien Elektronen als negativgeladenes Plasma angesehen werden, das mit dem positivgeladenen Hintergrund des Atoms und dem angelegten elektrischen Feld wechselwirken. Die von den Elektronen verursachte Ladung  $q_s$  an der Oberfläche der

Metallpartikel in wässrigen Elektrolyten lässt sich durch eine Gegenladung  $-q_s$  von den Ionen des Elektrolyts kompensieren, was zu einem Kondensator mit einer Kapazität  $C$  führt:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{el}} + \frac{1}{C_{met}} \quad (27)$$

Die Kapazität besteht aus zwei Teilen: Kapazität des Elektrolyts  $C_{el}$  und des Metalls  $C_{met}$ .  $C_{el}$  kann mit Hilfe der DLVO-Theorie berechnet werden:

$$C_{el} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{el} / k \quad (28)$$

wobei  $1/k$  die Abschirmlänge (Debye-Länge) nach der Debye-Hückel-Theorie ist:

$$k = \frac{e_0^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{el} kT} \cdot \sum_i n_i z_i^2 \quad (29)$$

$\varepsilon_{el}$  – statische dielektrische Konstante,  $n_i$  und  $z_i$  sind die Dichte und die Valenz der Ionen vom Typ  $i$  und  $e_0$  ist die elementare Ladung.

Die Werte für  $C_{met}$  sind im Bereich von 30 – 50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [QUI].

In Abbildung 22 ist der Effekt der Oberflächenladung experimentell dargestellt.

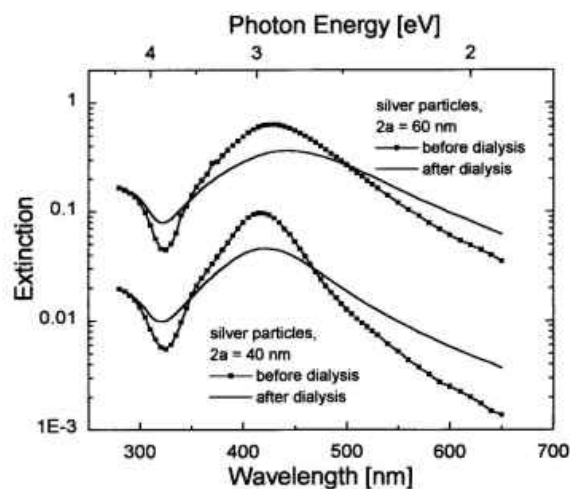


Abb. 22. Einfluss der Oberflächenladung auf das UV/Vis-Spektrum [QUI]



## 9. Polymere – kurze Einführung

Ein Polymer ist eine Substanz, die aus mehreren, organischen, sich wiederholenden Bausteinen (Monomeren) besteht. Der Begriff stammt aus dem griechischen *poly* – viel und *meros* – Teil [ELI].

Die Größe der Makromoleküle wird durch zwei wichtige Charakteristika gegeben: Molekulargewicht und Polymerisationsgrad.

Der Polymerisationsgrad ist durch die Anzahl der Monomereinheiten bestimmt. Das Molekulargewicht ( $M$ ) ist durch den Polymerisationsgrad ( $P$ ) und das Molekulargewicht der Monomeren ( $M_{\text{mon}}$ ) gegeben:

$$M = P \cdot M_{\text{mon}} \quad (30)$$

Das Fließverhalten (die Viskosität) von Polymeren hängt stark vom Molekulargewicht ab. Die Polymere mit niedrigem Molekulargewicht sind bei Raumtemperatur honigartig und können leicht verformt werden. Solche mit höherem Molekulargewicht weisen höhere Festigkeit auf, was auf die längeren Ketten und die verstärkten Wechselwirkungen (van der Waals, Dipol-Dipol, H-Brücken-Bindungen) zwischen den Ketten zurückzuführen ist [COW].

Die Polymere können in verschiedene Gruppen aufgeteilt werden, je nach Herstellungsprinzip, Eigenschaften, Zusammensetzung und Struktur.

Im allgemeinen Fall unterscheiden sich drei verschiedene Typen: Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere [ELI].

## **9.1. Thermoplaste**

Bei normaler Temperatur sind Thermoplaste spröde und zähelastisch. Beim Erwärmen lassen sie sich ohne chemische Veränderung schmelzen und verformen. In Abhängigkeit von ihrem Molekulargewicht und dem chemischem Aufbau sind die meisten dieser Polymere gut löslich. Beispiele für Thermoplaste sind u. a. das weitverbreitete Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET).

## **9.2. Elastomere**

Elastomere sind bei niedrigen Temperaturen spröde und hart, bei höheren Temperaturen elastisch (gummielastisch), nicht schmelzbar, unlöslich aber quellbar. Die Ketten bei Elastomeren können aneinander nicht vorbeifließen. Beim Nachlassen der äußeren Kraft nehmen die Kettenteile wieder ihre ursprüngliche verknäulte Lage ein. Ein typisches Beispiel für Elastomere sind die Kautschuke.

## **9.3. Duroplaste**

Hochvernetzte Polymere mit hohen Glastemperaturen werden Duroplaste (veraltet: Duromere) genannt. Bei normaler Temperatur sind sie hart und spröde, sie sind nicht schmelzbar und lassen sich nicht plastisch verformen. Sie entstehen durch chemische, engmaschige Vernetzung von reaktionsfähigen linearen Makromolekülen oder Oligomeren. Den Prozess nennt man Härtung. Höhermolekulare Monomere oder Zwischenstufen zwischen Monomeren und Duroplasten sind auch als Präpolymere bekannt. Ein typischer Vertreter der Duroplaste sind die Phenolharze, die aus Phenol und Formaldehyd aufgebaut sind.

## **9.4. Herstellung von Polymere**

### **9.4.1. Polykondensation**

Bei der Polykondensation handelt es sich um eine chemische Reaktion zwischen zwei artgleichen oder aber auch artverschiedenen Reaktionsgruppen. Dabei

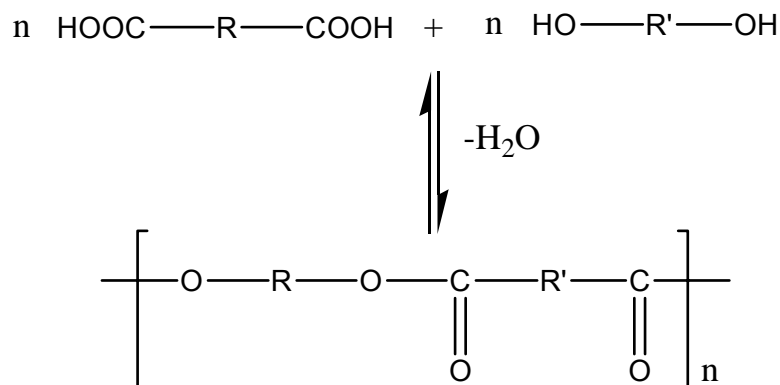
entstehen als Nebenprodukt auch niedermolekulare Verbindungen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Salzsäure [ELI].

Eine wichtige Gruppe von Polykondensaten sind die ungesättigten Polyester, die nach einer weiteren Reaktion zu Polyester-Harzen vernetzt werden können. Die wichtigsten Komponenten für ihre Herstellung sind:

Dicarbonsäuren: Maleinsäure, Phthalsäure, Adipinsäure, Malonsäure.

Polyalkohole: Ethylenglykol, Buthylenglykol, Glycerin.

Die Herstellung verläuft nach der Reaktion:

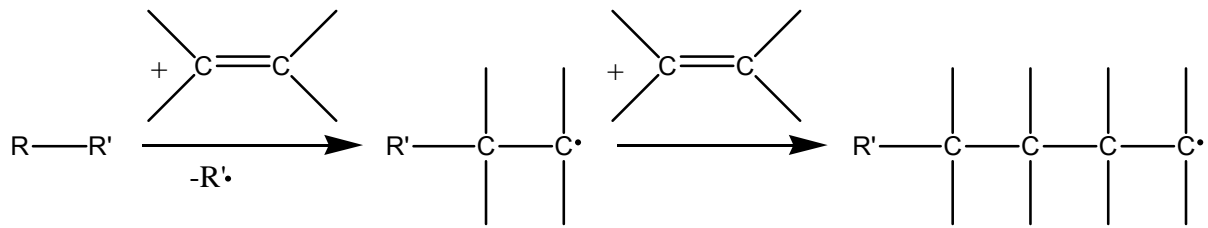


Die Herstellung von Polyamiden (z. B. Nylon66) ist ähnlich, es werden hierbei statt Polyalkoholen Diamine eingesetzt.

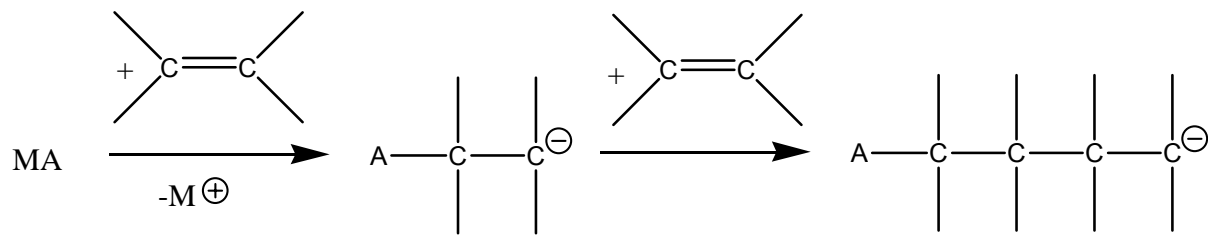
## 9.4.2. Polymerisation

Die Polymerisation ist eine Kettenreaktion zwischen aktivierten Doppelbindungen, die sich miteinander verbinden, ohne dabei Nebenprodukte entstehen zu lassen. Die Doppelbindungen müssen zuerst aktiviert werden, welches auf verschiedene Weise erfolgen kann: Entweder durch Energiezufuhr [COW] (Wärme, Bestrahlung) oder durch Initiatoren, die leicht zu reaktiven Radikalen zersetzt werden und somit die Reaktion starten. In Abhängigkeit von der Aktivierung der Polymerisation gibt es verschiedene Arten von Polymerisation: radikalische Polymerisation, ionische (kationisch oder anionisch) Polymerisation, koordinative Polymerisation [RÖM]:

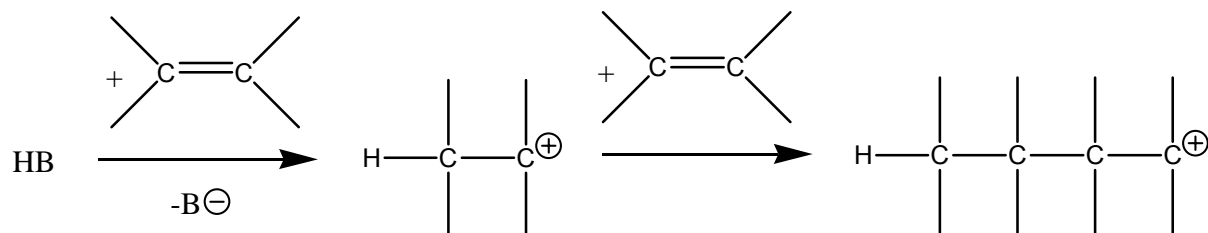
### Radikalische Polymerisation



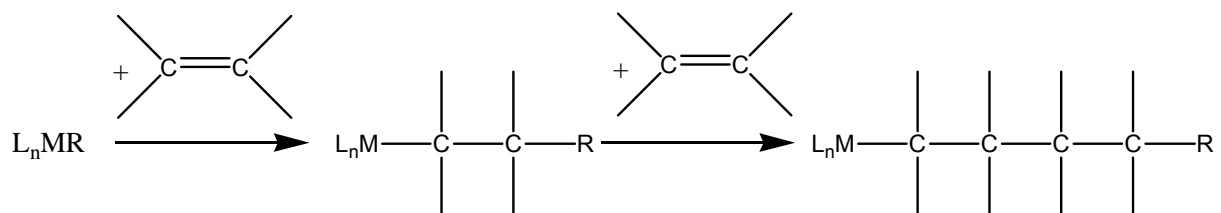
### Anionische Polymerisation



### Kationische Polymerisation



### Koordinative Polymerisation



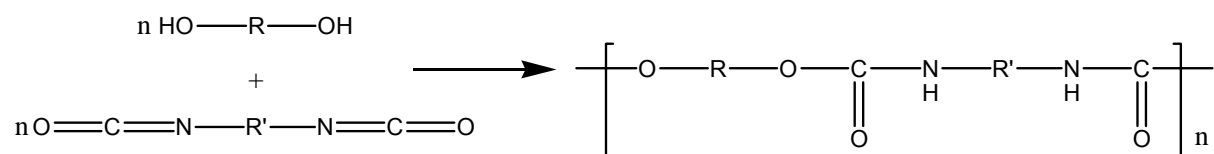
Die bedeutendsten Initiatoren sind verschiedene Peroxide, Azoverbindungen, Ziegler-Katalysatoren (für stereospezifische Polymerisation).

Je nach Reaktionsbedingungen (Durchführung) unterscheidet man zwischen, Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation, Fällungpolymerisation, Emulsionspolymerisation und stereospezifischer Polymerisation. Hierbei sind sich die zwei ersterwähnten Polymerisationen sehr ähnlich [ELI, COW].

Durch Polymerisation werden die technisch wichtigsten Polymere hergestellt: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Polyacrylnitril (PAN), Polymethylmethacrylat (PMMA).

### 9.4.3. Polyaddition

Das Bildungsprinzip besteht darin, dass verschiedenartig polyfunktionelle Verbindungen unter Wanderung von Wasserstoff-Atomen zu Polymeren verknüpft werden. Die Additionsreaktionen bei der Polyaddition verlaufen ohne Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen. Eine sehr große Kunststoffgruppe wird nach diesem Verfahren hergestellt: die Polyurethane [ELI]:



Je nach Herstellungsmethode können lineare oder vernetzte Polyurethane erhalten werden, die zahlreiche Anwendungen finden in Schaumstoffen, Lacken, Klebstoffen, Beschichtungen und Fasern.

## 9.5. Modifizierung von Polymere

Die Grundeigenschaften der Polymere reichen in vielen Fällen nicht aus, um die hohen Anforderungen der Praxis zu erfüllen. Gewünschte Eigenschaften sind z. B.

- hohe Festigkeit bei hoher Temperatur
- gute Zähigkeit bei tiefer Temperatur
- Widerstandsfähigkeit bei enormen Temperaturänderungen
- Korrosionsbeständigkeit gegen Chemikalien
- UV-Lichtbeständigkeit
- möglichst geringe Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit
- hohe Flammbeständigkeit
- Widerstandsfähigkeit gegen Mikroorganismen

Durch Entwicklung neuer Polymere oder Kombinationen von bereits bekannten Stoffen können zusätzliche Eigenschaften gewonnen werden. Eine andere Möglichkeit besteht z.B. im Beimischen kleiner Mengen an Hilfsstoffen (Additive) durch Extrusion [ELI, ELI1, COW] (s. Tabellen 1 und 2) .

<b>Füllmittel</b>	<b>Anwendung in</b>	<b>Gew.%</b>	<b>Verbesserte Eigenschaften</b>
Kreide	PE, PVC, PB, UP	< 33	Glanz, Preis
Kaliumtitanat	PA	40	Dimensionsstabilität
Schwerspat	PVC, PUR	< 25	Dichte
Talk	Thermo- und Duroplaste, Papier	< 50	Weißpigment, Schlagzähigkeit
Glimmer	PUR, UP, PP	< 25	Maßhaltigkeit, Steifheit, Härte
Kaolin	UP, Vinylpolymere, Papier	< 60	Entformen
Schichsilikate	PP		Barrierewirkung
Glaskugeln	Thermo- und Duroplaste	< 40	Modul, Schingung, Druckfestigkeit
Glasfasern	Thermo- und Duroplaste	< 40	Reißfestigkeit, Schlagzähigkeit
SiO <sub>2</sub>	Elastomere	< 30	Reißfestigkeit, Viskositätserhöhung
Quarz	PE, PMMA, EP	< 45	Wärmestabilität, Bruch
Sand	EP, UP, PF	< 60	Schwindung
Al, Zn, Cu, Ni	PA, POM, PP	<100	Therm. und elektr. Leitfähigkeit
MgO	UP	< 70	Steifigkeit, Härte
ZnO, TiO <sub>2</sub>	PP, PUR, UP, EP	< 70	UV-Stabilität, Wärmeleitfähigkeit

Tabelle 1. Anorganische Füllmittel

<b>Füllmittel</b>	<b>Anwendung in</b>	<b>Gew.%</b>	<b>Verbesserte Eigenschaften</b>
Ruße	PVC, HDPE, PUR, PI, Elastomere	< 60	UV-Stabilität, Pigmentierung
Graphit	EP, MF, PB, PI, PPS, UP, PTFE	< 50	Steifheit, Kriechen
Holzmehl	PF, MF, UF, UP, PP	< 50	Schwindung, Schlagzähigkeit
Stärke	PVAL, PE, Papier	< 7	biologischer Abbau
Tenside	PMMA, PUR		Antistatische Oberflächen

Tabelle 2. Organische Füllmittel

Kunststoffe müssen sich auch ohne weiteres stabilisieren und modifizieren lassen. Das hergestellte Polymer ist in den meisten Fällen nur ein Rohstoff, der noch zusätzlich gegen Kettenbruch der Makromoleküle oder durch Zugabe von Farbstoffen, die die gewünschte Farbe gewährleisten, nachbehandelt werden muss. Manchmal ist der Kunststoff von sich aus sehr spröde für die vorgesehene Anwendung und muss noch weichgemacht werden [ELI].

Die oben erwähnten unterschiedlichen Eigenschaften können hierbei durch Zugabe von pulverförmigen anorganischen Materialien im Bereich von einigen Nanometern erzielt werden. Hierbei wird der Nanofüllstoff durch Extrusion in das Polymer untergemischt, wobei die Teilchen im gesamten Polymer homogen verteilt sein müssen. Durch die homogene Verteilung ergibt sich einerseits auch eine einheitliche Verteilung der neu gewonnenen Eigenschaften und andererseits wird die Bildung von Agglomeraten vermieden, durch welche Polymerschäden wie z.B. Polymerrisse hervorgerufen werden können.

# 10. Verwendete Messmethoden

## 10.1. UV / Vis-Spektroskopie

### 10.1.1. Licht und Farbe

Elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 750 nm bewirkt im menschlichen Auge einen Lichteindruck. Dieser kleine Teil des elektromagnetischen Spektrums wird daher als sichtbarer Bereich bezeichnet (Abbildung 23.).

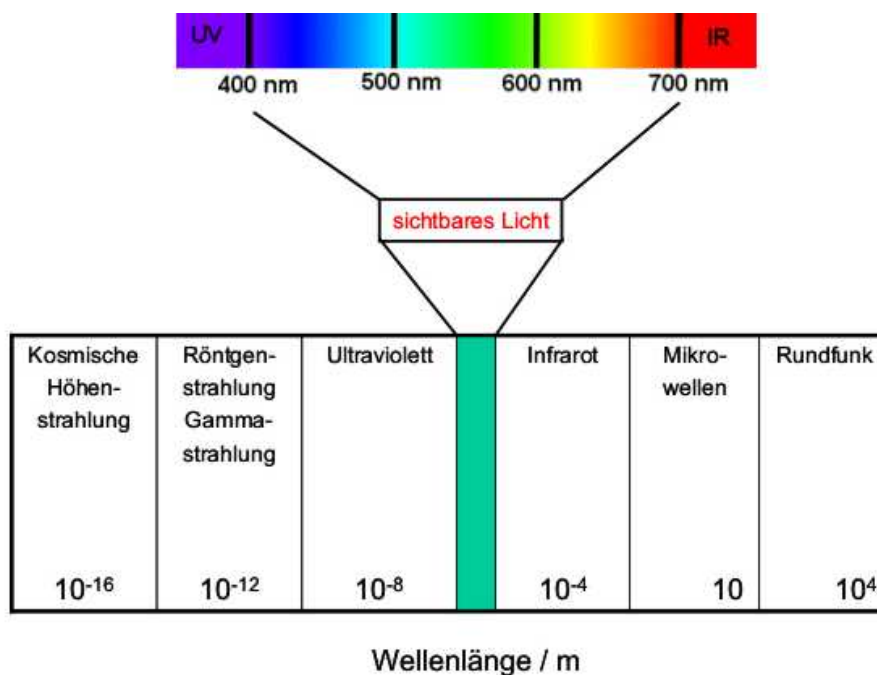


Abb. 23. Spektrum des sichtbaren Lichtes

Durch Strahlung bestimmter Wellenlängen werden in Molekülen, Ionen oder Nanoteilchen Elektronen in energetisch höhere Zustände angeregt. Dieser Teil der Strahlung wird vom Stoff absorbiert, der nichtabsorbierte Teil der Strahlung wird



reflektiert. Der dabei entstehende Farbeindruck entspricht der Komplementärfarbe der absorbierten Farbe [RÖM].

### 10.1.2. UV / Vis Spektroskopie – Messprinzip

Die Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich, auch als Elektronenspektroskopie bekannt, wird seit vielen Jahren in der Analytik als Standardverfahren eingesetzt.

Konventionelle Spektrometer im UV-Vis-Wellenlängenbereich bestehen im allgemeinen Fall - wie in Abbildung 24 dargestellt - aus folgenden Komponenten:

- Lichtquelle
- Dispersionselement (Monochromator)
- Probenraum
- Detektoreinheit (Empfänger)

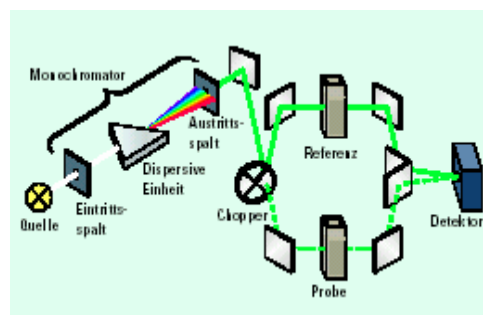


Abb. 24. Schematische Darstellung eines UV/Vis-Spektrometers

Das monochromatische Licht wird durch ein Spiegelsystem in zwei gleich starke Strahlen geteilt, von denen einer durch die Probe und der andere durch eine Referenzküvette geführt wird. Über einen Drehspiegel gelangen Mess- und Referenzstrahl abwechselnd auf den Detektor, der die Energiedifferenz misst.

Dabei unterscheiden sich zwei Gerätetypen: Photometer und Spektrometer.

Photometer messen bei ausgewählten festgelegten Wellenlängen die Absorption. Die Wellenlänge wird durch optische Filter im Strahlengang eingestellt. Diese Geräte sind für quantitative Analysen geeignet, wie z.B. Konzentrationsbestimmungen oder Kinetikmessungen (Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie) einer chemischen Reaktion, die über eine Farbänderung verläuft, anhand des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (31)$$

$E$  – Extinktion,  $I_0$  – Anfangslichtintensität,  $I$  – Lichtintensität nach Durchgang durch die Probe,  $\varepsilon$  - molarer dekadischer Extinktionskoeffizient,  $c$  – Konzentration,  $d$  – Schichtdicke der Messküvette.

Spektrometer registrieren sequentiell automatisch diese einzelnen Wellenlängen, wobei die Wellenlänge durch ein optisches Gitter eingestellt wird. Die meisten Geräte sind mit zwei Strahlen ausgestattet, wobei der zweite Strahl zum Abziehen der Intensität der Referenzlösung dient.

Die zu untersuchenden Proben können in allen drei Aggregatzuständen vorliegen.

Als Lichtquellen kann man Lampen mit verschiedenen Emissionsspektren einsetzen. Je nach Anwendung kann man die Lampen variieren oder mit einer Kombination aus zwei oder drei Lampen arbeiten, so dass man den ganzen UV/Vis-Bereich abdecken kann. Typisches Beispiel ist die Kombination einer Deuteriumlampe für den ultravioletten Bereich mit einer Wolfram-Halogenlampe im sichtbaren Bereich. Soll der gesamte Spektralbereich mit einer einzigen Lampe genutzt werden, so ist dies mit Xenonlampen möglich [BÖC, ATK].

Das weiße Licht der Lampen wird durch einen Monochromator örtlich sequentiell aufgefächert. Die Monochromatoren enthalten heutzutage meist Gitter. Manchmal werden auch Kombinationen von Prismen und Gittern in Doppelmonochromatoren für qualitativ hochwertige Geräte gewählt. Die Leistung des Monochromators ist für die engere Einstellung des Wellenlängenbereichs und damit für die Sensibilität des Spektrometers wichtig [RÖM, BÖC].

## 10.2. Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung handelt es sich um eine Methode, bei der das Streulicht eines Lasers an einer Probe analysiert wird. Sie eignet sich sehr gut zur Charakterisierung von Kolloiden und Polymeren, Biopolymeren oder Proteinen in Lösung.

Im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung, erlaubt die dynamische Lichtstreuung Aussagen über die Beweglichkeit (Brown'sche Molekularbewegung) der Moleküle (Teilchen) zu treffen.

Es wurde vorausgesetzt, dass das emittierte Streulicht bei der dynamischen Lichtstreuung dieselbe Frequenz  $\nu_0$  wie das einfallende Licht hat. Bei der genaueren Vermessung der Frequenz stellt man jedoch fest, dass neben dem Intensitätsmaximum bei der Frequenz der Anregungsquelle auch Streulicht mit etwas veränderter Frequenz entsteht. Es wird ein Intensitätspeak beobachtet, dessen Breite je nach Partikelgröße im Bereich zwischen 100 Hz und einigen 1000 Hz liegt. Die Bewegung der als Strahlungsquelle fungierenden, dispergierten Teilchen relativ zum Intensitätsdetektor macht sich im Doppler-Effekt bemerkbar. Die Frequenzverschiebung des Doppler-Effekts äußert sich auch in der Intensitätsänderung des Streulichtes als Funktion der Zeit. Die Intensitätsfluktuationen werden durch zeitliche Korrelationen dargestellt:

$$g_{in}(k, \Delta t) = I(k, t) \cdot I(k, t + \Delta t) \quad (32)$$

Der Streuvektor ist folgenderweise definiert:

$$q = (4\pi n_m / \lambda_0) \cdot \sin(\nu_s / 2) \quad (33)$$

$n_m$  – Brechungsindex des Dispersionsmittels,  $\lambda_0$  – Wellenlänge des Laserlichts,  $\nu_s$  – der Streuwinkel.

Mit dem Strich über den Symbolen bezeichnet man die statistische Mittelwertbildung. Sie kann man experimentell mit Hilfe eines Photonendetektors über die Gleichung (34) berechnen [BER]:

$$\overline{g_{In}} = 1 + [\overline{g_e(k, t)}]^2 \quad (34)$$

Für ein monodisperses System ist  $g(k, \Delta t)$  eine exponentielle Funktion:

$$g_e(k, \Delta t) = e^{-\Gamma \Delta t} \quad (35)$$

wobei die Halbwertsbreite mit der Formel gegeben ist:

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (36)$$

mit  $D$  – die Diffusionskoeffizient.

Jedem Diffusionskoeffizienten kann nach Stokes-Einstein ein hydrodynamisch effektiver Radius  $R_h$  zugeordnet werden [ATK, BER]:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (37)$$

Mit  $\eta$  als dynamischer Viskosität der Lösung,  $T$  der Temperatur und  $k_B$  der Boltzmann-Konstanten. Der Radius  $R_h$  entspricht gerade dem Radius einer Modellkugel mit gleichem Diffusionskoeffizienten wie dem der untersuchten Probe.

Die Messungen kann man an einem Spektrometer, wie in Abbildung 25 dargestellt, durchführen.

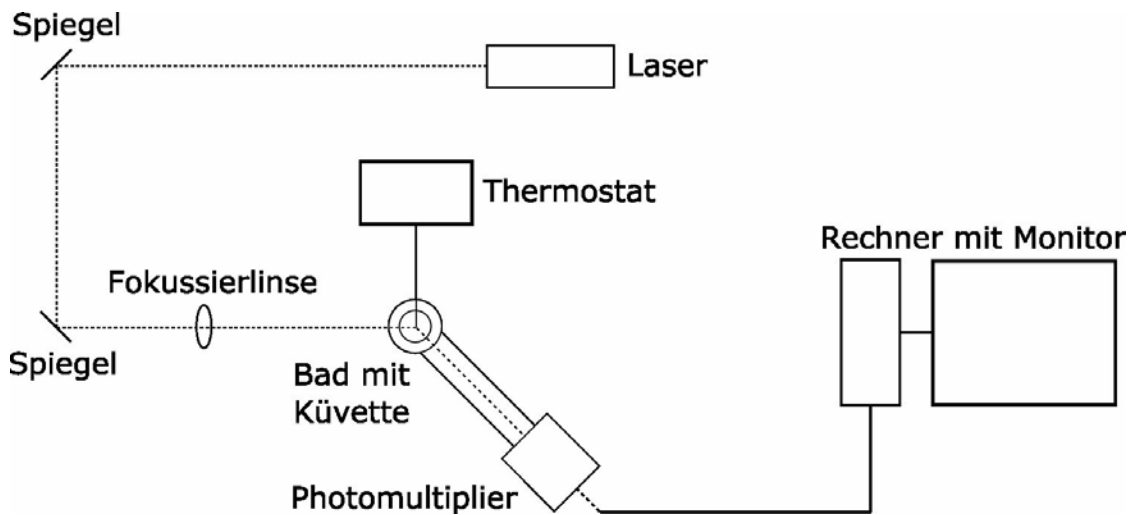


Abb. 25. Schema der Lichtstreuapparatur

Als Lichtquelle dient ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und 35 mW Leistung. Der Laserstrahl wird durch ein optisches System aus mehreren Spiegeln und Linsen auf die Probe gebracht.

Das von der Probe gestreute Licht wird von einem Detektor erfasst. Zur Detektion kann ein Photomultiplier oder eine Avalanche-Diode verwendet werden. Das eingehende Signal wird zu einem Korrektor weitergeleitet, der die Streulichtintensität zeitabhängig berechnet. Anschließend werden die Ergebnisse auf dem Monitor gezeigt.

## 10.3. Röntgendiffraktometrie

Die Entdeckung der Röntgenstrahlen (1895) hat die Menschheit dem deutschen Physiker Wilhelm Conrad Röntgen zu verdanken.

Hierbei handelt es sich um Strahlen mit sehr hoher Energie und kleiner Wellenlänge in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstanten von Kristallen, so dass die Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden.

Die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen kann formal auch als Reflexion der Röntgenstrahlen an Netzebenenscharen angesehen werden. Bei der Diffraktometrie (X-Ray Diffraction) nutzt man aus, dass Röntgenstrahlen, die an einer Schar von Netzebenen reflektiert werden, unter bestimmten Winkeln konstruktiv interferieren. Unter welchen Winkeln bei einem bestimmten Netzebenenabstand konstruktive Interferenz möglich ist, wird durch die Bragg-Bedingung beschrieben [BOR]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (38)$$

Variiert man den Winkel  $\theta$  (Glanzwinkel, Winkel zur Netzebene) bei konstanter Wellenlänge  $\lambda$ , erhält man ein Diffraktogramm der Intensität in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$ . Die Lage eines Reflexes im Diffraktogramm wird dabei vom Netzebenenabstand  $d$  bestimmt.

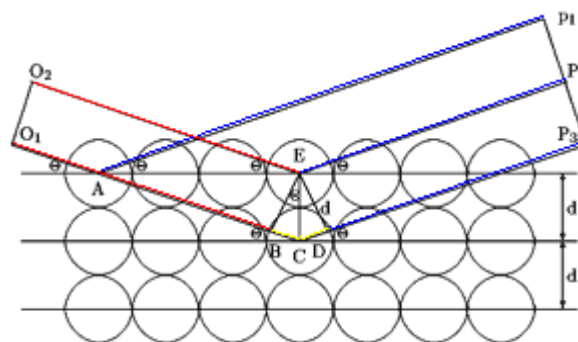


Abb. 26. Schematische Darstellung der Röntgendiffraktion an Netzebenen.

Abbildung 26 zeigt eine schematische Skizze der Röntgendiffraktion einfallender Strahlen ( $O_1$ ,  $O_2$ ) an den Atomen einer Netzebene (A,E,C). Die Weglängenunterschiede zwischen den Strecken  $AP_1$ ,  $EP_2$ ,  $AB+BC+CD+DP_3$  ergeben die Bragg-Bedingung.

Man erhält somit aus der Messung der Röntgenreflexionen an Netzebenen Informationen über die Kristallstruktur und über die Substanz. Letztere Information kann zur Identifizierung der gemessenen Substanz herangezogen werden. Dabei wird das gemessene Diffraktogramm mit Diffraktogrammen bekannter Substanzen verglichen. Diese Methode kann aber nur dann eingesetzt werden, wenn ein Großteil der Reflexe auch gemessen wurde. Die Methode ist nicht zur Spurenelementanalyse geeignet.

Aus einem Röntgendiffraktogramm kann man auch die Kristallitgröße an Hand der Peakbreite und Peakhöhe mit verschiedenen Methoden bestimmen.

Der schematische Aufbau einer XRD-Messung ist in Abbildung 27 dargestellt.

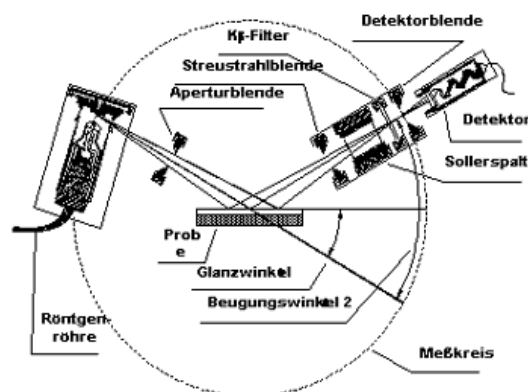


Abb. 27. Schema des Röntgendiffraktometers

Bei der XRD wird die Röntgenstrahlung vom Fokuspunkt in der Röntgenröhre über eine Aperturblende auf die Probe fokussiert. Die reflektierte Strahlung wird über Streustrahlblende, Sollerspalt und Detektorblende zum Detektor geföhrt. Während der Messung wird die Probe um einen Winkel  $\theta$  mit einer Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  bewegt, wobei gleichzeitig der Detektor um den Winkel  $2\theta$  mit der Winkelgeschwindigkeit  $2\Omega$  bewegt wird. Diese Anordnung bezeichnet man als Bragg-Brentano-parafokussierenden Strahlengang, da die Röntgenstrahlung jeweils in

einem auf den Schnittpunkten von Mess- und Fokussierungskreis liegendem Fokuspunkt zusammengeführt wird. Allerdings ist die Probe kein idealer Spiegel für die Röntgenstrahlung, da sie nicht entsprechend dem Radius des Fokussierungskreises gewölbt ist. Zur Messung tragen alle Kristallite der Probe mit parallel zur Probenoberfläche liegenden Netzebenen bei. Diese sind in einem Ensemble von zufällig verteilten Kristalliten einer Probe in der Regel für jede Netzebene die gleichen [BOR, PLA, BUK].



## 10.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop nimmt unter den Elektronenmikroskopen eine besondere Rolle ein, da es mit Abstand die größte Auflösung erzielt.

Anstatt mit Licht, wie es bei den üblichen Mikroskopen der Fall ist, wird hier die Probe mit Elektronen bestrahlt. Die Wellennatur der Elektronen wurde von De Broglie in folgender Form definiert [RÖM]:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (39)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge,  $h$  die Plancksche Konstante,  $m$  die Masse des Teilchens und  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens ist. Aufgrund dieser Gleichung ist es leicht einsichtig, dass eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen zu einer kürzeren Wellenlänge führt und somit auch zu einer höheren Auflösung. Letzteres wird in der Gleichung von Ernst Abbe [NAL1] deutlich:

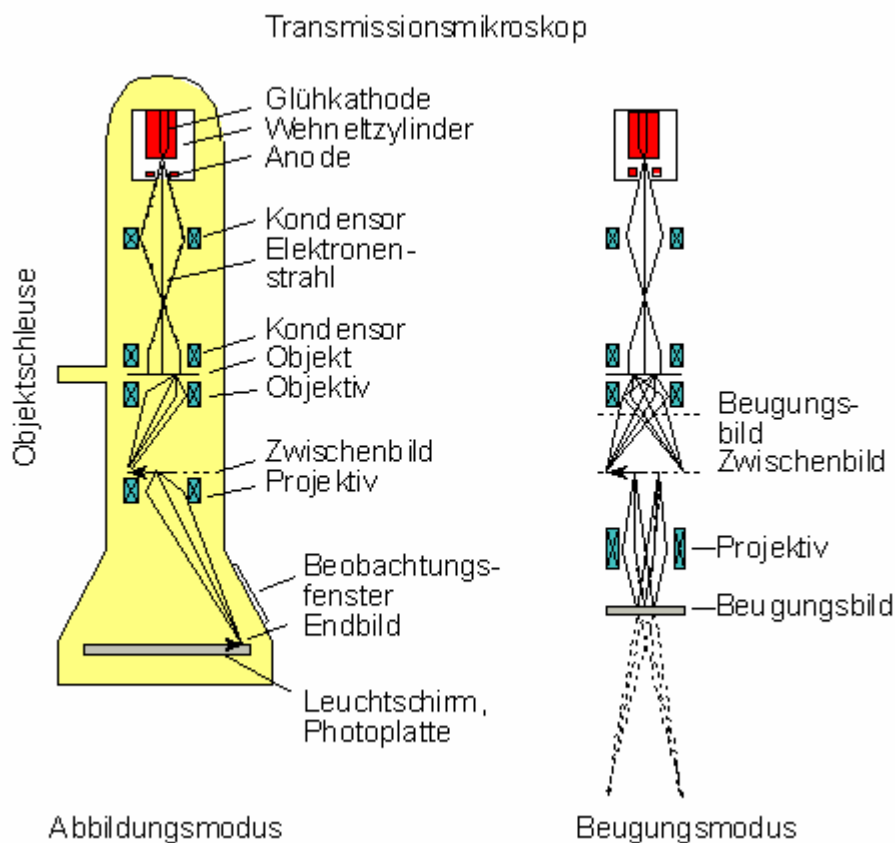
$$d = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (40)$$

wobei  $d$  – Auflösungsvermögen,  $\lambda$  – Wellenlänge,  $n$  und  $\sin \alpha$  - numerische Apertur sind.

Je kleiner der Wert von  $d$  wird, umso feinere Strukturen können aufgelöst werden. Da Elektronen wesentlich kürzere Wellenlängen besitzen als sichtbares Licht, können sie auch wesentlich kleinere Strukturen auflösen. Die ursprünglich erhaltenen Bilder sind schwarz-weiß, da Elektronen anstatt von Licht zur Abbildung verwendet werden. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe einer Haarnadelkathode (aus Wolfram) erzeugt. Die Elektronen werden mit einer sehr hohen Geschwindigkeit in Richtung Anode beschleunigt (Beschleunigungsspannung bis zu 200 kV).

Die Anwesenheit reaktiver Gase im System könnte zu unerwünschten Wechselwirkungen mit den erhitzten Elektronen führen, daher muss unter einem hohen Vakuum von ca.  $10^{-6}$  mbar gearbeitet werden, das von einer Öldiffusionspumpe und einigen vorgeschalteten mechanischen Pumpen erzeugt wird.

Nun muss der Elektronenstrahl noch auf die Probe gebracht und fokussiert werden. Dies passiert mit Hilfe von Elektromagneten, die wie optische Linsen in einem Lichtmikroskop wirken und daher als elektromagnetische Linsen bezeichnet werden. In Abbildung 28 ist ein Transmissionselektronenmikroskop schematisch dargestellt:



**Abb. 28.** Schema eines Transmissionselektronenmikroskops [RÖM]

Das eigentliche Bild entsteht durch die Beugung der Elektronen an Netzebenen des durchstrahlten Kristalls. Die Beugungsbilder sind Interferenzmuster von Elektronenwellen, die die periodische Anordnung von Atomen oder Atomgruppen im

Kristallgitter widerspiegeln. Voraussetzung für auswertbare Bilder sind kristalline Objekte [ZHO].

Beugungswinkel  $\delta$  müssen dabei die Bragg-Bedingung (s. Kapitel 10.3. Röntgendiffraktometrie) erfüllen [RÖM, BÖC].

Mit einem Transmissionselektronenmikroskop kann man auch Elementanalyse durchführen. Für diesen Zweck sind die Mikroskope mit einem zusätzlichen Spektrometer ausgerüstet, die so genannte EDXS-Methode (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Durch inelastische Wechselwirkung der Strahlelektronen mit den Elektronenhüllen der Atome innerhalb des elektronenmikroskopischen Objektes können u. a. Elektronen von inneren Schalen entfernt werden. Dieser Zustand ist nicht stabil und wird durch Übergang von Elektronen aus energetisch höheren Schalen verändert. Die dabei freiwerdende Energie wird zur Emission eines Röntgenquants benutzt, deren Energien wiederum charakteristisch für den energetischen Abstand der beteiligten Elektronenzustände und damit für das Element sind [ZHO].

## **11. Verwendete Geräte**

### **11.1. UV/Vis-Spektrometer**

Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda-5-Zweistrahlfotometer durchgeführt. Als Lichtquellen dienten eine Wolfram- und eine Deuteriumlampe. Der Messbereich kann von 200 bis 900 nm eingestellt werden.

### **11.2. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)**

Sämtliche hier verwendeten TEM-Aufnahmen wurden von Frau S. Kuhn in der Technischen Physik (Universität des Saarlandes) durchgeführt. Das hierbei verwendete Gerät ist das JEOL 200CX.

### **11.3. Röntgen Diffraktometer**

Die Messung der Röntgendiffraktogramme erfolgte an einem Siemens D500- bzw. Siemens D5000-Diffraktometer in  $\theta / 2\theta$ -Geometrie. Die Beschleunigungsspannung der Cu-Anode betrug jeweils 35 kV und der Anodenstrom 26 mA bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,15418$  nm.

### **11.4. Photonenkorrelationsspektrometer**

Die Streuexperimente mit sichtbarem Licht wurden an einem Spektrometer-Goniometer-System ALV-5000E durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Helium-Neon-Laser der Wellenlänge  $\lambda = 632,8$  nm.

## **11.5. Sprühtrockner**

Die Dispersionen wurden mit einem BÜCHI Mini Spray Dryer B-290 bei einer Temperatur von 120-140°C getrocknet. Als Transportgas in Gleichstrom wurde Druckluft (6-8 bar) verwendet. Bei Bedarf kann auch Inertgas (z.B. Stickstoff) eingesetzt werden.

## **11.6. Hochtemperaturrohrföfen**

Ein Hochtemperaturrohrföfen des Typs GERO Rohrföfen SR-A 40-250/11 horizontal mit Regelgerät wurde beim Imprägnieren von Nanopulver eingesetzt. Die höchste Temperaturleistung beträgt 1200°C.

## **11.7. Heißpresse**

Mit einer Heißpresse „Graseby Specac“ der Firma L.O.T Oriel wurden runde Polymerfolien mit einem Durchmesser von ca. 3 cm hergestellt. Die Dicke der Folien kann auf 15, 25, 50, 100, 250, 500 µm eingestellt werden.

## **11.8. Mikrotom**

Mit einem Reichert Ultracut E Mikrotom wurden die Polymere zur TEM-Messung vorbereitet. Die Polymerschnitte hatten eine Dicke von 80 nm.

## 12. Ergebnisse: „Bakterizide Polymere durch nanoskalige Zusätze“

Es gibt verschiedene Varianten zur Einarbeitung von Metallnanoteilchen in ein Polymer. Bei all diesen Varianten kann von metallischen Nanoteilchen im kolloidalen Zustand ausgegangen werden:

- **Quellen**

Hierbei handelt es sich um eine Methode, bei der das Polymer in geeigneten organischen Lösungsmitteln zum Quellen gebracht wird. Wenn im Lösungsmittel kolloidales Silber fein verteilt vorliegt, kann dieses in die Polymerporen eindringen. Beim anschließenden Trocknen erhält man eine Polymermatrix mit eingeschlossenen Silberpartikeln. Das Polymer sollte im Granulatzustand (möglichst kleine Granulatteilchen) oder in Pulverform vorliegen, so dass eine größere aktive Oberfläche für die Silberpartikel erreicht werden kann.

- **Auflöseverfahren**

Bei diesem Verfahren wird das Polymer in einem Lösungsmittel, das Silbernanoteilchen bereits enthält, bei einer bestimmten Temperatur vollständig aufgelöst. Beim anschließenden Abkühlen und Trocknen erhält man ein Polymer mit Silbernanoteilchen.

Beim Auflösen und Quellen besteht der Nachteil, dass die Partikel nicht homogen im ganzen Polymer verteilt werden. In den meisten Fällen handelt es sich hier um Lösungsmittel, die leichtentzündlich sind und in einem größeren Maßstab ein

beträchtliches Sicherheitsrisiko darstellen. Aus diesem Grund besitzen diese zwei Verfahren in der Industrie keine Bedeutung.

- **In-situ-Polymerisation**

Hier werden die Nanopartikel direkt bei der Herstellung der Polymere hinzugefügt. Eine Ausgangssubstanz (Monomer) wird mit Metallnanoteilchen ausgerüstet. Bei der nachfolgenden Synthese werden die Nanopartikel im ganzen Polymervolumen verteilt. Die Methode kann nicht für Polymere, die aus der Gasphase entstehen, angewandt werden, wie das z.B. beim PE und PP der Fall ist.

- **Extrusion**

Durch Extrusion können nicht nur Metallnanoteilchen in das Polymer gebracht werden, sondern auch eine ganze Reihe von Additiven, Weichmachern und Farbstoffen, die in einem fertigen Kunststoff ihren Platz finden und grundsätzlich nötig sind. Der Prozess erfolgt in Extrudern (Abbildung 29), wo die Materialien vermischt werden.

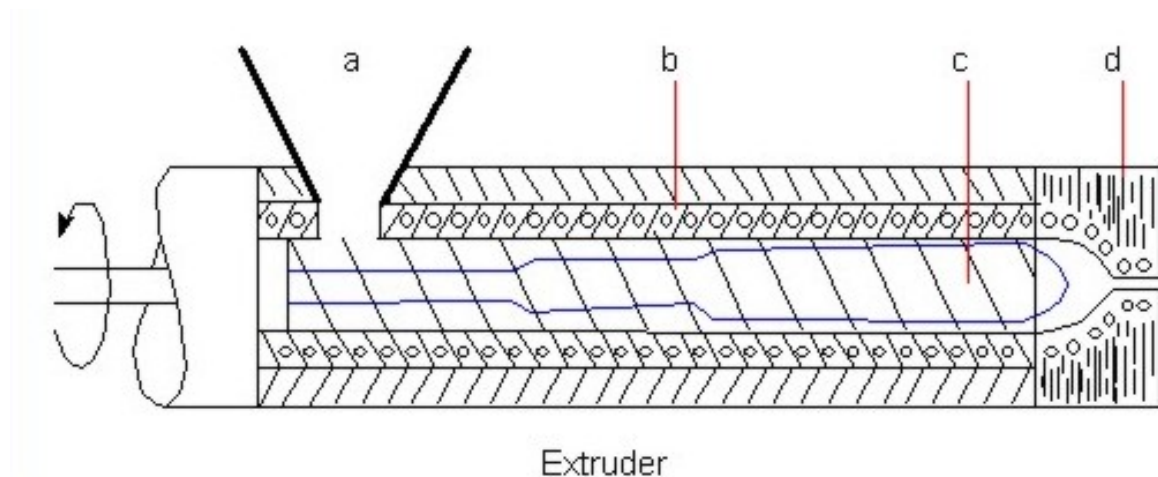


Abb. 29. Schematische Darstellung eines Extruders [RÖM]

Die Extruder werden mittels Trichter (a) mit Polymer in Form von Pulver oder Granulat und den entsprechenden Additiven (z.B. Nanopulver) eingefüllt. Das Material wird erwärmt (die Temperatur ist vom Polymer abhängig) bzw. abgekühlt (b),

homogenisiert, plastifiziert, von der in den meisten Fällen stufenförmigen Schnecke (c) transportiert und durch die formgebende Düse im Spritzkopf (d) gepresst.

Extruder existieren in verschiedenen Varianten. So können z.B. nach der Anzahl der Förderschnecken Ein- und Mehrschneckenextruder unterschieden werden. Es gibt auch Geräte, die elektronisch gesteuert werden und auch solche, bei denen die Führung durch Ultraschall erreicht wird. Auch zum Plastifizieren schwer verarbeitbarer Materialien kommen Extruder vorteilhaft zum Einsatz, wobei die Schneckenkonfiguration - je nachdem, ob der zu extrudierende Stoff hart oder weich ist - variiert werden kann.



## 12.1. Silberkolloide

Zur Herstellung der Kolloide wurden nasschemische Methoden (wet chemistry) angewandt. Bei dieser Bottom-up-Methode wird folgendes benötigt:

- Metallsalz
- Reduktionsmittel
- Dispersionsmittel
- Stabilisator

### 12.1.1. Silberkolloide in Wasser

#### 12.1.1.1. Silber 1

Der folgende Ansatz ergibt ein Kolloid mit einer Silberkonzentration von 0,63 mmol/L.

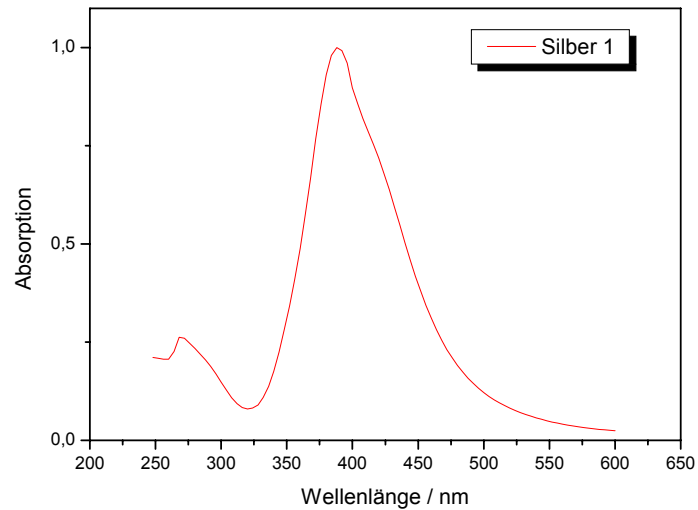
##### Chemikalien:

- Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ )
- Trinatriumcitrat-Dihydrat (TNC)
- Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ )

##### Durchführung:

10 mg  $\text{AgNO}_3$  werden in Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von 47 mg TNC in 2 ml Wasser vermischt. Nach einer Minute wird eine frische  $\text{NaBH}_4$ -Lösung (47 mg TNC und 3,3 mg  $\text{NaBH}_4$  in 2 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben und weitere 15 min gerührt.

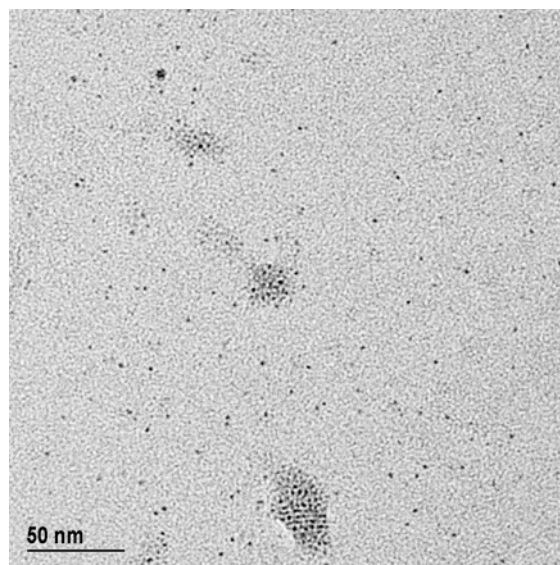
An der charakteristischen bräunlich-gelben Farbe ist die Bildung des Kolloids erkennbar (Abbildung 30).



**Abb. 30.** UV/Vis-Spektrum der Probe *Silber 1*

Im nahen UV-Bereich (ca. 270 nm) erfolgt eine Absorption, die von den (4d – 5s, p) – Interbandübergängen im massiven Silber hervorgerufen wird [QUI]. Im Spektralbereich des sichtbaren blauen Lichts bei ca. 400 nm erfolgt eine Absorption, die für die Plasmonenresonanz von Silbernanopartikeln charakteristisch ist.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde die Größe (ca. 5 nm) der Teilchen untersucht:



**Abb. 31.** TEM-Bild der Probe *Silber 1*

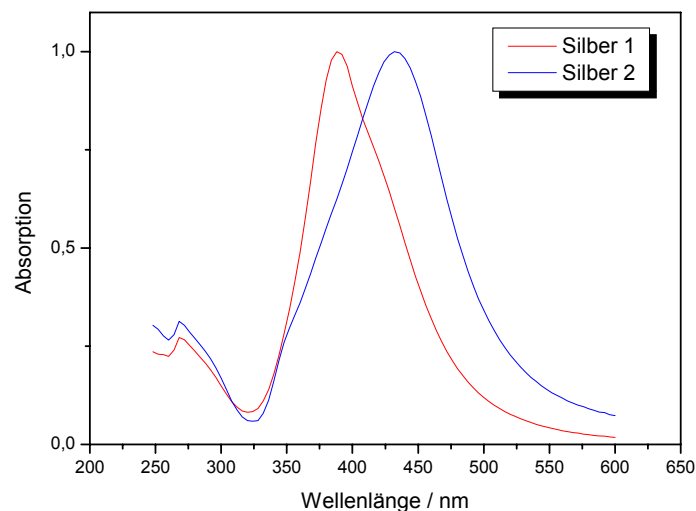
### 12.1.1.2. Silber 2

Es wurde wieder TNC als Stabilisator verwendet. Die Reaktion wurde ähnlich durchgeführt, aber bei 100°C anstatt bei RT und ohne NaBH<sub>4</sub>, da das TNC bei 100°C auch Reduktionseigenschaften aufweist.

Die Reaktion verläuft langsamer. Bei der ersten Variante (*Silber 1*) werden die Nanopartikel sofort nach der Zugabe von NaBH<sub>4</sub> gebildet, und hier dauert der Prozess ca. 30 min.

Das erhaltene Kolloid hatte eine ähnliche Farbe wie die Probe *Silber 1*.

Ein genauer Vergleich der beiden Proben *Silber 1* und *Silber 2* (Abbildung 32) zeigte, dass das Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\max}$ ) bei der Probe *Silber 2* mit ca. 44 nm zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Die Probe *Silber 2* besitzt auch eine größere Halbwertsbreite  $\Gamma = 53$  nm im Vergleich zu *Silber 1*  $\Gamma = 39$  nm.



**Abb. 32.** Vergleich der UV/Vis-Spektren der Proben *Silber 1* und *Silber 2*

Diese Unterschiede im UV/Vis-Spektrum sind auf Unterschiede in der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung zurückzuführen. Andere Faktoren, die das Absorptionsmaximum beeinflussen können (z.B. dielektrische Konstante oder Oberflächenladung der Partikel), sind bei beiden Proben gleich. Das geht auch aus einer TEM-Aufnahme (Abbildung 33) hervor:

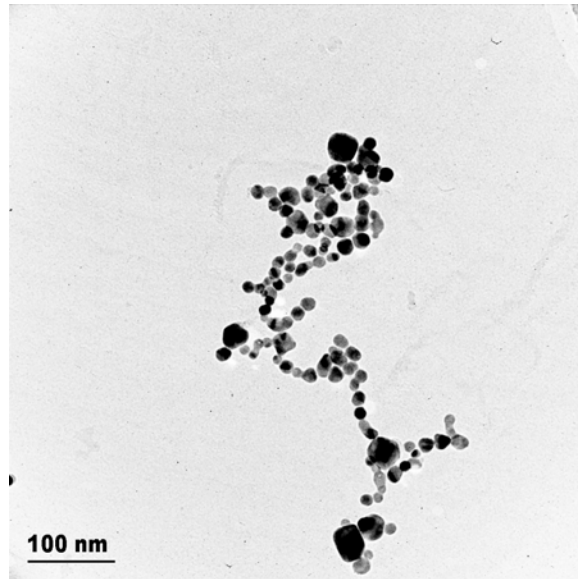
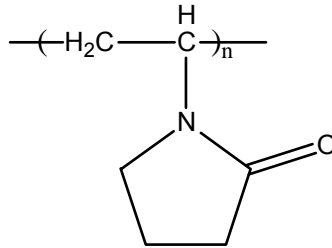


Abb. 33. TEM-Bild der Probe *Silber 2*

Die mittlere Teilchengröße bei dieser Probe ist ca. 15 nm und für *Silber 1* ca. 5 nm.

### 12.1.1.3. Silber 3

Bei dieser Probe wurde ein wasserlösliches Polymer als Stabilisator verwendet:  
Polyvinylpyrrolidon (PVP):



#### Chemikalien:

- Silbernitrat (AgNO<sub>3</sub>)
- PVP
- NaBH<sub>4</sub>

#### Durchführung:

10 mg AgNO<sub>3</sub> werden in 10 ml dest. Wasser aufgelöst (Lösung 1). 200 mg PVP werden für ca. 15 min in 80 ml dest. Wasser aufgelöst (Lösung 2). Beide Lösungen (1 und 2) werden zusammengemischt und beim starken Rühren mit einer frischen NaBH<sub>4</sub>-Lösung (3,3 mg NaBH<sub>4</sub> in 1 ml dest. Wasser) versetzt und für weitere 15 min gerührt.

Es entsteht ein gelb-bräunliches Silberkolloid.

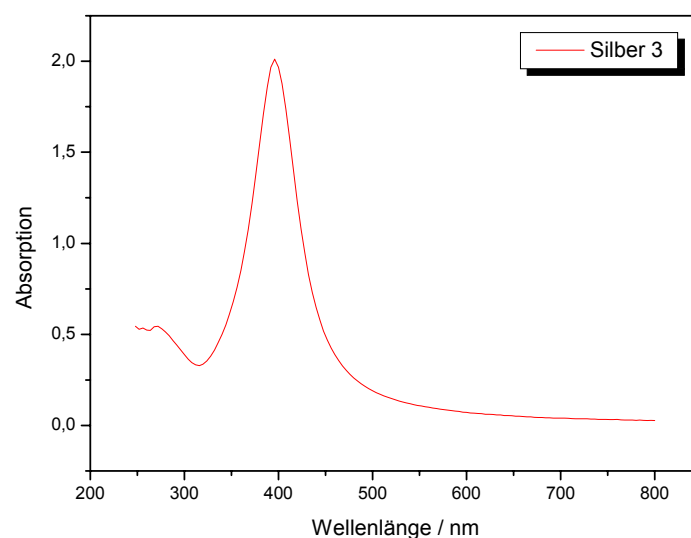
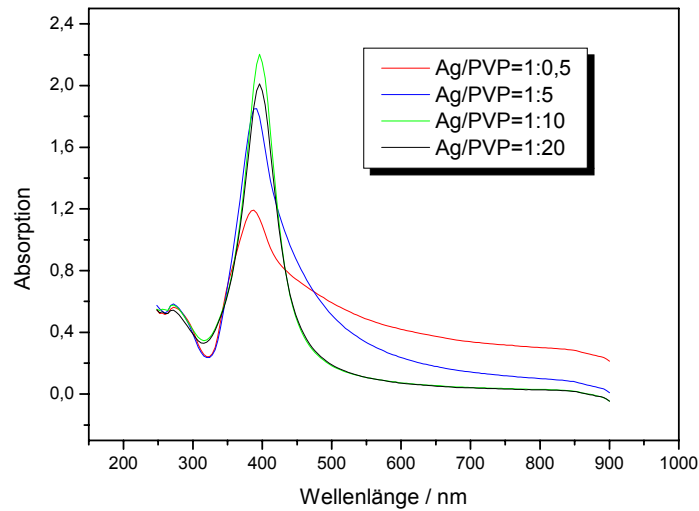


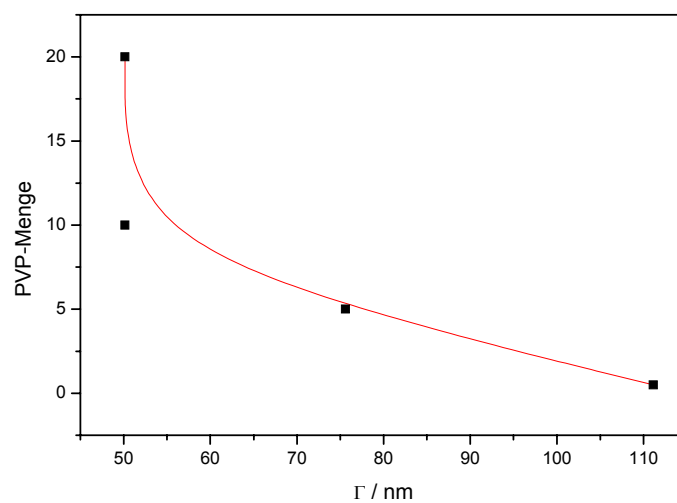
Abb. 34. UV/Vis-Spektrum der Probe Silber 3

Die PVP-Menge oder das Verhältnis Ag zu PVP ist wichtig für die Partikelgröße des entstehenden Kolloids wie von Pierre-Yves Silvert und Mitarbeiter gezeigt wurde [PIE]. Diese Messungen wurden für Kolloide in Ethylenglykol durchgeführt, aber sie haben nahezu dieselbe Gültigkeit auch in Wasser:



**Abb. 35.** Silberkolloide mit unterschiedlicher PVP-Menge

Es wird hier hauptsächlich die Halbwertsbreite des Peaks beeinflusst, und das bedeutet eine breitere Partikelgrößenverteilung, wie in Abbildung 36 gezeigt ist:



**Abb. 36.** Auftragung PVP-Menge gegen die Halbwertsbreite

Mit steigendem PVP-Gehalt werden die Partikel kleiner und die Partikelgrößenverteilung enger. Bei einem bestimmten Verhältnis (Ag/PVP) ist die Silberoberfläche gesättigt und eine weitere Zugabe des Stabilisators hat keinen Einfluss mehr auf die Partikelgröße.

Im nachfolgenden TEM-Bild sind die Teilchen für eine Silberprobe mit einem Verhältnis Ag:PVP = 1:20 zu sehen:

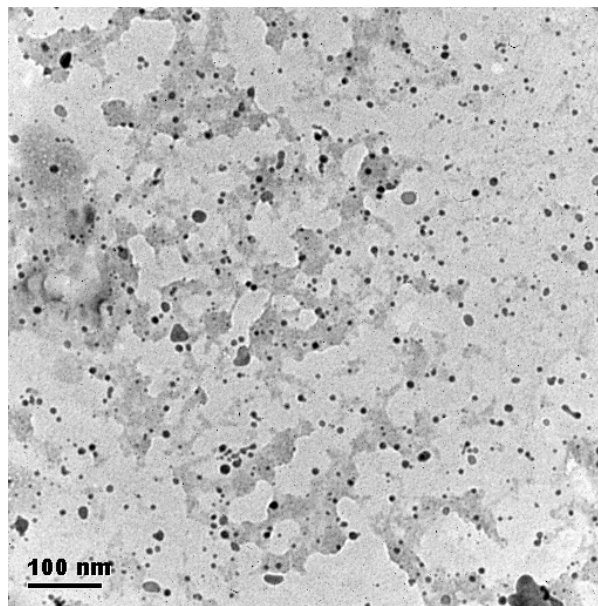
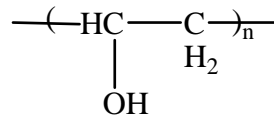


Abb. 37. TEM-Bild der Probe *Silber 3*

Die Präparation lieferte sterisch stabilisierte Silbernanopartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 6 nm.

#### 12.1.1.4. Silber 4

Wie bei der Probe *Silber 3* wurde auch hier ein wasserlösliches Polymer Polyvinylalkohol (PVA) als Stabilisator verwendet:

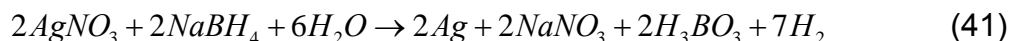


#### Chemikalien:

- AgNO<sub>3</sub>
- PVA (mittleres Molekulargewicht 72000 g/mol)
- NaBH<sub>4</sub>

#### Durchführung:

21 mg AgNO<sub>3</sub> werden in 25 ml dest. Wasser aufgelöst. 125 mg PVA werden in 100 ml dest. Wasser unter starkem Rühren für 1 Stunde aufgelöst und mit der AgNO<sub>3</sub>-Lösung gemischt. Eine frische NaBH<sub>4</sub>-Lösung (6,3 mg NaBH<sub>4</sub> in 5 ml dest. Wasser) wird noch zur Reduktion zugegeben. Das elementare Silber entsteht nach der chemischen Reaktion:

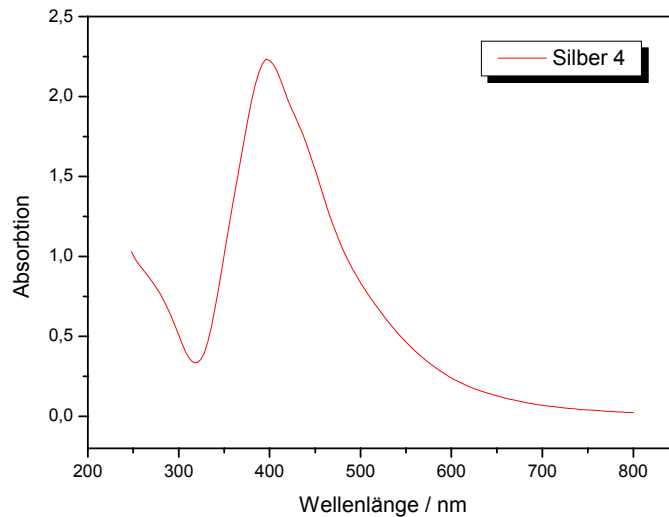


Das gilt für alle Reaktionen in dieser Arbeit, die mit NaBH<sub>4</sub> durchgeführt wurden.

Nach dem Zusammenmischen aller Lösungen wird das ganze noch für eine Stunde bei 100°C gerührt. Auf diese Weise wird das restliche NaBH<sub>4</sub> zerstört. Das erhaltene Kolloid sah rot aus. Das hängt damit zusammen, dass das PVA eine andere dielektrische Konstante hat. Außerdem sind die Silberpartikel etwas größer als bei den anderen bis jetzt vorgestellten Kolloiden.

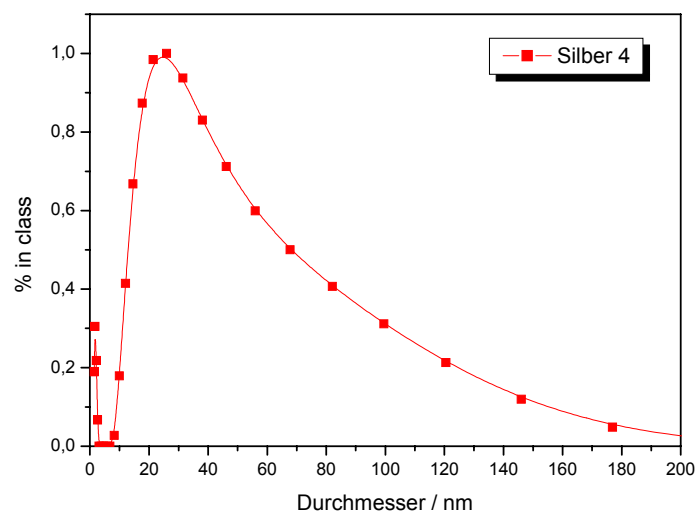
Die Probe wurde mit UV/Vis-Spektroskopie, PCS und TEM untersucht.





**Abb. 38.** UV/Vis-Spektrum der Probe *Silber 4*

In Abbildung 38 ist das UV/Vis-Spektrum des Kolloids dargestellt. Bei ca. 400 nm ist der typische Plasmonenpeak für kugelförmige Silbernanopartikel zu sehen. Der Peak ist relativ breit, was auf eine relativ breite Partikelgrößenverteilung zurückzuführen ist. Das ist auch in der PCS-Messung zu sehen:



**Abb. 39.** Teilchengrößenverteilung der Probe *Silber 4*  
ermittelt aus einer PCS-Messung

Das Peakmaximum liegt um die 24 nm. Es liegt eine breite Partikelgrößenverteilung vor. Die PCS ermittelt den hydrodynamischen Durchmesser, der immer größer ist als

der wirkliche Teilchendurchmesser. Im Fall von langkettigen Stabilisatoren wie Polymeren ist dieser Effekt stark ausgeprägt.

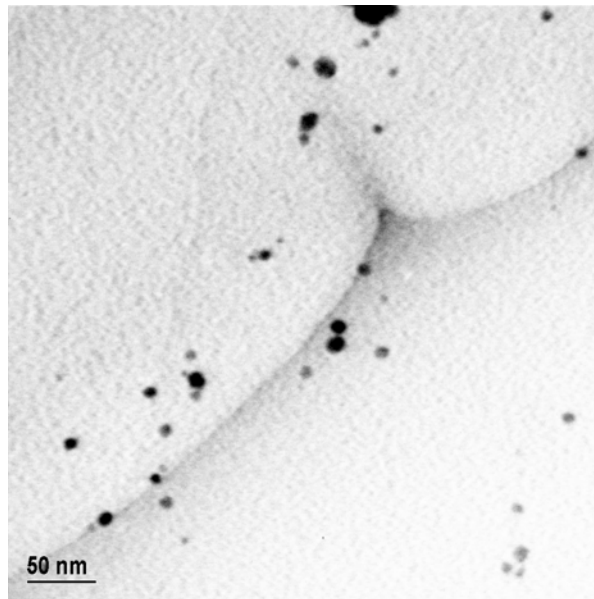


Abb. 40. TEM-Bild der Probe *Silber 4*

Aus diesem TEM-Bild ist ersichtlich, dass Partikel mit sehr unterschiedlichen Größen vorliegen.

Es wurden andere Stabilisatoren wie z.B. Polyethylenglykol (PEG) oder Calciumstearat und verschiedene Reduktionsmittel wie Glukose getestet. Die Ergebnisse waren aber nicht zufriedenstellend, da die erhaltenen Kolloide nicht stabil waren. Innerhalb von wenigen Stunden agglomerierten die Silberpartikel. Die Reduktion mit Glukose erfolgte sehr langsam über einen Zeitraum von mehreren Stunden.

Andere Stabilisatoren wie Sulfobernsteinsäure-bis-(2-ethylhexyl)-ester Na-Salz (AOT), oder verschiedene Mercaptoverbindungen, die gute Stabilisatoren für Silbernanoteilchen darstellen, sowie Reduktionsmittel wie Hydrazin, Hydroxylamin und verschiedene Aldehyde konnten aufgrund ihrer Toxizität nicht verwendet werden. Schließlich sollte das entwickelte Produkt eine Anwendung in der Medizin oder der Lebensmittelindustrie finden.

## 12.1.2. Trocknen der Silberkolloide

Die hergestellten Silberpartikel mussten vom Dispersionsmedium getrennt werden. Durch Trocknen im Trockenschrank können die Partikel leicht agglomerieren. Der Prozess ist im Grunde eine Aufkonzentrierung der Probe, bis anschließend kein Dispersionsmittel mehr vorliegt. Kolloide werden aber mit Absicht verdünnt hergestellt, weil bei geringerem Teilchenabstand die attraktiven Kräfte (van der Waals-Kräfte) zunehmen, was zur Agglomeration der Teilchen führt. Aus diesem Grund muss eine andere Variante zum Trocknen verwendet werden.

### Sprühtrocknen

Zum Trocknen der Dispersionen wurde ein Sprühtrockner BÜCHI Mini Spray Dryer B-290 verwendet:



Abb. 41. Sprühtrockner BÜCHI B-290

Die wässrige Probe (1) wird mit einer Pumpe eingesaugt und zur Düse transportiert, die die Dispersion in Form eines feinen Nebels in das Gefäß (2) sprüht. Die Temperatur im großen Gefäß (2) kann so eingestellt werden, dass das

Dispersionsmittel schnell verdampfen kann (für wässrige Proben über 100°C). Das trockene Nanopulver (Silbernanopartikel) wird mittels Druckluft oder Inertgas (N<sub>2</sub>) weiter zum Zyklon (3) transportiert, wo die Teilchen abgeschieden werden und weiter im Probengefäß (4) gesammelt. Manchmal ist die Abscheidung der Teilchen nicht vollständig. Deshalb muss das Transportgas mit den restlichen Teilchen noch mit einem Filter (5) gereinigt werden. Der Filter kann mehrmals verwendet werden. Nach Verstopfung kann er gewaschen und wieder zum Einsatz gebracht werden.

Auf diese Weise wurde Silberpulver aus den Proben *Silber 2*, *Silber 3* und *Silber 4* gewonnen. Das erhaltene Pulver wurde mit XRD, TEM und nach Redispergieren in Wasser auch mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

Alle Proben wurden bei 120°C getrocknet und mit Druckluft ( $P=6$  bar) zum Probengefäß transportiert.

### Silber 2

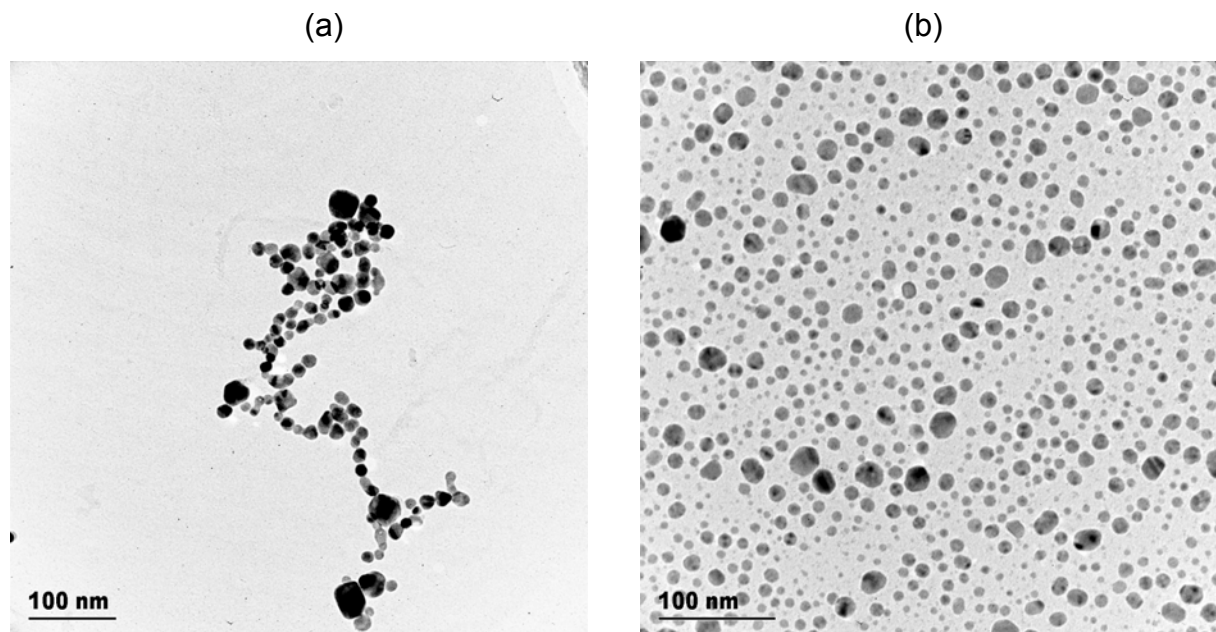
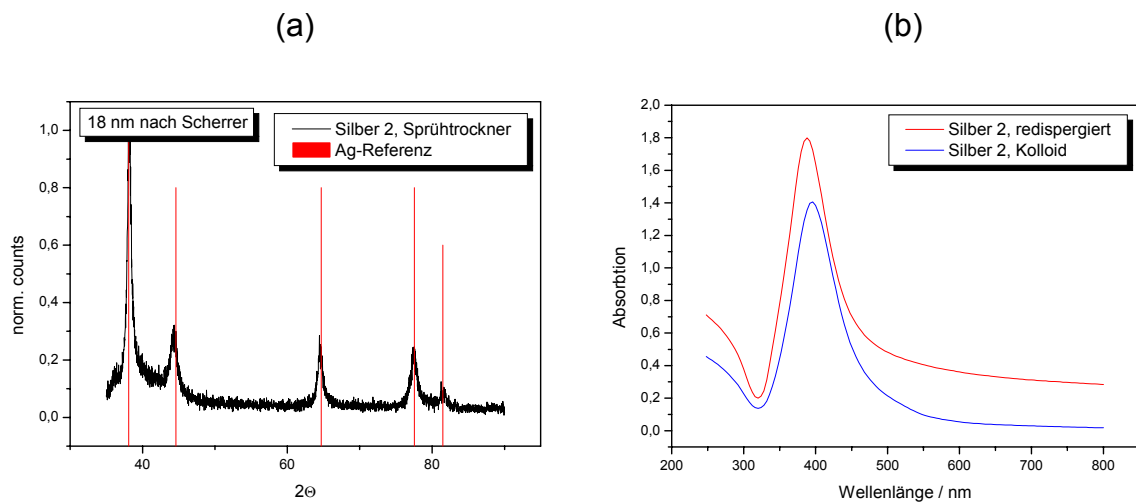
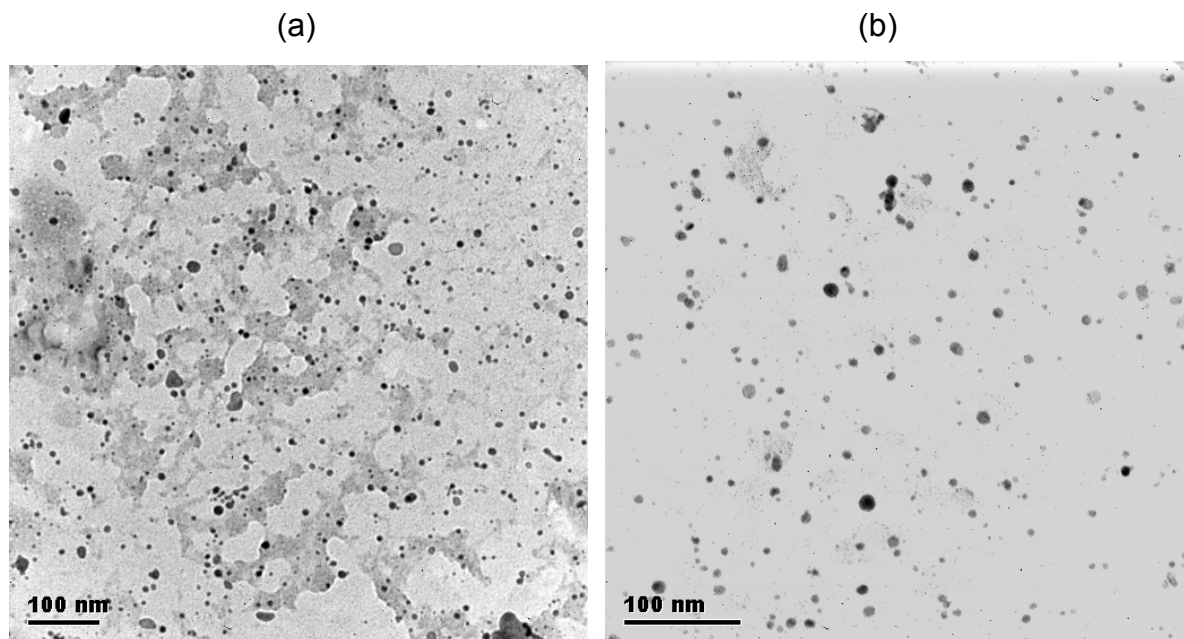


Abb. 42. TEM-Bild der Probe *Silber 2*, (a) Silberkolloid; (b) dasselbe Kolloid, getrocknet mit dem Sprühtrockner und redispergiert in Wasser.

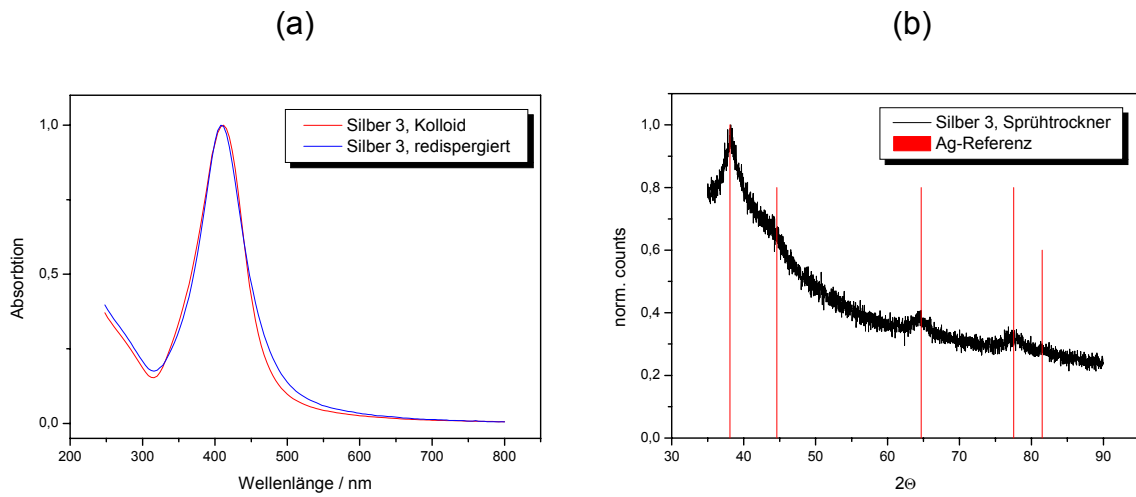


**Abb. 43.** (a) XRD-Messung des Silberpulvers;  
(b) UV/Vis-Spektrum nach dem Redispergieren

Silber 3

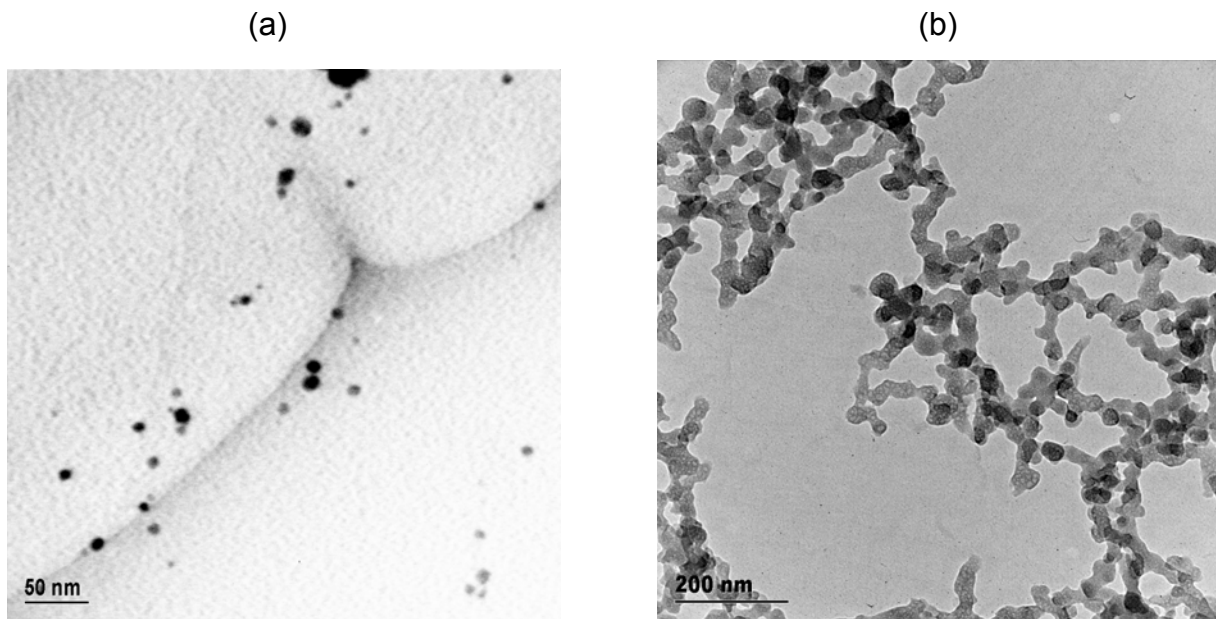


**Abb. 44.** (a) TEM-Bild des Silberkolloids;  
(b) TEM-Bild nach Redispergieren des Pulvers in Wasser

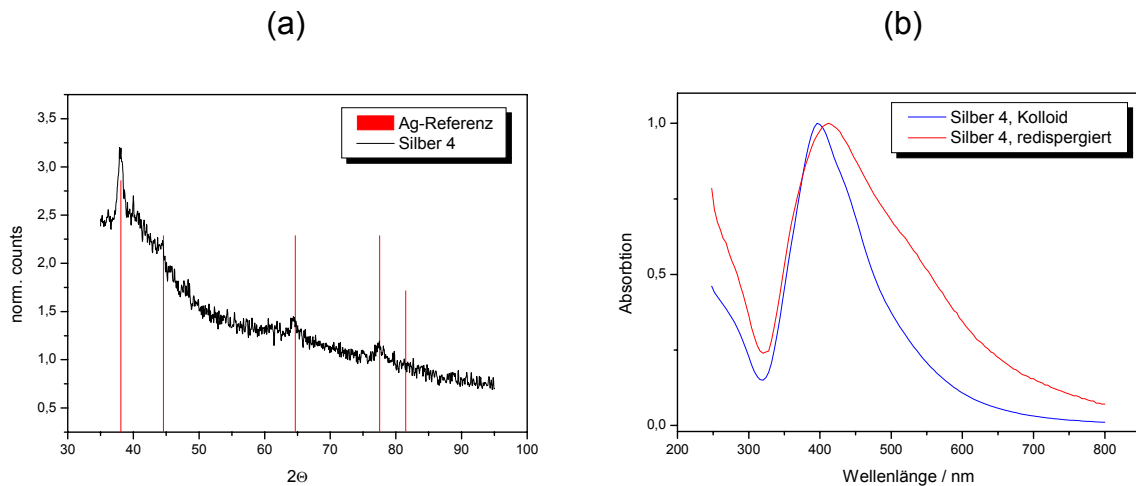


**Abb. 45.** (a) UV/Vis-Spektrum vor und nach dem Sprühtrocknen  
 (b) XRD-Messung des erhaltenen Silberpulvers

Silber 4



**Abb. 46.** (a) TEM-Bild des Silberkolloids;  
 (b) TEM-Bild der Probe nach dem Trocknen



**Abb. 47.** (a) XRD-Messung des Silberpulvers;  
 (b) UV/Vis-Spektrum der Probe vor und nach dem Trocknen

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass bei den Proben *Silber 2* und *Silber 3* nach dem Sprühtrocknen keine signifikante Veränderungen in den optischen Eigenschaften und in der Partikelgröße im Vergleich zu den Ausgangskolloiden auftreten. Die Peaks im UV/Vis-Spektrum liegen übereinander, die Partikel sind nicht gewachsen oder agglomeriert und sind über sehr lange Zeit (mehr als sechs Monate) nach dem Redispergieren stabil.

Die Probe *Silber 4* hat sich als nicht stabil erwiesen. Nach dem Trocknen und anschließendem Redispergieren verschiebt sich der Peak im UV/Vis-Spektrum zu höheren Wellenlängen und wird auch relativ breiter, was größeren Partikeln und einer höheren Polydispersität der Teilchen entspricht, wie auch im TEM-Bild (Abbildung 46) zu sehen ist.

Bei den XRD-Messungen der Proben *Silber 3* und *Silber 4* konnte die Kristallitgröße nicht ermittelt werden, da die Stabilisatoren eine Verschiebung der Basislinie verursachen und damit die Bestimmung der Halbwertsbreite unmöglich machen.

## 12.1.3. Silberkolloide in organischen Lösungsmitteln

Silberteilchen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind interessant, wenn man die Partikel durch die Methoden Auflösen, Quellen oder in-situ Polymerisation in das Polymer einbringen will.

### 12.1.3.1 Silber 5

Bei der Herstellung dieser Probe wurden Ethanol als Dispersionsmedium und PVP als Stabilisator verwendet. Das PVP eignet sich sehr gut zum Stabilisieren von Silbernanopartikeln in verschiedenen polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Ethanol, Ethylenglykol oder Glycerin. Die Stabilisierung erfolgt durch den Sauerstoff im Lactam-Ring [ZHA].

Das PVP bietet in diesem Fall den Vorteil, dass es in Kombination mit Alkohol gleichzeitig als Reduktionsmittel wirkt. Der Prozess wird in der Literatur als Polyolprozess [PIE] bezeichnet.

#### Chemikalien:

- $\text{AgNO}_3$
- PVP K 30 (Molekulargewicht: 40000 g/mol)
- Ethanol

#### Durchführung:

10 mg  $\text{AgNO}_3$  werden in 20 ml Ethanol für 15 min unter starkem Rühren aufgelöst. 200 mg PVP werden in 30 ml Ethanol ebenfalls für 15 min aufgelöst. Beide Lösungen werden zusammengemischt und für eine Stunde bei  $50^\circ\text{C}$  unter Rückfluss gerührt. Die Entstehung des Kolloids lässt sich an der gelben Farbe, die mit der Zeit intensiver wird, erkennen.

Bei der Synthese kann die Temperatur variiert werden. Die Temperatur hat einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Je höher die Temperatur, desto schneller der Prozess. Die PVP-Menge oder das Verhältnis Ag/PVP ist wichtig für die Partikelgröße.



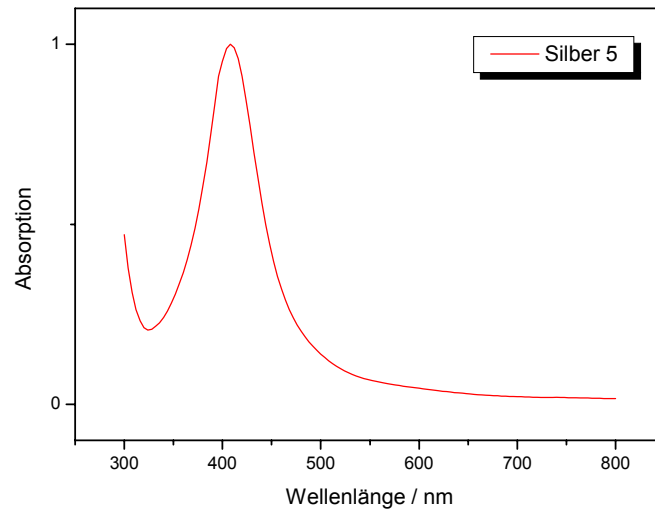


Abb. 48. UV/Vis-Spektrum der Probe *Silber 5*

Im Vergleich zu der wässrigen Probe (*Silber 3*), wo die Silberpartikel auch mit PVP stabilisiert wurden, hat sich der Peak hier zu höheren Wellenlängen verschoben, was mit dem höheren Brechungsindex (bzw. der dielektrischen Konstante) des Ethanols zusammenhängt. Der Brechungsindex von Ethanol beträgt 1,36 und der von Wasser 1,34 [ATK].

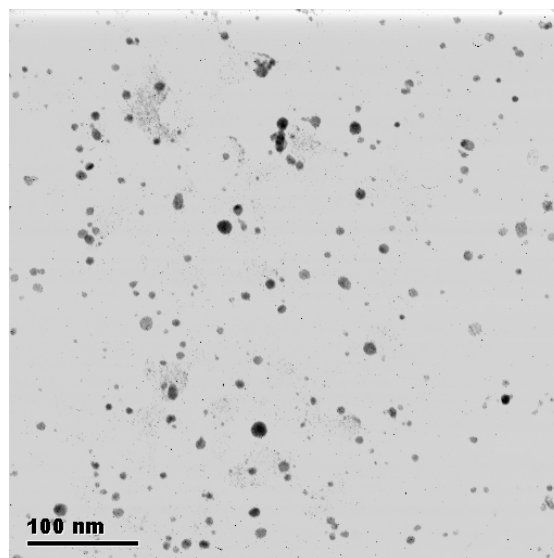


Abb. 49. TEM-Aufnahme der Probe *Silber 5*

Die Partikel haben eine mittlere Größe von ca. 7 nm, wie in Abbildung 49 zu sehen ist.

Das Kolloid wurde auch mit der PCS untersucht. Nach diesen Messungen sollten die Partikel etwas größer sein, obwohl die Partikel in der Tat kleiner sind, was auf die langen Ketten des Stabilisators zurückzuführen ist. Bei der Lichtstreuung wird auch die Stabilisatorhülle mitgemessen (Abbildung 50):

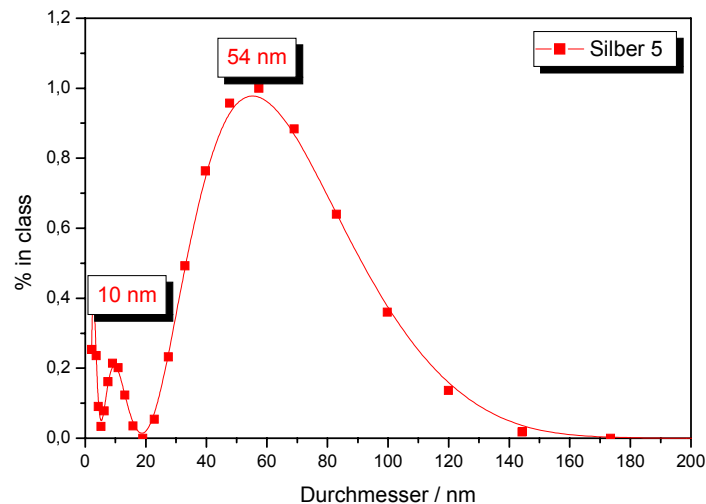


Abb. 50. Teilchengrößenverteilung ermittelt aus einer PCS-Messung der Probe *Silber 5*

Der zweite Peak bei ca. 54 nm lässt sich mit Anlagerungen (Agglomerate) von Partikel erklären, obwohl die Probe über einen langen Zeitraum sehr stabil ist. Die Intensität des Peaks hängt mit dem Faktor  $10^6$  von dem Teilchendurchmesser ab. Das bedeutet, dass die kleineren Partikel eine viel schwächere Lichtstreuung als die größeren haben und daher auch eine geringere Intensität des Peaks im Spektrum.

### 12.1.3.2. Silber 6

Die Silbernanopartikel wurden hier in Ethylenglykol synthetisiert. Die Teilchen sind wieder mit PVP stabilisiert.

#### Chemikalien:

- $\text{AgNO}_3$
- PVP
- Ethylenglykol

#### Durchführung:

Die Synthese wurde genauso wie bei der Probe *Silber 5* durchgeführt. Der Unterschied besteht hier darin, dass sich das  $\text{AgNO}_3$  schwerer auflösen lässt (nach ca. 30 min rühren).

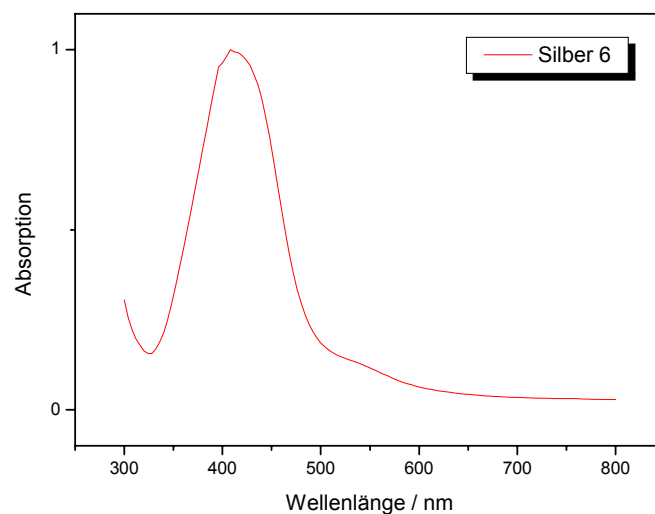


Abb. 51. UV/Vis-Spektrum der Probe *Silber 6*

In Abbildung 51 ist das UV/Vis-Spektrum des Kolloids zu sehen. Die Probe sah gelb-orange aus. Der Peak bei ca. 413 nm ist im Vergleich zu den Proben *Silber 3* und *Silber 5* zu höheren Wellenlängen verschoben. Der Brechungsindex von Ethylenglykol (1,43) ist größer als der von Wasser und von Ethanol.

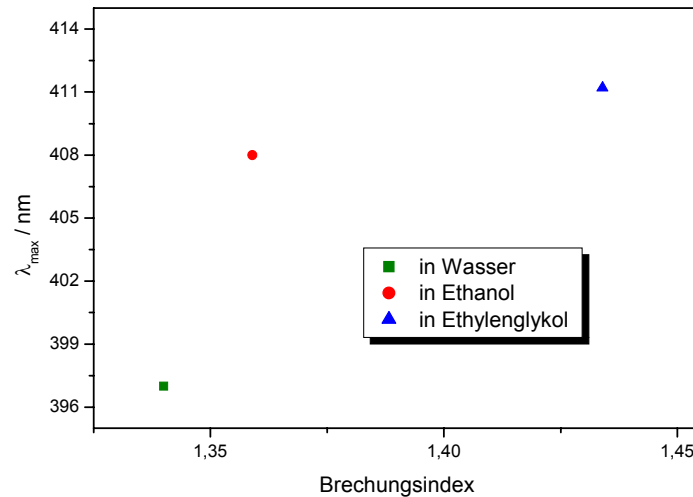


Abb. 52. Abhängigkeit des Absorptionsmaximums ( $\lambda_{max}$ ) vom Brechungsindex ( $n$ )

Mit steigendem Brechungsindex verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu höheren Wellenlängen, was auch mit dem theoretischen Model zur Erklärung der optischen Eigenschaften von Silber- und Goldnanopartikeln übereinstimmt [MIE, QUI].

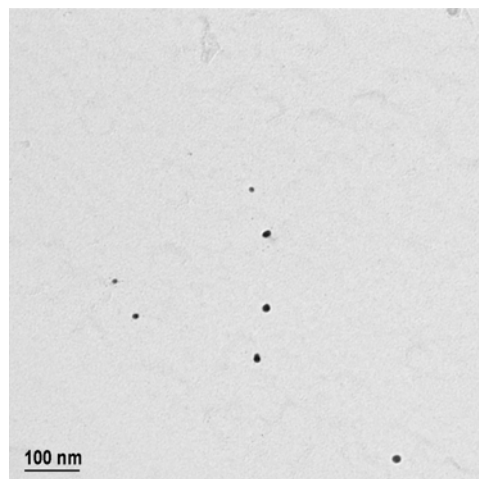


Abb. 53. TEM-Bild der Probe *Silber 6*

Auch hier sind die Partikel unter 10 nm groß, wie bei den anderen Proben, wo die Silberpartikel mit PVP stabilisiert wurden.

Ähnliche Ergebnisse können auch in Glycerin erzielt werden.

### 12.1.3.3. Silber 7

Bei dieser Probe wurde n-Decan als Dispersionsmedium benutzt. Zuerst werden die Silberpartikel in Wasser hergestellt und anschließend mit einem zweiten Stabilisator in die organische Phase übertragen.

#### Chemikalien:

- $\text{AgNO}_3$
- TNC
- $\text{NaBH}_4$
- Calciumstearat
- n-Decan

#### Durchführung:

Es wird zuerst ein wässriges Silberkolloid (genauso wie Probe *Silber 1*) hergestellt. 50 mg Calciumstearat werden durch starkes Rühren in 50 ml n-Decan aufgelöst. Die Lösung wird mit dem wässrigen Silberkolloid zusammengemischt und 24 Stunden gerührt. In dieser Zeit werden die Silberpartikel in die organische Phase transferiert und dort mittels Calciumstearat stabilisiert. Die vollständige Übertragung der Silberteilchen lässt sich an der gelben Farbe der organischen Phase erkennen. Die wässrige Phase bleibt farblos.

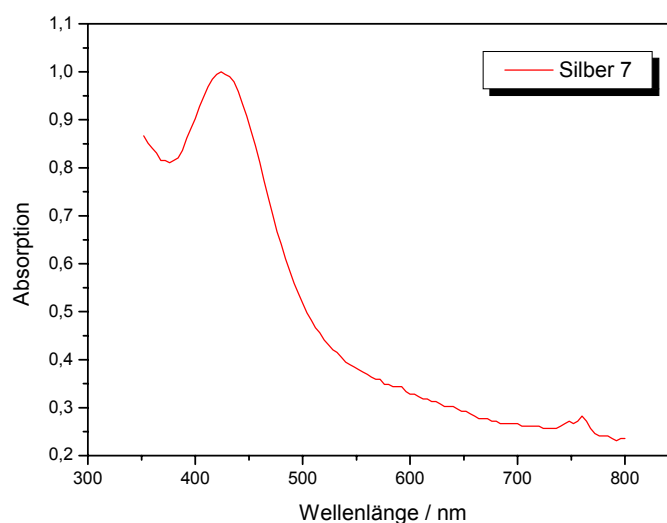


Abb. 54. UV/Vis-Spektrum der Probe *Silber 7*

Das Kolloid ist über eine lange Zeit nicht stabil. Aus diesem Grund konnten andere Messungen nicht durchgeführt werden. Für weitere Arbeiten mit der Probe wie Quellen von Polymeren oder Auflösen ist die Probe nur dann geeignet, wenn der Prozess sehr schnell ist, so dass das Kolloid in der Zeit noch stabil bleiben kann.

Statt n-Decan wurde auch p-Xylol verwendet, weil einige Polymere sich in diesem Lösungsmittel quellen lassen, aber auch hier war die Probe nicht stabil und agglomerierte innerhalb einiger Stunden.

## 12.2. Silberlegierungen

Außer Silber weisen auch andere Metalle wie z.B. Gold und Kupfer bakterizide Wirkungen auf. Aus diesem Grund wäre es sinnvoll, Legierungen aus diesen Metallen herzustellen und damit die Polymere ausrüsten. Bei späteren Bakterizidtests könnte festgestellt werden, ob die Legierungen auf verschiedene Mikroorganismen eine bessere Wirkung im Vergleich zu Proben mit reinem Silber zeigen.

### 12.2.1. Silber-Goldlegierungen in Wasser

Silber und Gold haben sehr ähnliche Eigenschaften. Sie gehören zu einer Gruppe im Periodensystem der Elemente (1b) und besitzen die gleiche Kristallstruktur (kubisch flächenzentriert). Beide Metalle lassen sich in jedem beliebigen Verhältnis legieren.

#### Chemikalien:

- $\text{AgNO}_3$
- $\text{HAuCl}_4$
- TNC
- $\text{NaBH}_4$

#### Durchführung 1:

10 mg  $\text{AgNO}_3$  und 94 mg TNC werden in 100 ml dest. Wasser aufgelöst. Dazu wird noch eine  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung (10,95 mg  $\text{HAuCl}_4$  in 2 ml dest. Wasser) gegeben. Anschließend wird die Lösung mit einer frischen  $\text{NaBH}_4$ -Lösung (7mg  $\text{NaBH}_4$  in 2 ml dest. Wasser) versetzt. Die Zusammensetzung entspricht einem Gewichtsverhältnis von  $\text{Ag:Au} = 1:1$ .

Es entstand keine richtige Ag-Au-Legierung. Nach Zugabe der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung reagiert das Silber vom  $\text{AgNO}_3$  mit dem Chlorid des  $\text{HAuCl}_4$  (die Lösung wird trübe).

### Durchführung 2:

Die Reaktion wurde genauso durchgeführt, aber bei  $100^\circ\text{C}$  unter Rückfluss. Die hohe Temperatur kann die unerwünschte Reaktion zwischen Ag und Cl unterdrücken.

Es wurden eine ganze Reihe von Ag-Au-Legierungen in verschiedenen Ag-Au-Verhältnissen synthetisiert und mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 55):

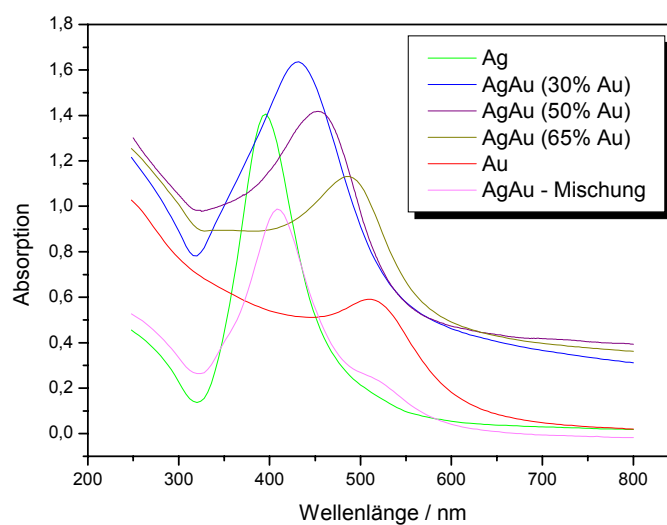


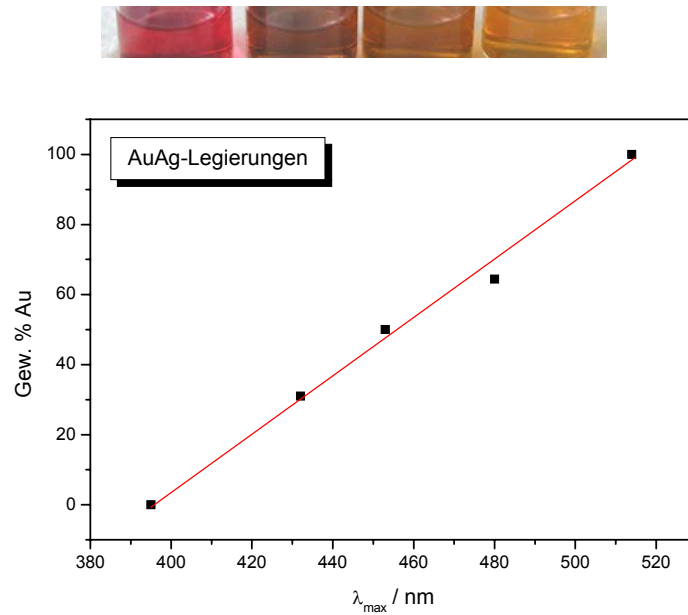
Abb. 55. UV/Vis-Spektrum von verschiedenen Ag-Au-Legierungen

Der grüne Peak bei ca. 400 nm im UV/Vis-Spektrum entspricht einem Silberkolloid mit einer Partikelgröße von ca. 8 nm. Der rote Peak bei ca. 515 nm steht für ein Goldkolloid einer Partikelgröße von ca. 4 nm. Die Peaks dazwischen entsprechen Ag-Au-Legierungen mit verschiedenen Ag-Au-Verhältnissen.

Wenn zwei fertige Kolloide (Silber und Gold) einfach gemischt werden, erhält man zwei Peaks: einen für Silber und einen für Gold. Im Falle einer Legierung liegt nur ein Peak vor.

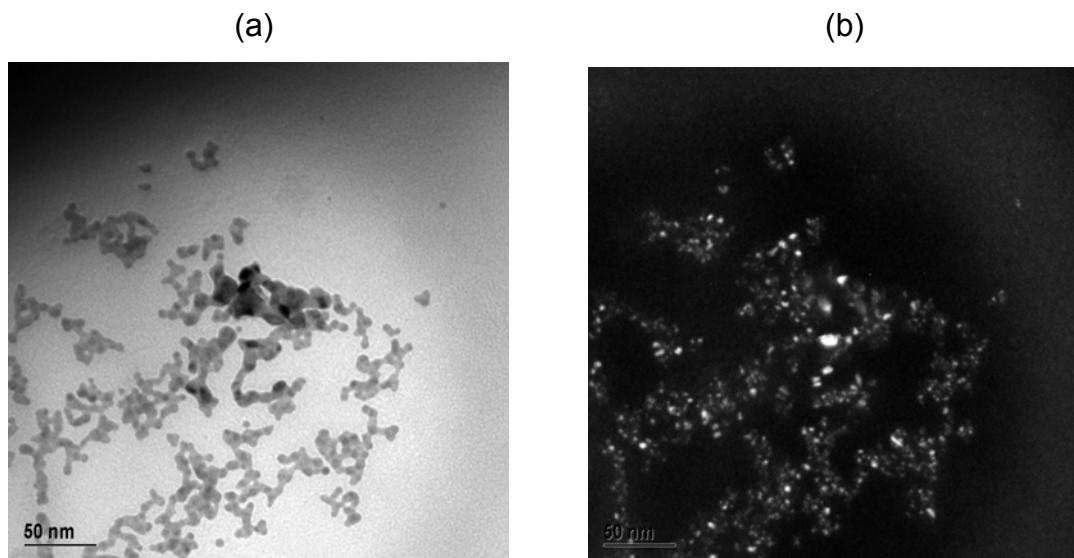
Mit steigendem Au-Gehalt in einer Legierung verschiebt sich der Peak im UV/Vis-Spektrum zu höheren Wellenlängen, wo der Peak für das reine Goldkolloid liegt. Die Farbe ändert sich von gelb über orange zu rot. Dieser Zusammenhang (Au-Gehalt, Peakmaximum) ist linear - wie in Abbildung 56 dargestellt ist:





**Abb. 56.** Zusammenhang: Au-Gehalt und Peakposition im UV/Vis-Spektrum

Die erhaltenen Legierungsteilchen hatten eine mittlere Partikelgröße von ca. 5 nm, wie im nachfolgenden TEM-Bild zu sehen ist:



**Abb. 57.** TEM-Bild der Legierung (a) im Hellfeld; (b) im Dunkelfeld

Wenn man die TEM-Bilder im Hellfeld und im Dunkelfeld vergleicht, kann man gut sehen, dass die Partikel aus einzelnen Kristalliten bestehen.

Es wurden Beugungsringe der Proben aufgenommen, aber von diesen Bildern kann keine Aussage gemacht werden, ob es sich hier um eine Legierung handelt oder

nicht, da die Atomradien von Silber (0,1445 nm) und Gold (0,1442 nm) sich kaum unterscheiden.

Nach dem Sprühtrocknen vom Kolloid wurde auch ein TEM-Bild (Abbildung 58) und ein Röntgendiffraktogramm (Abbildung 59) des Nanopulvers aufgenommen:

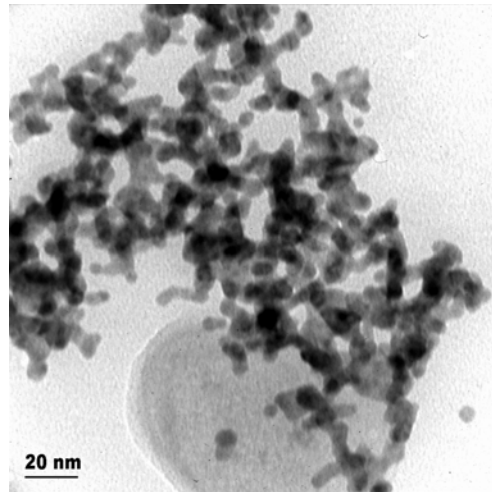


Abb. 58. TEM-Bild der Legierung nach dem Sprühtrocknen

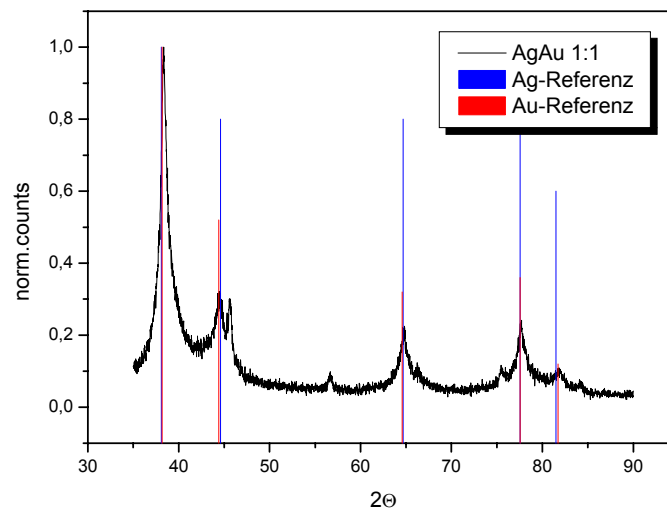


Abb. 59. Röntgendiffraktogramm der Ag-Au-Legierung

Auch hier ist es unmöglich festzustellen, ob es sich um eine Ag-Au-Legierung handelt, da sich die Referenzlinien (s. Tabelle 3) für Silber und Gold überlagern.

<i>Ag / 2θ</i>	<i>Au / 2θ</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
38,098	38,178	1	1	1
44,597	44,397	2	0	0
64,674	64,565	3	1	1
77,544	77,547	2	2	2
81,499	81,728	4	0	0

**Tabelle 3.** Referenzpeaks von Silber und Gold im Röntgendiffraktogramm

Die einzige Methode zur Charakterisierung von solchen Legierungen bleibt die UV/Vis-Spektroskopie.

## 12.2.2. Silber-Kupferlegierungen in Wasser

Die Synthese von Silber-Kupferlegierungen über den kolloidalen Zustand ist nicht so trivial wie die von Silber-Gold. Aus dem Phasendiagramm (Abbildung 60) ist ersichtlich, dass sich die beiden Metalle unterhalb von 350°C nicht legieren lassen.

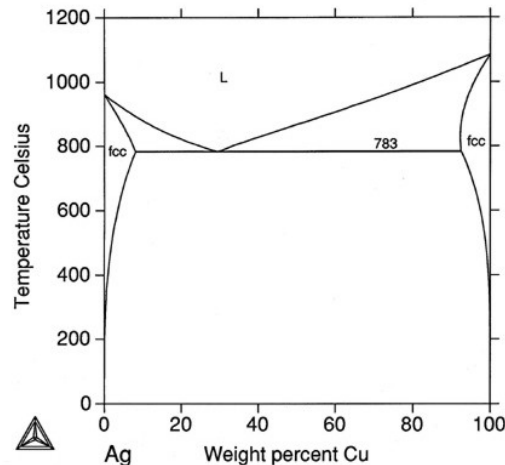


Abb. 60. Phasendiagramm des Systems Ag-Cu

In Abhängigkeit von der Temperatur sind nur bestimmte Ag-Cu-Zusammensetzungen erlaubt. Das gilt für die massiven Metalle. Im kolloidalen Zustand, wenn die Partikel sehr klein sind, könnten sich einige Eigenschaften ändern und sich diese Metalle eventuell leichter legieren lassen.

Die Synthese wurde ähnlich wie bei der Herstellung von Ag-Au-Legierungen durchgeführt. Salze der beiden Metalle wurden zusammen (gleichzeitig) unter Schutzgas (Stickstoff), weil das Kupfer oxidationsempfindlich ist, reduziert. Alle Kolloide wurden in Wasser hergestellt, weil sich Wasser später beim Trocknen problemlos und ohne Gefahren entfernen lässt.

Es wurden verschiedene Zusammensetzungen (Ag-Cu) ausprobiert, Parameter wie die Temperatur variiert und auch unterschiedliche Stabilisatoren (alle, die für die Herstellung von Silberkolloiden angesetzt wurden) verwendet. Bei allen Proben gab es im UV/Vis-Spektrum entweder zwei Peaks für Silber bzw. für Kupfer, oder ein Peak, der aber reinen Kupfer- oder Silberpartikeln entsprach und keiner Legierung.

Nur bei einem Kolloid mit der Zusammensetzung 80 Gew.% Cu und 20 Gew.% Ag, stabilisiert mit PVA, wurde festgestellt, dass dieses im UV/Vis-Spektrum nur einen Peak zwischen denen für Silber und Kupfer hatte (Abbildung 61):

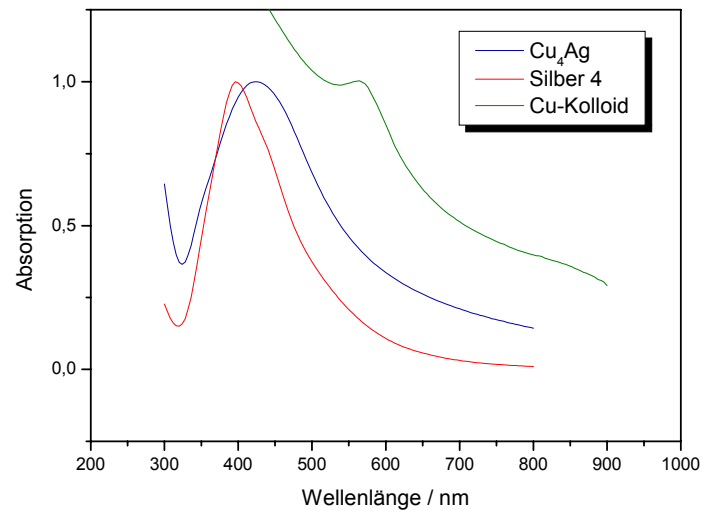


Abb. 61. UV/Vis-Spektrum von Ag-, Cu- und Cu<sub>4</sub>Ag-Kolloid

In diesem Fall gibt es keinen linearen Zusammenhang der Peakposition und dem Ag-Cu-Verhältnis. Der Peak ist nur leicht verschoben.

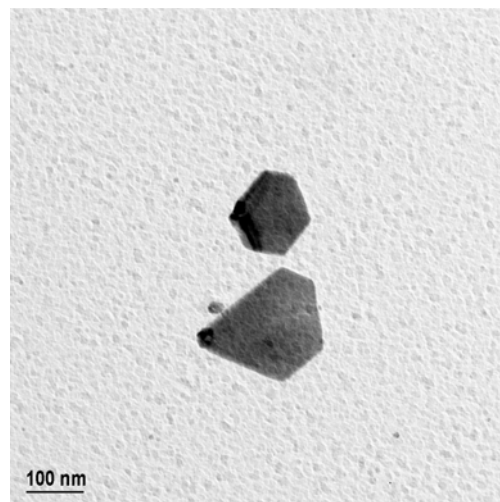


Abb. 62. TEM-Bild der Probe Cu<sub>4</sub>Ag

Im Vergleich zu den Silberteilchen sind diese gewachsen und nicht mehr kugelförmig, sondern eckig.

Aus kugelförmigen Silbernanoteilchen (ca. 10 nm) können auch Partikel mit solchen Formen (Nanoprismen) synthetisiert werden. Sie absorbieren aber zwischen 600 und 750 nm, je nachdem wie groß diese Partikel sind und welche Form sie haben. In diesem Fall liegt die Absorption bei ca. 430 nm.

Die Probe konnte mit Röntgenmethoden nicht untersucht werden. Das Kolloid war sehr verdünnt mit einem geringen Anteil an Feststoff. Das nach anschließendem Trocknen erhaltene Pulver war für eine Messung nicht ausreichend.

Beim erneuten Synthetisieren der Probe im größeren Maßstab konnten die Ergebnisse im UV/Vis-Spektrum nicht erzielt werden.

## 12.3. Silberdekoriertes TiO<sub>2</sub> (Ag@TiO<sub>2</sub>)

Es war offensichtlich, dass das reine Nanosilber durch Extrudieren nicht direkt in das Polymer eingearbeitet werden konnte:

- Die Silbermenge, die in das Polymer gelangen sollte, war im Vergleich zur Polymermenge zu gering. Deswegen konnte der Füllstoff nicht homogen verteilt werden.
- Das Nanosilber könnte durch die Scherkräfte der Schnecken leicht Agglomerate bilden.

Aus diesen Gründen sollte noch ein zusätzlicher Stoff als Träger verwendet werden. Das sollte ein Stoff sein, der ein Standardadditiv für viele Polymere ist. Als Modellsubstanz wurde im Projekt TiO<sub>2</sub> ausgewählt.

### 12.3.1. Variante 1

Die im Wasser hergestellten Kolloide können mit dem Träger TiO<sub>2</sub> gemischt (dispergiert) werden oder das TiO<sub>2</sub> kann bei der Herstellung von Silberkolloiden zugegeben werden. Die Probe wird so für 2-3 Stunden gerührt, so dass eine optimale Dispergierung und Verteilung der Silberpartikel auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche erreicht wird. Anschließend wird die Probe mit dem Sprühtrockner bei einer Temperatur von 120-140°C getrocknet.

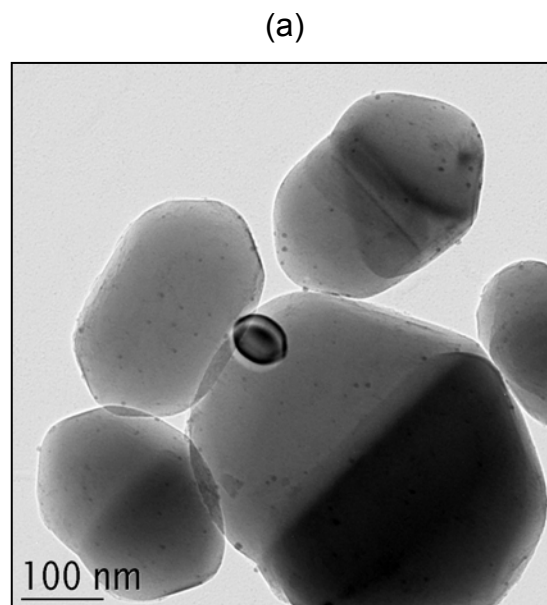
Zuerst sollten die Experimente im Labormaßstab durchgeführt werden und bei positiven Ergebnissen sollte das Verfahren in den Industriemaßstab übertragen werden.

### 12.3.1.1. TiO<sub>2</sub> mit Silber 3

Die Probe *Silber 3* wurde mit TiO<sub>2</sub> gemischt und für 2 Stunden gerührt. Das TiO<sub>2</sub> (Kronos 2450), eine Rutilform mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung, ließ sich schwer benetzen. Es wurde auch mit einer Anatasform gearbeitet, die sich ohne Probleme in Wasser dispergierte. Das TiO<sub>2</sub> (Kronos 2450) war aber zum Extrudieren besser geeignet.

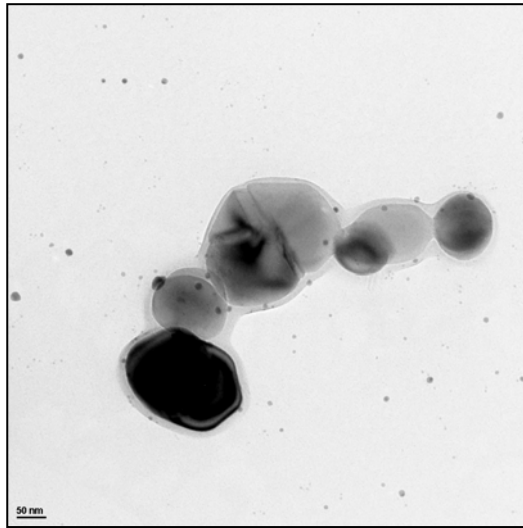
Nach dem Dispergieren wurde die Probe mit dem Sprühtrockner getrocknet. Das Pulver hatte eine beige-hellbräunliche Farbe. Beim Trocknen kann der Feststoff nicht zu 100 % gewonnen werden. Ein Teil bleibt an den Wänden des Sprühtrockners haften, obwohl die Wände mit einer speziellen Antihafbeschichtung ausgerüstet sind. Ein Teil wird auch im Cyklon nicht richtig abgeschieden und landet im Filter. Es sollte mit einer Ausbeute von 60-70 % gerechnet werden.

Die Silbermenge auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche kann variiert werden [Abbildung 63 (a), (b), (c)]:





(b)



(c)

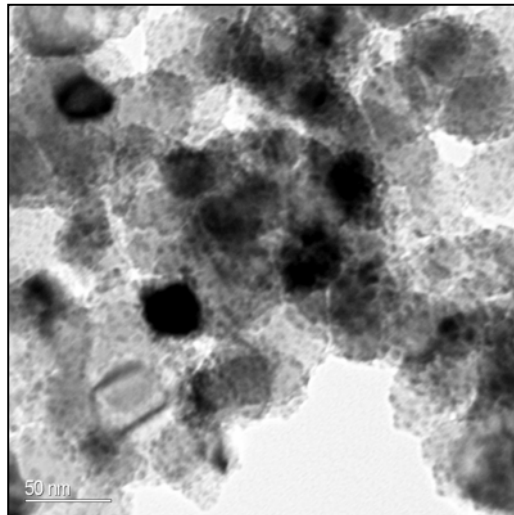


Abb. 63. Variation der Silbermenge: (a) 0,1 Gew.% Ag; (b) 2 Gew.% Ag;  
(c) 10 Gew.% Ag

Mit steigender Silberkonzentration erhöht sich auch die Anzahl der Silberpartikel auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Die Probe wurde auch mit XRD untersucht, aber da die Silbermenge gering war, wurden hauptsächlich die Peaks von TiO<sub>2</sub> detektiert.

Im größeren Maßstab haben sich die Probleme mit der Ausbeute verschärft. Es wurden nur noch 50 % vom Feststoff gewonnen und zusätzlich haben sich Agglomerate gebildet (Abbildung 64):

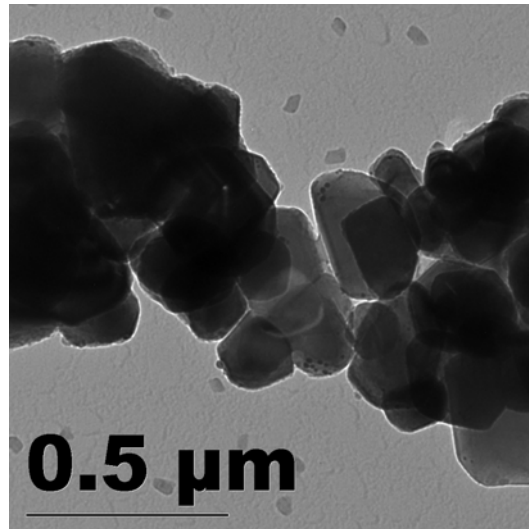


Abb. 64. TEM-Bild von Agglomeraten bei der Herstellung im größeren Maßstab

Es gab Proben, die kaum Agglomerate aufwiesen und auch solche, die überwiegend aus Agglomeraten bestanden. Das Problem war die Reproduzierbarkeit, obwohl die Bedingungen und die Ausgangsstoffe gleich blieben.

Mögliche Faktoren, die die Reproduzierbarkeit beim größeren Maßstab beeinflussen, könnten sein:

- Bedingungen

Die Bedingungen beim Trocknen wie Temperatur und Druck wurden am Anfang immer gleich gehalten und später zur Optimierung noch variiert. Das hatte aber keine positive Auswirkung.

- Trocknungsgrad der Probe

Es wurde angenommen, dass das Pulver nicht trocken genug aus dem Sprühtrockner heraus kam. Eventuelle Feuchtigkeit könnte auch die einzelnen Partikel zusammenkleben. Deswegen wurde die Probe noch zusätzlich im Trockenschrank getrocknet. Das hatte positive Auswirkung und später beim Extrudieren wurden weniger Agglomerate bei den zusätzlich getrockneten Proben nachgewiesen.

- Stabilisator

Als Stabilisator wurde ein Polymer (PVP) verwendet, das beim anschließenden Trocknen (140°C) die einzelnen Partikel vernetzen könnte und damit die Bildung der Agglomerate verursachen könnte.

#### 12.3.1.2. TiO<sub>2</sub> mit *Silber 1*

Die Probe *Silber 1* wurde mit TiO<sub>2</sub> gemischt. Bei dieser Probe wurde kein Polymer als Stabilisator verwendet. Außerdem wurden somit die Partikel mit einer Oberflächenladung ausgerüstet, die die Bildung von Agglomeraten durch Abstoßen der Partikel voneinander vermeiden sollte. Die Oberflächenladung könnte aber später beim Extrudieren ein Problem darstellen, weil die Polymere, wo der Nanofüllstoff eingearbeitet werden musste, unpolar waren (PE und PP). Für polare Polymere wie PMMA oder PA könnte das auch von Vorteil sein.

Beim anschließenden Trocknen waren die Ergebnisse wesentlich besser, aber es konnten immer noch Agglomerate nachgewiesen werden (Abbildung 65):

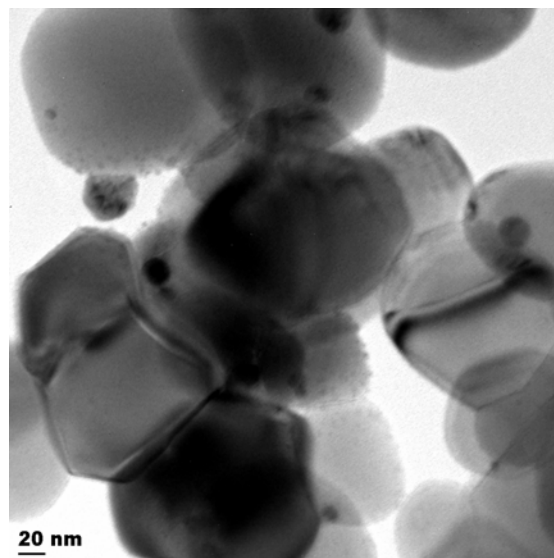


Abb. 65. TEM-Bild der Probe TiO<sub>2</sub> mit *Silber 1*

## 12.3.2. Variante 2

Die Variante 1 war im großen Maßstab nicht so erfolgreich, vor allem waren die Ergebnisse nicht reproduzierbar. Einmal wies die Probe keine Agglomerate auf, ein anderes Mal bestand die Probe meist aus Agglomeraten.

### Imprägnierung und anschließende Thermolyse

In der nachfolgenden Abbildung sind die einzelnen Schritte des Verfahrens kurz zusammengefasst:

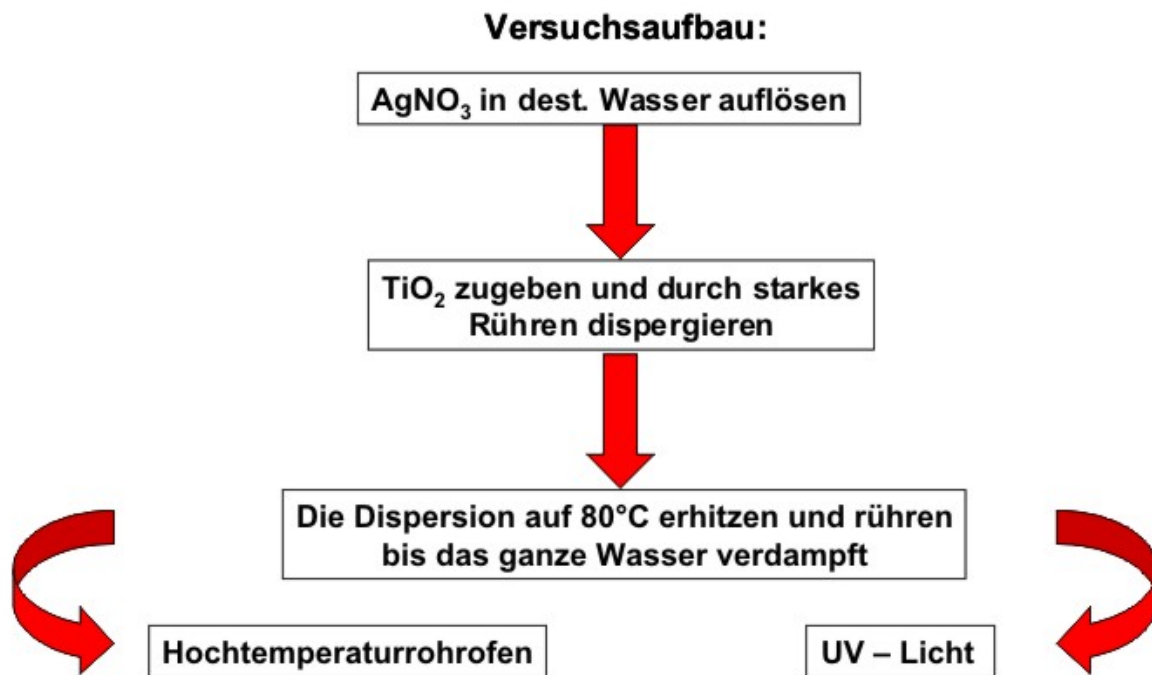


Abb. 66. Versuchsschritte bei der Variante 2

Als erstes wird  $\text{AgNO}_3$  in Wasser aufgelöst. Die entsprechende Menge an  $\text{TiO}_2$  wird zugegeben und für 2-3 Stunden bei starkem Rühren dispergiert. Die  $\text{AgNO}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Menge kann variiert werden, je nachdem welche Zusammensetzung  $\text{Ag}:\text{TiO}_2$  (Gew.% Ag auf  $\text{TiO}_2$ ) am Ende erreicht werden muss.

Der nächste Schritt ist die Entfernung des Wassers, so dass man ein Pulver aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{AgNO}_3$  erhält. Das Wasser kann durch Erhitzen auf einer Heizplatte bei  $80^\circ\text{C}$  (Kochen bzw.  $T = 100^\circ\text{C}$  ist nicht erwünscht) entfernt werden. Bei dieser Technik werden auch viele Agglomerate nachgewiesen, die sich beim Trocknen gebildet haben.

Aus diesem Grund muss wieder der Sprühtrockner zum Einsatz kommen. In diesem Fall enthält die Dispersion keinen Stabilisator, der zur Agglomeration der Partikel beitragen kann.

Die Dispersion wird bei einer Temperatur von  $140^\circ\text{C}$  und einem Druck des Transportgases (Luft) von 6 bar getrocknet. Bei den so getrockneten Proben wurden keine Agglomerate gefunden (Abbildung 67):

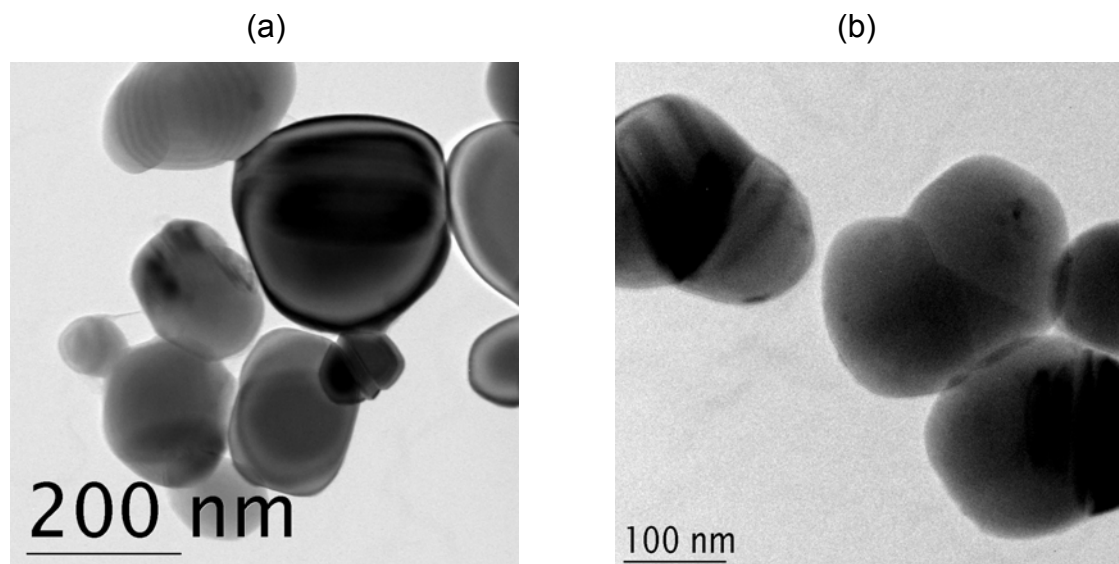


Abb. 67.  $\text{TiO}_2$ , (a) vor dem Trocknen; (b) nach dem Trocknen

Wie aus diesen TEM-Aufnahmen ersichtlich ist, gibt es keinen Unterschied im Pulver vor und nach dem Trocknen.

Das homogen verteilte  $\text{AgNO}_3$  auf dem  $\text{TiO}_2$  muss noch zu elementarem Silber reduziert werden. Es bestehen verschiedene Möglichkeiten zur Reduktion:

- durch UV-Licht
  - durch Temperatur \*
  - durch Gas \* → Reduktion
- } Zersetzung:  $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

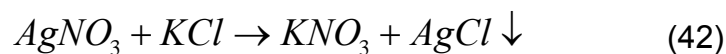
Die letzten zwei Reduktionen (\*) werden in einem Hochtemperaturrohrföfen durchgeführt.

Nach jeder Reaktion wurden alle Proben nach eventuell vorhandenen  $\text{AgNO}_3$ -Resten kontrolliert, weil das  $\text{AgNO}_3$  in den vorgesehenen Anwendungsbereichen nicht zugelassen war.

### **Kontrolle für $\text{AgNO}_3$**

Nach der entsprechenden Reaktion wurde immer eine kleine Menge des Pulvers entnommen und in Wasser dispergiert. Falls noch  $\text{AgNO}_3$  vorliegt, wird sich dieses in Wasser auflösen. Anschließend wurde die Dispersion mit einem Rundfilter (Porengröße 200 nm) filtriert, so dass das Pulver von der klaren Lösung getrennt werden kann.

Zu dieser klaren Lösung wird noch KCl zugegeben. Wenn diese Lösung  $\text{AgNO}_3$  enthält, muss ein weißer Niederschlag nach der Reaktion entstehen:



Hat sich das ganze  $\text{AgNO}_3$  zu Ag umgesetzt, bleibt die Lösung klar. Diese Reaktion wird auch in der Analytik zum Nachweis von  $\text{Ag}^+$  verwendet.

Mit dieser empfindlichen Reaktion wurden alle Proben für  $\text{AgNO}_3$  kontrolliert.

#### **12.3.2.1. UV-Licht**

Das  $\text{TiO}_2$  ist ein bekannter Halbleiter. Unter bestimmten Umständen (Energiezufuhr) kann es dazu kommen, dass ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband überspringt. Damit entstehen positive (im Valenzband) und negative (im Leitungsband) Ladungen. Die induzierten Ladungen sind frei beweglich und können, je nach System, mit dem sie wechselwirken, Redoxeigenschaften aufweisen.

Das Pulver aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{AgNO}_3$  wurde mit einer UV-Lampe (Licht der Wellenlänge 354 nm) bestrahlt. Mit der Zeit wird das weiße Pulver dunkler aufgrund des metallischen Nanosilbers, das sich bildet (Abbildung 68):

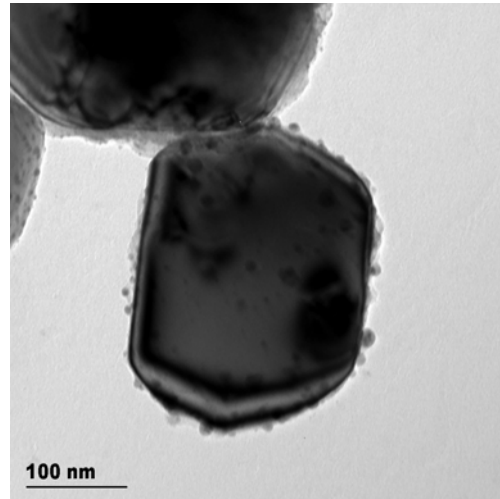


Abb. 68. TEM-Aufnahme der Probe reduziert mit UV-Licht

Die Silberpartikel sind sehr klein (ca. 8-10 nm) und homogen auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche verteilt.

Nachteile:

- Die Reaktion ist sehr langsam. Der Prozess kann Tage bis Wochen dauern.
- Nach der Bestrahlung wird die Probe mit der Zeit wieder weiß. Das lässt sich damit erklären, dass außer Silbernanopartikeln auch Stickstoffoxide entstehen, die an der Oberfläche adsorbiert bleiben. Diese können mit dem Silber wieder im Kontakt kommen und somit die Reaktion rückgängig machen.
- Zu verschiedenen Zeitpunkten der Bestrahlung wurden kleine Proben entnommen und für  $\text{AgNO}_3$  untersucht. Die Ag-Ionen wurden immer nachgewiesen. Es kann nicht das ganze  $\text{AgNO}_3$  zu elementarem Silber umgesetzt werden.

### 12.3.2.2. Hochtemperaturrohrföfen

In einem Hochtemperaturrohrföfen können die Versuche mit Temperatur und Gas durchgeführt werden. Im nachfolgenden Bild ist der Hochtemperaturrohrföfen schematisch dargestellt.

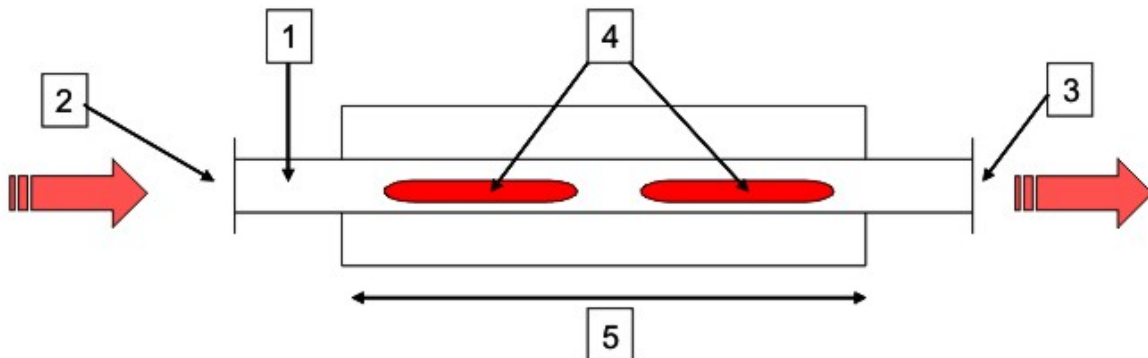


Abb. 69. Hochtemperaturrohrföfen – schematischer Aufbau

Im Heizbereich (5) des Rohrs (1) befinden sich die Schiffchen (4), die mit dem Nanopulver aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{AgNO}_3$  gefüllt sind. Bei den Versuchen mit Gas kann dieses zugeführt werden (2). Das Abgas (3) befindet sich am anderen Ende des Rohrs.

Im Heizbereich kann die Temperatur, je nach Anwendung, bis auf  $1200^\circ\text{C}$  eingestellt werden. Der Rohrföfen ist programmierbar. Die Temperatur kann stufenweise erhöht werden. Die Abkühlung kann ebenso auf Stufen erfolgen. Die gewünschte Temperatur kann so eingestellt werden, dass sie innerhalb von Minuten oder aber auch über Stunden erreicht wird.

#### Versuche mit Temperatur 1

Es wurde auch ausprobiert, das  $\text{AgNO}_3$  zu Silber durch Erhitzen zu reduzieren. Das Pulver wurde für mehrere Stunden im Rohrföfen bei  $300^\circ\text{C}$  erhitzt. Im Laufe der Reaktion wurde das weiße Pulver immer dunkler, was auf die Bildung von Nanopartikeln zurückzuführen ist (Abbildung 70):



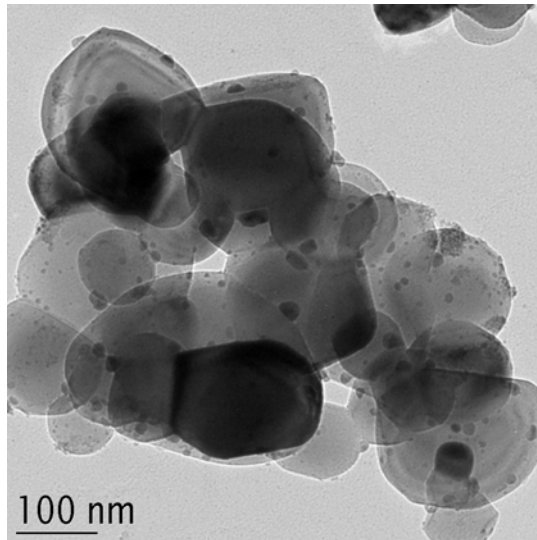
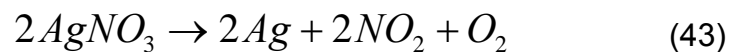


Abb. 70. TEM-Bild: Reduktion bei 300°C

In diesem Fall ist die Reaktion schneller als mit UV-Licht. Aber auch hier wurde  $\text{AgNO}_3$  nachgewiesen. Die Reduktion kann nicht vollständig durchgeführt werden.

### Versuche mit Temperatur 2

Die Temperatur wurde von 300°C auf 500°C erhöht, was über der Zersetzungstemperatur von  $\text{AgNO}_3$  liegt. Hier entsteht zunächst kein elementares Silber, sondern Silberoxid ( $\text{AgO}$ ), das aber beim weiteren Erhitzen zu Silber und Sauerstoff zersetzt werden kann:



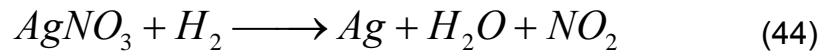
Die entstandenen Partikel sind ca. 10 nm groß wie bei den anderen Proben.

Die Reaktion läuft schneller als bei den Versuchen davor, ist aber mit hohem Energieverbrauch verbunden.

Die Reaktion mit  $\text{KCl}$  ist positiv. Ein Teil der Silberpartikel reagiert wahrscheinlich wieder mit den Nitrosegasen zu  $\text{AgNO}_3$ .

### Versuche mit Gas

Für diese Versuche wurde ein Formiergas (90 % N<sub>2</sub> und 10 % H<sub>2</sub>) verwendet. Der Wasserstoff hat in diesem Fall die reduzierende Wirkung.



Die Probe wurde für mehrere Stunden mit 80 ml Gas pro Minute begast. Das Pulver wurde mit der Zeit immer dunkler, was der Bildung von Nanosilber entsprach:

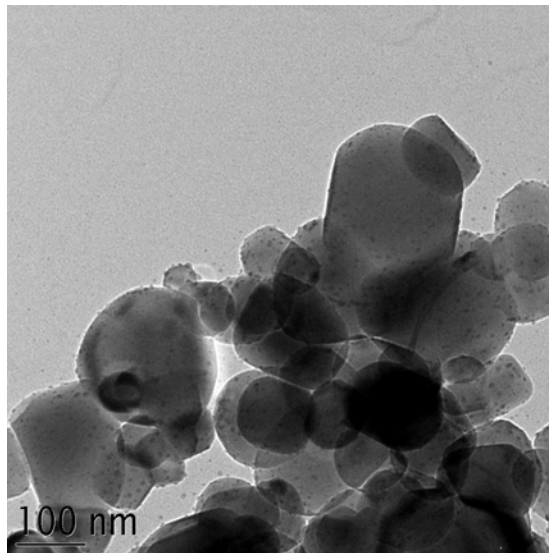


Abb. 71. Ag auf TiO<sub>2</sub> reduziert mit Formiergas

Bei dieser Probe sind die entstandenen Silberpartikel noch kleiner (ca. 5 nm). Die Reaktion verläuft aber auch hier relativ langsam. Eine Rückreaktion findet auch statt. Die Reaktion mit KCl ist positiv, sogar nach 48 Stunden Begasung. Das liegt daran, dass die Nebenprodukte an der Oberfläche adsorbiert bleiben und wieder mit dem Silber in Kontakt kommen können.

Diese Stickstoffoxide müssen noch von der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche entfernt werden. Auf diese Weise kann eine Rückreaktion vermieden werden.

### Versuche mit Temperatur und Gas

Die Reduktion mit Gas hat die besten Ergebnisse (sehr kleine Partikel) gezeigt. Beim Erhitzen werden die Stickstoffoxide flüchtiger und können leichter entfernt werden. Außerdem kann die Temperatur die Reduktion katalysieren. So können zwei Probleme (Reaktionsgeschwindigkeit und Rückreaktion) gelöst werden.

Die zwei Verfahren mit Gas und mit Temperatur wurden kombiniert.

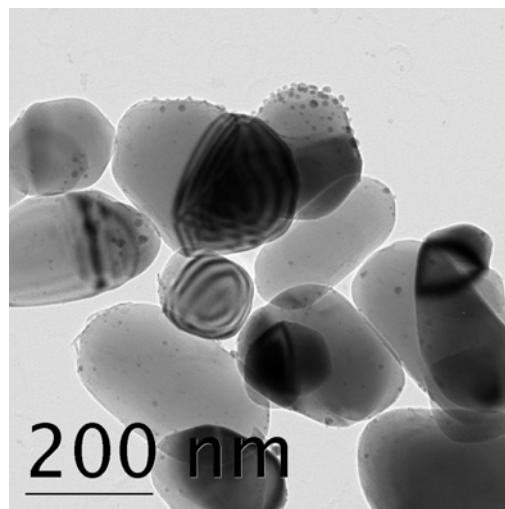


Abb. 72. Ag auf  $\text{TiO}_2$  reduziert mit Formiergas bei  $300^\circ\text{C}$

Die Temperatur wurde stufenweise von  $20^\circ\text{C}$  auf  $300^\circ\text{C}$  innerhalb einer Stunde erhöht. Gleichzeitig wurde noch Formiergas zugeführt (80 ml/min). Das Pulver wurde für weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur erhitzt und begast. Anschließend wurde die Probe langsam abgekühlt.

In der so hergestellten Probe wurde kein  $\text{AgNO}_3$  nachgewiesen. Nach Zugabe von KCl blieb die Lösung klar.

Die Versuche wurden am Anfang bei höheren Temperaturen und für längere Zeit durchgeführt. Bei der anschließenden Optimierung haben sich die oben erwähnten Parameter als sehr gut erwiesen (s. Tabelle 4):

Nr.	Temp. (°C)	Reduktionsmittel	TiO <sub>2</sub> -Art	Ag (Gew. %)	Zeit	Farbe
1	400	Formiergas 80 ml/min	Anatas (unbeschichtet)	1	4 St	violett kein AgNO <sub>3</sub>
2	400	Formiergas 80 ml/min	Rutil (beschichtet) Kronos 2450	0,1	4 St	hellbeige kein AgNO <sub>3</sub>
3	RT	Formiergas 80 ml/min	Anatas (unbeschichtet)	1	5 St 10 St 15 St	von weiß nach violett. AgNO <sub>3</sub> noch drin
4	RT	Licht	Anatas (unbeschichtet)	1	2 Mon.	violett, AgNO <sub>3</sub> noch drin
5	RT	UV-Licht	Anatas (unbeschichtet)	1	24 St	violett, AgNO <sub>3</sub> noch drin
6	300		Anatas (unbeschichtet)	2	2 St	hellviolett, AgNO <sub>3</sub> noch drin
7	500		Anatas (unbeschichtet)	2	2 St	violett, fast kein AgNO <sub>3</sub>
8	400	Formiergas 80 ml/min	Anatas (unbeschichtet)	1	2 St	violett, kein AgNO <sub>3</sub>
9	300	Formiergas 80 ml/min	Rutil Kronos 2450	1	2 St	hellbraun, kein AgNO <sub>3</sub>

Tabelle 4. Optimierung des Prozesses mit dem Hochtemperaturrohrföfen

Es wurden auch Versuche sowohl mit mehr als auch mit weniger Formiergas durchgeführt. Man könnte die Menge (80 ml/min) noch reduzieren. Es ist aber besser mit Gasüberschuss zu arbeiten, denn so werden die Stickstoffoxide weggespült. Die Farbe des Pulvers kann je nach Ag-Gehalt, TiO<sub>2</sub>-Struktur oder Zugabe von anderen Metallen (Cu, Au) beeinflusst werden (Abbildung 73):



Abb. 73. Verschiedene Proben hergestellt aus Kolloiden oder mit dem Rohrofen

(1) TiO<sub>2</sub>, (2) Ag-PVP, (3) Ag-Anatas-PVP, (4) Ag-Anatas-TNC, (5) Ag-Anatas\*, (6) Ag-Rutil\*, (7) AgAu-Rutil\*, (8) AgCu-Rutil\*

\* Proben hergestellt mit dem Rohrofen

Im großen Industriemaßstab können die Nitrosegase mittels eines Katalysators aufgefangen und daraus Salpetersäure als Nebenprodukt hergestellt werden.

Die theoretische Menge an Stickstoffoxiden, die bei der Reaktion entstehen musste, stimmt mit dem Experiment überein.

Statt AgNO<sub>3</sub> könnte man auch CH<sub>3</sub>COOAg verwenden, was bei der anschließenden Reduktion als Nebenprodukte CO<sub>2</sub> und Wasserdampf freisetzt.

Details zur Herstellung von silberhaltigen Polymeren durch in-situ Polymerisation sind in Anhang 1 dargestellt. Die Ergebnisse zur Dispergierung des Nanofüllstoffes in der Polymermatrix sowie die Charakterisierung der Nanokomposite befinden sich in Anhang 2. In Anhang 3 sind alle Ergebnisse zur bakteriziden Wirksamkeit der Polymere aufgeführt.

# 13. Stabilisierung von Gold- und Silberkolloiden mit schwefelhaltigen Verbindungen

Einige der Silberkolloide, deren Präparation im Teil „Bakterizide Polymere durch nanoskalige Zusätze“ diskutiert wurde, werden hier mit schwefelhaltigen Verbindungen weiter stabilisiert und anschließend aufkonzentriert. Das Ziel hierbei ist es, durch geeignete Stabilisierung konzentrierte Kolloide herzustellen.

Dieselben Versuche können auch an Goldkolloiden durchgeführt werden. Anschließend werden die verschiedenen Proben miteinander verglichen.

## 13.1. Präparation von Goldkolloiden

### 13.1.1. Gold 1

Im folgenden wird der Ansatz für ein Kolloid mit einer Goldkonzentration von 0,32 mmol/L beschrieben:

#### Chemikalien:

- Tetrachlorgoldsäure ( $\text{HAuCl}_4$ )
- Trinatriumcitrat-Dihydrat (TNC)
- Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ )

#### Durchführung:

Es werden 10 mg  $\text{HAuCl}_4$  in 90 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 23 mg TNC in 2 ml Wasser versetzt.

Anschließend wird eine Lösung von 0,75 mg  $\text{NaBH}_4$  und 23 mg TNC in 1 ml Wasser zugegeben und noch 15 min gerührt.

Die Bildung des Goldkolloids ist an der weinroten Färbung erkennbar.

### 13.1.2. Gold 2

Die Synthese kann auch ohne  $\text{NaBH}_4$  durchgeführt werden, da das Citrat in der Siedehitze ebenfalls als Reduktionsmittel wirken kann (ähnlich wie bei den Silberkolloiden).

#### Durchführung:

10 mg  $\text{HAuCl}_4$  werden in 90 ml Wasser gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wird eine Lösung von 46 mg TNC in 3 ml Wasser zugegeben und noch 30 min erhitzt.

Das Kolloid hat eine ähnliche Farbe.

### 13.1.3. Gold 3

Der folgende Ansatz ergibt ein Kolloid mit einer Goldkonzentration von 0,20 mmol/L.

#### Chemikalien:

- Tetrachlorgoldsäure ( $\text{HAuCl}_4$ )
- Polyvinylpyrrolidon (PVP)
- Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ )

#### Durchführung:

10 mg  $\text{HAuCl}_4$  und 200 mg PVP werden in einer Mischung aus 90 ml Wasser und 60 ml Ethanol gelöst. Dann wird eine Lösung von 0,75 mg  $\text{NaBH}_4$  in 1 ml Wasser zugegeben und noch 15 min gerührt.

Drei Silberkolloide (*Silber 1, 2, und 3*) und die drei Goldkolloide (*Gold 1, 2 und 3*) wurden mit verschiedenen Schwefelverbindungen modifiziert und aufkonzentriert.

## 13.2. Herstellung von Kolloiden mit Schwefelverbindungen

Als mögliche Stabilisatoren für Gold- und Silberkolloide wurden folgende Schwefelverbindungen ausgewählt:

- Mercaptopropionsäure (MPS)
- 11-Mercaptoundecansäure (MUA)
- Mercaptobernsteinsäure (MBS)
- Mercaptopropansulfonsäure (MPSS)
- Mercaptoethylamin (MEA)
- 1-Undecanthiol (UDT)

Auswahlkriterium war die Unterschiedlichkeit der Verbindungen: Mercaptopropionsäure besitzt eine kurze Alkylkette, während Mercaptoundecansäure eine lange Alkylkette aufweist. Mercaptobernsteinsäure hat zwei dissoziierbare Säuregruppen und damit eine höhere Ladung als die beiden anderen Carbonsäuren. Mercaptopropansulfonsäure besitzt eine andere Säuregruppe, Mercaptoethylamin ist positiv geladen und 1-Undecanthiol ist ungeladen.

### 13.2.1. Variante 1

Die Präparation erfolgte in zwei Stufen. In der ersten Stufe wurde ein citratstabilisiertes Kolloid hergestellt und in der zweiten Stufe mit der entsprechenden Schwefelverbindung substituiert (Abbildung 74). Dabei wird vorausgesetzt, dass die dispergierten Metallteilchen eine höhere Affinität zum Schwefel als zum Citrat besitzen. Der Umweg über die erste Stufe bietet den Vorteil, dass man von einem fertigen Kolloid ausgeht, das über eine gängige Methode zuverlässig präpariert werden kann.



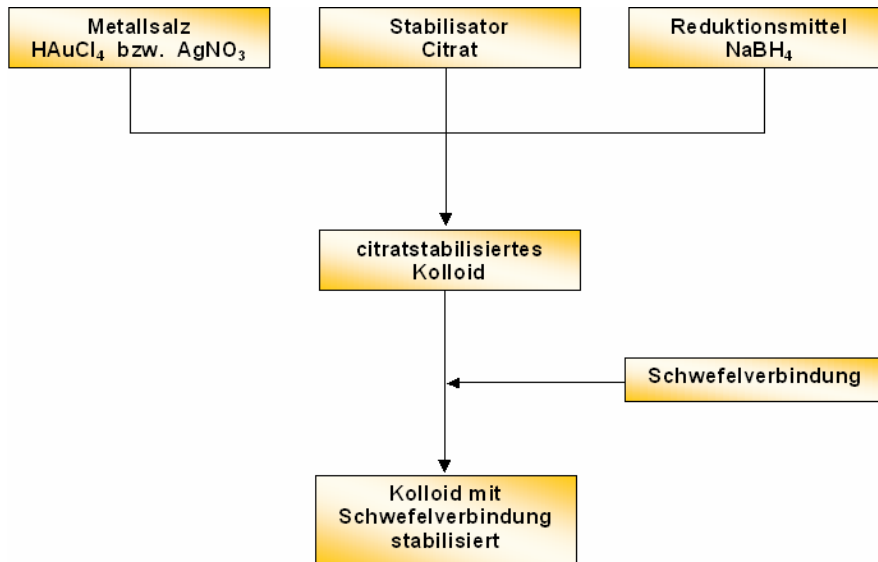


Abb. 74. Präparationsschema für die Stabilisierung mit Schwefelverbindungen

### 13.2.2. Variante 2

Variante II wurde durchgeführt, wenn Variante I kein stabiles Kolloid lieferte. Hierbei wird das Metallsalz in wässriger Citratlösung unter Erhitzen reduziert und die Schwefelverbindung während der Bildung des Kolloids zugegeben. Das Citrat ist gleichzeitig Reduktionsmittel und Stabilisator. Die Reduktion mit Citrat verläuft im Vergleich zu Natriumborhydrid relativ langsam, was man an der langsamen Verfärbung der Lösung sehen kann. Die langsame Reaktion ermöglicht die Zugabe der Schwefelverbindung während der Kolloidbildung. Da die Metallteilchen direkt nach ihrer Entstehung durch die Schwefelverbindung koordiniert werden, sollten sie nicht so leicht agglomerieren können.

## **13.3. Ergebnisse der Herstellung von Kolloiden mit Schwefelverbindungen**

### **13.3.1. Mercaptopropionsäure (MPS)**

#### **Goldkolloide**

Es wurde nach der Variante I verfahren:

Zu einem citratstabilisiertem Goldkolloid wurde MPS im Molverhältnis Gold:MPS = 1:1, 1:3, 1:5 und 1:10 zugegeben.

In allen vier Fällen kam es zu einer Agglomeration der Teilchen. Bei den Proben mit dem Verhältnis 1:1 und 1:3 erfolgte die Agglomeration direkt nach Zugabe der MPS, bei den Proben mit den Verhältnissen 1:5 und 1:10 erst nach einigen Stunden.

Da Variante I zu keinem positiven Ergebnis führte, wurde Variante II angewandt. Die MPS wurde im Verhältnis 1:5 und 1:10 zugegeben.

In beiden Fällen setzten sich die Teilchen direkt nach Zugabe der MPS ab. Die Reaktion wurde mehrmals durchgeführt, wobei die MPS langsam und schnell zugegeben wurde. Das Ergebnis blieb negativ.

Die Schwierigkeit bei Variante II liegt darin, den richtigen Moment abzuschätzen, in dem die MPS zugegeben werden sollte.

#### **Silberkolloide**

Da die vorangegangenen Experimente mit Gold zu keinem positiven Ergebnis führten, wurden für Silber keine Versuche durchgeführt.

### 13.3.2. 11-Mercaptoundecansäure (MUA)

#### Goldkolloide

Die Präparation erfolgte nach Variante I.

Da die MUA in Wasser schwer löslich, in Ethanol aber gut löslich ist, wurde in einer Wasser-Ethanol-Mischung mit einem 60%igen Ethanolanteil gearbeitet. Die MUA wurde im Molverhältnis Gold:MUA = 1:0,25; 1:0,5; 1:1; 1:3 und 1:5 zugegeben.

Alle 5 Versuche lieferten stabile Kolloide. Hierbei sei angemerkt, dass unter dem Begriff *stabil* verstanden wird, dass das Kolloid mindestens einen Tag lang nicht agglomeriert.

Das citratstabilisierte Kolloid färbte sich nach der Substitution durch MUA von rubinrot zu violett.

#### Silberkolloide

Es wurde analog zum Gold verfahren. Die Proben mit dem Verhältnis 1:0,5; 1:1; 1:3 und 1:5 blieben stabil, die Probe mit dem Verhältnis 1:0,25 agglomerierte.

Das citratstabilisierte Kolloid änderte nach der Zugabe von Ethanol seine Farbe von gelb-orange nach orange-braun. Die MUA-substituierten Proben zeigten dieselbe Farbe.

### 13.3.3. Mercaptobernsteinsäure (MBS)

#### Goldkolloide

Die Präparation erfolgte nach Variante I. Die MBS wurde im Molverhältnis Gold:MBS = 1:1, 1:3, 1:5 und 1:7 zugegeben.

Alle vier Proben lieferten ein stabiles Kolloid. Allerdings zeigte das citratstabilisierte Goldkolloid keine deutliche Farbänderung nach Zugabe der MBS, wie es bei der MUDS der Fall war.

Eine Änderung der Absorption konnte aber im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden.

## **Silberkolloide**

Die Präparation erfolgte analog zum Goldkolloid. Die vier erhaltenen Kolloide mit dem Verhältnis 1:1, 1:3, 1:5 und 1:7 waren stabil. Auch hier war durch das bloße Auge keine Farbänderung erkennbar.

### **13.3.4. Mercaptopropansulfonsäure (MPSS)**

#### **Goldkolloide**

Es wurde nach der Variante I verfahren. Die MPSS wurde im Molverhältnis Gold:MPSS = 1:0,25; 1:0,5; 1:1; 1:3 und 1:5 zugegeben. Dabei trat eine Farbänderung ein: Das rubinrote citratstabilisierte Goldkolloid nahm einen dunkleren Rotton an.

Die Proben mit dem Verhältnis 1:0,25; 1:0,5; 1:1 und 1:3 blieben stabil, wohingegen die Probe mit dem 1:5-Verhältnis nach mehreren Stunden agglomerierte.

#### **Silberkolloide**

Die Versuche wurden analog zum Goldkolloid durchgeführt. Auch hier trat nach Zugabe der MPSS eine Farbvertiefung von gelb-orange nach orange-ocker ein.

Die Proben mit dem Verhältnis 1:0,25; 1:0,5; 1:1 und 1:3 blieben stabil; bei der Probe mit 1:5 setzten sich nach wenigen Stunden Teilchen ab.

### **13.3.5. Mercaptoethylamin (MEA)**

#### **Goldkolloide**

Die Präparation wurde nach Variante I durchgeführt. Das MEA wurde im Molverhältnis Gold:MEA = 1:0,25; 1:0,5; 1:1 und 1:5 zugegeben.

Bei allen vier Proben agglomerierten die Teilchen nach wenigen Stunden.

Die Präparation nach Variante II mit einer Zugabe von MEA im Verhältnis 1:1 lieferte ebenfalls kein stabiles Kolloid.

## **Silberkolloide**

Die Präparation wurde analog zum Goldkolloid nach Variante I durchgeführt. Alle vier Proben erwiesen sich als instabil.

Die nicht gelungene Stabilisierung mit MEA könnte daran liegen, dass nicht nur die Thiolgruppe sondern auch die Aminogruppe an der Gold- bzw. Silberoberfläche ankoppeln könnte.

Die Synthese wurde bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, so dass eine eventuelle Kopplung über die Aminogruppe vermieden werden kann. Auch das hat zu keinen stabilen Kolloiden geführt.

### **13.3.6. 1-Undecanthiol (UDT)**

#### **Goldkolloide**

Nach Variante I wurde zu einem citratstabilisiertem Goldkolloid UDT im Molverhältnis Gold:UDT = 1:1 zugegeben.

Das flüssige UDT erwies sich, wie erwartet, als unmischbar in Wasser. Da es sich aber in unpolaren Lösungsmitteln löst, wurde n-Decan in das Reaktionsgemisch gegeben und einen Tag gerührt, in der Erwartung, dass das UDT durch die flüssig-flüssig-Phasengrenze hindurch an die Metallteilchen koordiniert und sie in das Decan überführt.

Das Ergebnis war negativ. Auch nach zwei Tagen blieb die Decanphase farblos.

Daraufhin wurde gemäß einer Vorschrift von Thomas [THO1] zur Herstellung von alkythiolstabilisierten Platinnanopartikeln ein anderer Ansatz getestet:

Hierbei wurde anstelle eines citratstabilisierten Kolloids ein PVP-stabilisiertes Goldkolloid in einer 40%igen Ethanol-Wasser-Mischung hergestellt. Das UDT wurde im Molverhältnis 1:1 zugegeben und anschließend das gleiche Volumen an Toluol.

Schon nach wenigen Minuten Rühren färbte sich die Toluolphase rot, was die Überführung der Goldteilchen in die Toluolphase anzeigte. Nach drei Stunden Rühren war die Überführung abgeschlossen, wie sich aus der klaren wässrigen Phase erkennen ließ. Das erhaltene Kolloid war stabil.

## Silberkolloide

Analog zum Goldkolloid wurde ein PVP-stabilisiertes Silberkolloid in einer 40%igen Ethanol-Wasser-Mischung hergestellt und mit 1-Undecanthiol im Verhältnis 1:1 in das gleiche Volumen an Toluol extrahiert. Das erhaltene Kolloid blieb stabil.

### 13.4. Übersicht der Herstellungsergebnisse

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse von der Stabilisierung mit den Schwefelverbindungen zusammengefasst:

Ausgangskolloid	Variante	Schwefelverbindung	zugegebene Menge	Ergebnis
Gold 1	1	MPS	1:1	instabil
Gold 1	1	MPS	1:3	instabil
Gold 1	1	MPS	1:5	instabil
Gold 1	1	MPS	1:10	instabil
Gold 1	2	MPS	1:5	instabil
Gold 1	2	MPS	1:10	instabil
Gold 1	1	MUA	1:0,25	stabil
Gold 1	1	MUA	1:0,5	stabil
Gold 1	1	MUA	1:1	stabil
Gold 1	1	MUA	1:3	stabil
Gold 1	1	MUA	1:5	stabil
Silber 1	1	MUA	1:0,25	instabil
Silber 1	1	MUA	1:0,5	stabil
Silber 1	1	MUA	1:1	stabil
Silber 1	1	MUA	1:3	stabil
Silber 1	1	MUA	1:5	stabil
Gold 1	1	MBS	1:1	stabil
Gold 1	1	MBS	1:3	stabil
Gold 1	1	MBS	1:5	stabil
Gold 1	1	MBS	1:7	stabil

Silber 1	1	MBS	1:1	stabil
Silber 1	1	MBS	1:3	stabil
Silber 1	1	MBS	1:5	stabil
Silber 1	1	MBS	1:7	stabil
Gold 1	1	MPSS	1:0,25	stabil
Gold 1	1	MPSS	1:0,5	stabil
Gold 1	1	MPSS	1:1	stabil
Gold 1	1	MPSS	1:3	stabil
Gold 1	1	MPSS	1:5	instabil
Silber 1	1	MPSS	1:0,25	stabil
Silber 1	1	MPSS	1:0,5	stabil
Silber 1	1	MPSS	1:1	stabil
Silber 1	1	MPSS	1:3	stabil
Silber 1	1	MPSS	1:5	instabil
Gold 1	1	MEA	1:0,25	instabil
Gold 1	1	MEA	1:0,5	instabil
Gold 1	1	MEA	1:1	instabil
Gold 1	1	MEA	1:5	instabil
Gold 1	2	MEA	1:1	instabil
Silber 1	1	MEA	1:0,25	instabil
Silber 1	1	MEA	1:0,5	instabil
Silber 1	1	MEA	1:1	instabil
Silber 1	1	MEA	1:5	instabil
Gold 1	1	UDT	1:1	instabil
Gold 3	1	UDT	1:1	stabil
Silber 1	1	UDT	1:1	instabil
Silber 3	1	UDT	1:1	stabil

Tabelle 5. Übersicht der stabilisierten Kolloide

## 13.5. Ergebnisse der TEM-Messungen

### Goldkolloide

Die Synthese für *Gold 1* lieferte ein Kolloid mit nahezu monodispersen sphärischen Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 4 nm (Abbildung 75):

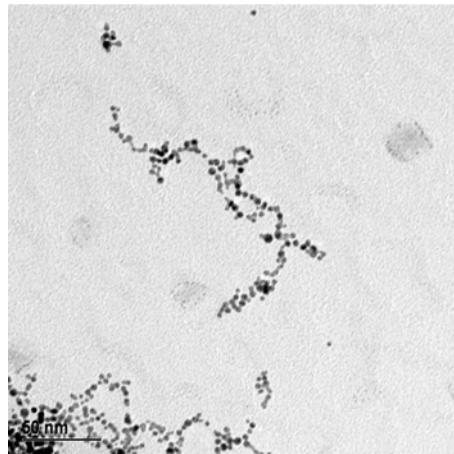


Abb. 75. TEM-Aufnahme der Probe *Gold 1*

Die Synthese der citratstabilisierten Goldkolloide ohne  $\text{NaBH}_4$  (Abbildung 76) ergab größere Teilchen von ca. 14 nm. Die Teilchen sind nahezu monodispers und besitzen eine sphärische Geometrie:

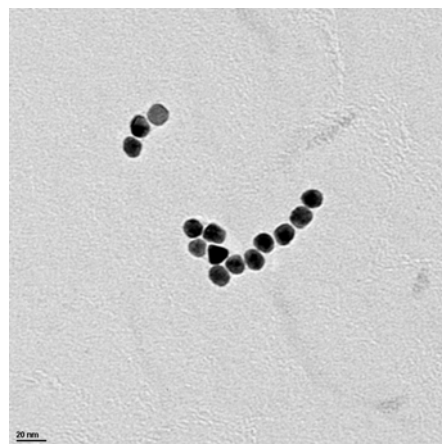


Abb. 76. TEM-Aufnahme der Probe *Gold 2*



Die Präparation von PVP-stabilisierten Goldkolloiden ergab sphärische, nahezu monodisperse Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm (Abbildung 77):

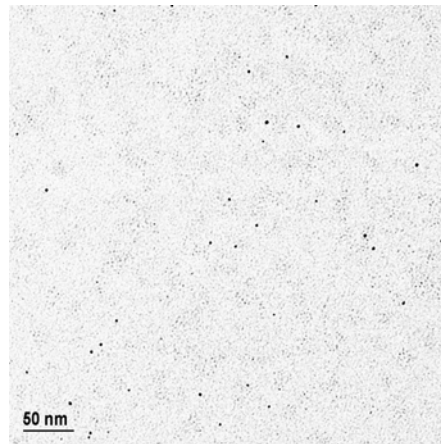


Abb. 77. TEM-Aufnahme eines PVP-stabilisierten Goldkolloids

Die TEM-Aufnahmen der Silberkolloide wurden in Kapitel „Bakterizide Polymere durch nanoskalige Zusätze“ gezeigt.

## 13.6. Aufkonzentrierung der Proben

### 13.6.1. 11 – Mercaptoundecansäure (MUA)

#### Goldkolloide

Ein MUA-stabilisiertes Goldkolloid mit dem Molverhältnis 1:1 wurde durch einen Rotationsverdampfer aufkonzentriert.

1125 ml Goldkolloid mit einer Goldkonzentration von 0,13 mmol/L wurden auf ein Volumen von 2 ml eingengt. Dabei setzten sich Teilchen ab, die durch Zugabe von 1 ml Ethanol wieder vollständig dispergiert werden konnten. Das lässt sich damit erklären, dass die MUA nur in einer Wasser-Ethanol-Mischung löslich ist. Beim Einrotieren ist wahrscheinlich ein zu großer Anteil an Ethanol verdampft. Das erhaltene Kolloid war stabil. Damit konnte eine Goldkonzentration von 49 mmol/L erreicht werden.

Bei Goldteilchen mit einem Durchmesser von 4 nm (s. Tabelle 6), berechnet sich für die erhaltene Konzentration von 49 mmol/L der mittlere Teilchenabstand zu  $d=41$  nm. Der Volumenbruch beträgt 0,05 %.

Zum Vergleich mit dem citratstabilisierten Goldkolloid wurden 100 ml des citratstabilisierten Kolloids mit einer Goldkonzentration von 0,32 mmol/L auf 10 ml mit einer Konzentration von 3,2 mmol/L aufkonzentriert. Das erhaltene Kolloid agglomerierte.

Da bei der MUA-stabilisierten Probe in einer 60%igen Ethanol-Wasser-Mischung gearbeitet wurde, wurde zum direkten Vergleich der gleiche Anteil an Ethanol in die citratstabilisierte Probe gegeben und wiederum einrotiert:

450 ml eines citratstabilisierten Kolloids in einer 60%igen Ethanol-Wasser-Mischung mit der Konzentration 0,13 mmol/L wurden auf 150 ml mit einer Konzentration von 0,64 mmol/L eingengt. Das erhaltene Kolloid war nicht stabil.

Mit dem MUA-stabilisierten Goldkolloid konnte damit eine mehr als 10 fach höhere Konzentration als mit dem citratstabilisierten Kolloid erreicht werden.

## **Silberkolloide**

Ein MUA-stabilisiertes Silberkolloid mit einem Molverhältnis von 1:1 wurde einrotiert. 1 L Kolloid mit einer Silberkonzentration von 0,25 mmol/L wurde auf ca. 5 ml mit einer Konzentration von 5 mmol/L eingengt. Auch hier blieb das Kolloid stabil. Bei einer Teilchengröße von 4 nm erhält man für den mittleren Teilchenabstand 281 nm und für den Volumenbruch 0,005%.

### **13.6.2. 1 – Undecanthiol**

## **Goldkolloide**

Das UDT-stabilisierte Goldkolloid wurde aufkonzentriert, indem die Toluolmenge, in die die Goldteilchen überführt wurden, vermindert wurde.

20 ml eines Goldkolloids mit der Konzentration 0,32 mmol/L konnten in 3 ml Toluol vollständig überführt werden. Das so erhaltene Kolloid hat die Konzentration 2,1 mmol/L. Bei Goldteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm (Tabelle 6) berechnet sich der mittlere Teilchenabstand zu 89 nm. Der Volumenbruch beträgt 0,002 %.

## **Silberkolloide**

20 ml eines PVP-stabilisierten Silberkolloids mit einer Konzentration von 0,65 mmol/L konnten mit UDT im Verhältnis 1:1 in 5 ml Toluol überführt werden. Allerdings verlief die Reaktion nicht so gut wie beim Gold, da sich hier ein brauner Film bildete, der sich in der Toluol-Wasser-Phasengrenze anlagerte. Die Filmbildung geht wahrscheinlich auf agglomerierte Silberteilchen zurück. Wenn man diese vernachlässigt, berechnet sich die Konzentration des erhaltenen Kolloids zu 2,6 mmol/L. Bei einer Teilchengröße von 6 nm (Tabelle 6) beträgt der mittlere Teilchenabstand 161 nm. Für den Volumenbruch erhält man 0,002%.

## Übersicht der aufkonzentrierten Proben

Probe	Anfangs- konzentration [mmol/L]	End- konzentration [mmol/L]	mittlerer Teilchenabstand [nm]	Volumenbruch [%]
AuMUA	0,13	49	41	0,05
AgMUA	0,25	5	281	0,005
AuUDT	0,32	2,1	89	0,002
AgUDT	0,32	2,6	161	0,002

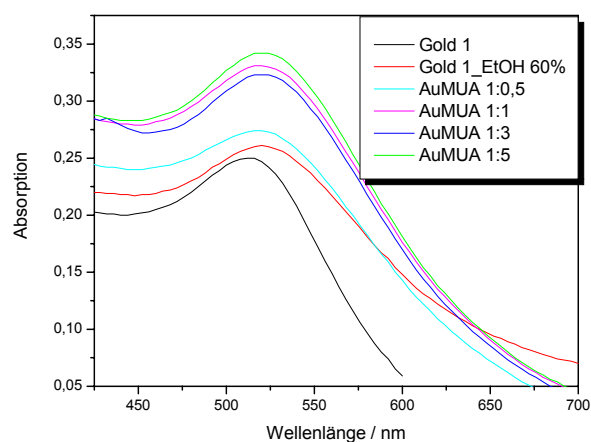
Tabelle 6. Übersicht der konzentrierten Kolloide

## 13.7. Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie

### 13.7.1. 11 – Mercaptoundecansäure (MUA)

#### Goldkolloide

In der folgenden Abbildung sind die UV/VIS-Spektren von MUA-stabilisierten Goldkolloiden mit unterschiedlichen Gold-MUA-Verhältnissen, gezeigt:



**Abb. 78.** UV/Vis-Spektrum von MUA-stabilisierten Goldkolloiden (AuMUA) mit verschiedenen Gold-MUA-Verhältnissen

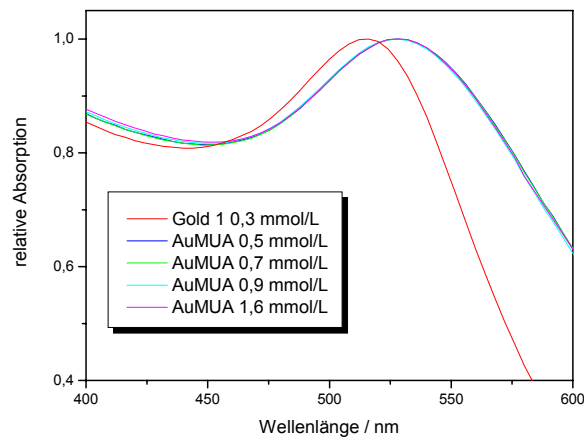
Wie man in Abbildung 78 sehen kann, verschiebt sich das Plasmonband der citratstabilisierten Probe (AuTNC) bei Zugabe von Ethanol (AuTNC<sub>EtOH</sub>) zu höheren Wellenlängen. Diese Verschiebung ist auf die unterschiedlichen Brechungsindices von Ethanol und Wasser zurückzuführen.

Mit steigender MUA-Konzentration erhöht sich die Absorption des Plasmons. Eine Verschiebung der Peaklage in Abhängigkeit der MUA-Konzentration ist hier nicht sichtbar. Dennoch ist hiermit nachgewiesen, dass durch die MUA tatsächlich eine Anlagerung an die Goldteilchen erfolgt ist.

Untersuchungen zur Adsorption von  $I^-$ ,  $SH^-$  an Silberteilchen haben ebenfalls ergeben, dass sich die Form des Plasmonbandes bei erfolgter Adsorption ändert [LIN].

Von den aufkonzentrierten MUA-stabilisierten Goldkolloiden mit dem molaren Verhältnis 1:1 wurden ebenfalls UV/Vis-Messungen durchgeführt. Allerdings erwies

sich der Messbereich des verwendeten Spektrometers für die konzentrierten Proben als zu gering. Daher wurden die konzentrierten Proben bis auf den Messbereich des Gerätes verdünnt, um wenigstens die Tendenz einer eventuellen Änderung des Spektrums beobachten zu können (Abbildung 79).

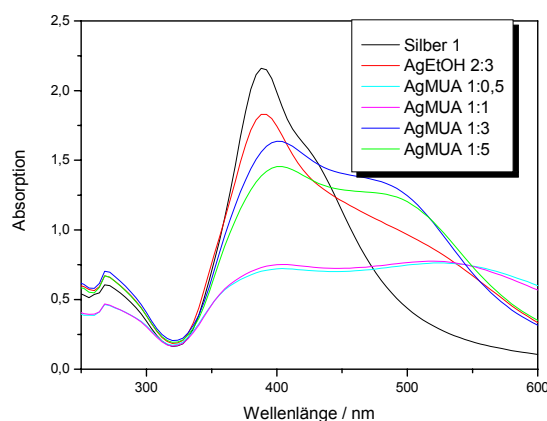


**Abb. 79.** UV/Vis-Spektren von MUA-stabilisierten Goldkolloiden mit unterschiedlichen Konzentrationen

Aus den normierten Spektren lässt sich keine Verschiebung des Plasmonbandes erkennen. Die Absorptionskurven fallen zusammen. Wahrscheinlich liegen die Proben noch zu verdünnt vor.

## Silberkolloide

Für MUA-stabilisierte Silberkolloide mit verschiedenen MUA-Konzentrationen wurden folgende UV/Vis-Spektren gemessen:



**Abb. 80.** UV/Vis-Spektrum von MUA-stabilisierten Silberkolloiden (AgMUA) mit verschiedenen Silber-MUA-Verhältnissen

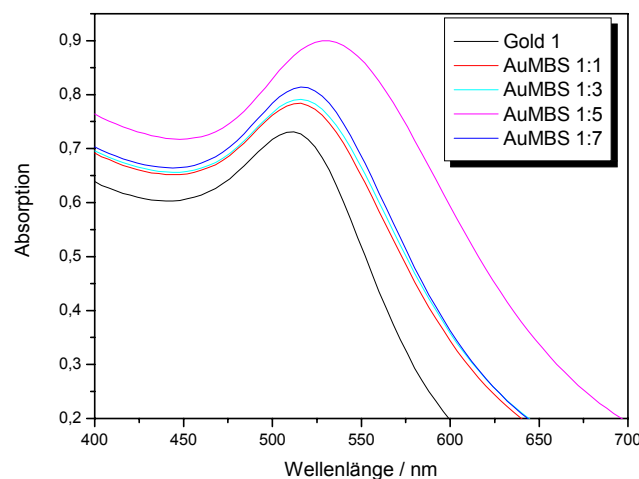
Beim Silber lässt sich eine Abnahme der Absorption und eine Verschiebung des Plasmonbandes durch die Substitution mit MUA beobachten. Außerdem tritt bei ca. 500 nm ein weiterer Peak auf.

Allerdings ist das hier auftretende Muster unregelmäßig.

## 13.7.2. Mercaptobernsteinsäure (MBS)

### Goldkolloide

Die MBS-stabilisierten Goldkolloide mit unterschiedlichen Gold-MBS-Verhältnissen ergaben folgende UV/Vis-Spektren:

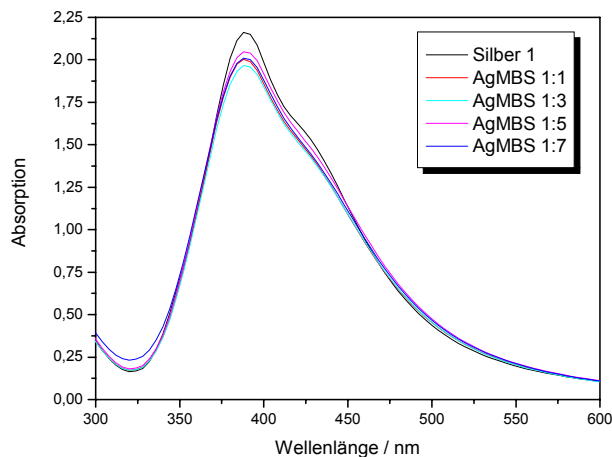


**Abb. 81.** UV/Vis-Spektrum von MBS-stabilisierten Goldkolloiden (AuMBS) mit verschiedenen Gold-MBS-Verhältnissen

Die Substitution mit MBS ergibt für eine steigende MBS-Konzentration eine höhere Absorption des Plasmonbandes sowie eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen. Außerdem tritt eine Peakverbreiterung ein.

### Silberkolloide

Für die MBS-stabilisierten Silberkolloide mit unterschiedlichen Silber-MBS-Verhältnissen wurden folgende UV/Vis-Spektren gemessen:



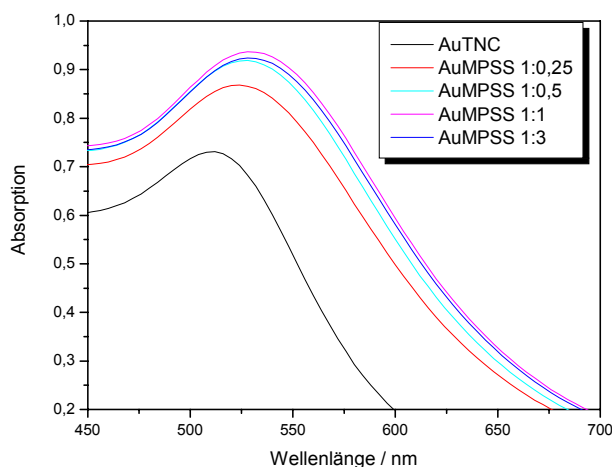
**Abb. 82.** UV/Vis-Spektrum von MBS-stabilisierten Silberkolloiden (AgMBS) mit verschiedenen Silber-MBS-Verhältnissen

Anders als beim Gold lässt sich hier keine Peakverschiebung oder -verbreiterung beobachten. Die Absorption des Plasmonbandes bei den MBS-stabilisierten Proben nimmt im geringen Maße ab. Das auftretende Muster ist unregelmäßig.

### 13.7.3. Mercaptopropansulfonsäure (MPSS)

#### Goldkolloide

Im folgenden sind die UV/Vis-Spektren für die MPSS-stabilisierten Goldkolloide mit unterschiedlichen Gold-MPSS-Verhältnissen dargestellt:



**Abb. 83.** UV/VIS-Spektrum von MPSS-stabilisierten Goldkolloiden (AuMPSS) mit verschiedenen Gold-MPSS-Verhältnissen



Die Abbildung 83 zeigt eine erhöhte Absorption des Plasmons sowie eine Peakverschiebung zu größeren Wellenlängen mit steigender MPSS-Konzentration. Es tritt ebenfalls eine Peakverbreiterung auf.

## Silberkolloide

Die MPSS-stabilisierten Silberkolloide mit verschiedenen MPSS-Konzentrationen zeigten folgende UV-Vis-Spektren:

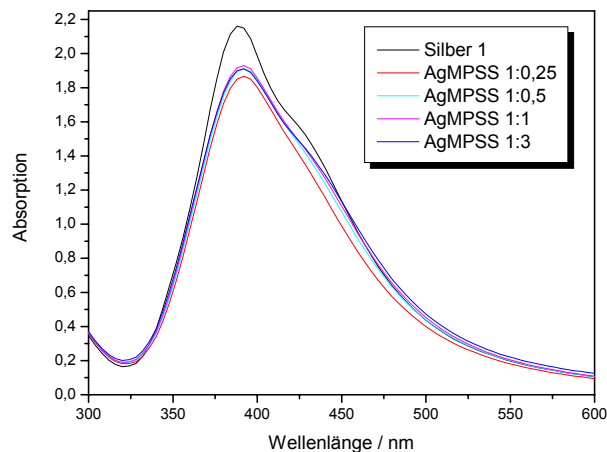


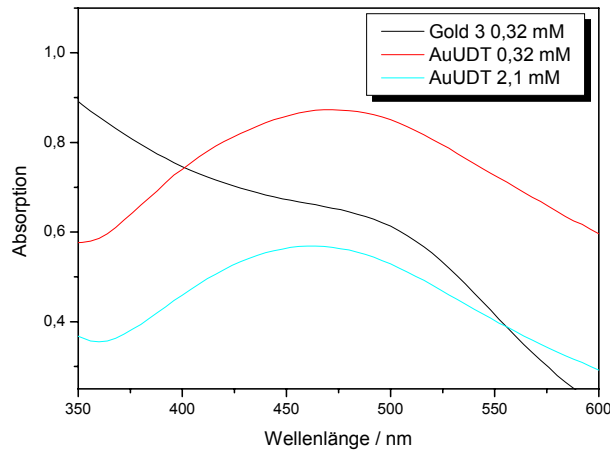
Abb. 84. UV/Vis-Spektrum von MPSS-stabilisierten Silberkolloiden (AgMPSS) mit verschiedenen Silber-MPSS-Verhältnissen

Im Unterschied zum Gold lässt sich hier nur eine Abnahme der Absorption des Plasmonbandes beobachten. Die Abnahme in Abhängigkeit von der MPSS-Konzentration ist unregelmäßig.

### 13.7.4. 1-Undecanthiol (UDT)

## Goldkolloide

In der folgenden Abbildung sind die UV/Vis-Spektren für die UDT-stabilisierten Goldkolloide unterschiedlicher Konzentration gezeigt:

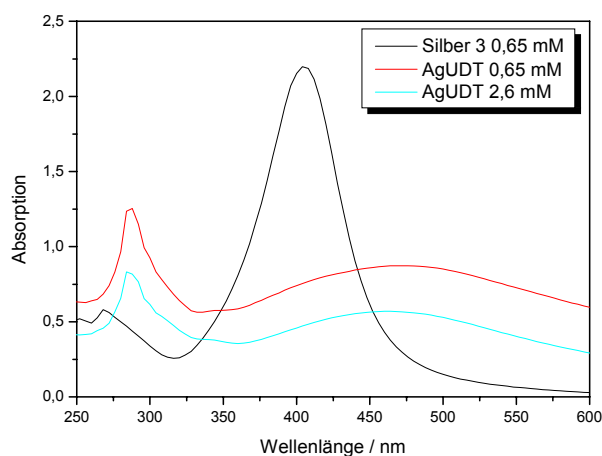


**Abb. 85.** UV/Vis-Spektrum von UDT-stabilisierten Goldkolloiden (AuUDT) mit verschiedenen Konzentrationen

Das PVP-stabilisierte Goldkolloid (AuPVP) war nicht konzentriert genug, um einen eindeutigen Peak anzuzeigen. Bei den UDT-stabilisierten Goldproben ist bemerkenswert, dass die höherkonzentrierte Probe eine niedrigere Absorption zeigt. Die gleiche Beobachtung konnte auch beim UDT-stabilisierten Silberkolloid gemacht werden, was wahrscheinlich damit erklärt werden kann, dass das ganze System extrem unpolar war.

### Silberkolloide

Die folgende Abbildung zeigt die UV/Vis-Spektren für die UDT-stabilisierten Silberkolloide mit unterschiedlichen Konzentrationen:



**Abb. 86.** UV/Vis-Spektrum von UDT-stabilisierten Silberkolloiden (AgUDT) mit verschiedenen Konzentrationen

Wie schon angemerkt, widerspricht die niedrigere Absorption der konzentrierteren Probe der Erwartung.

### **13.8. Bemerkung**

Es wurde versucht, ein Goldkolloid mit MUA in einer Stufe zu präparieren.

Dazu wurden 10 mg  $\text{HAuCl}_4$  in 90 ml Ethanol gelöst und MUA im Molverhältnis Gold:MUA = 1:1 zugegeben. Die Reduktion erfolgte durch Zugabe einer Lösung von 0,75 mg  $\text{NaBH}_4$  in 1 ml Wasser.

Es bildete sich ein violettes Kolloid, allerdings in einer viel geringeren Konzentration als bei der Präparation in zwei Stufen.

Die Zugabe von weiteren Mengen an Natriumborhydrid lieferte eine konzentriertere Dispersion, aber nicht in der Konzentration, wie sie in den zwei Stufen erreicht wurde. Bei einer  $\text{NaBH}_4$ -Menge von ca. 4 mg kam es zur Agglomeration der Teilchen.

Die unbefriedigenden Ergebnisse bei der direkten Synthese (nur in einer Stufe) könnten auch damit erklärt werden, dass das  $\text{NaBH}_4$  auch die Säuregruppe der Mercaptosäure zur Alkoholgruppe reduzieren könnte. Die Dissoziation der Alkoholgruppe in Wasser ist schlechter als diese von der Säuregruppe und daher auch die schlechtere Stabilität der so hergestellten Kolloide.

## 14. Silbernanoprismen

Hierbei war das Ziel, Nanoteilchen mit einer anderen Geometrie herzustellen, sie mit Mercaptoverbindungen zu modifizieren und ihre Stabilität beim Aufkonzentrieren mit den kugelförmigen Teilchen zu vergleichen.

Bei der Herstellung von Nanoprismen wird von sehr kleinen (unter 10 nm) Silberpartikeln (z.B. mit PVP stabilisiert) ausgegangen, die dann zusammen mit TNC und Energiezufuhr (Bestrahlung oder Wärme) zu Nanoprismen transformiert werden:

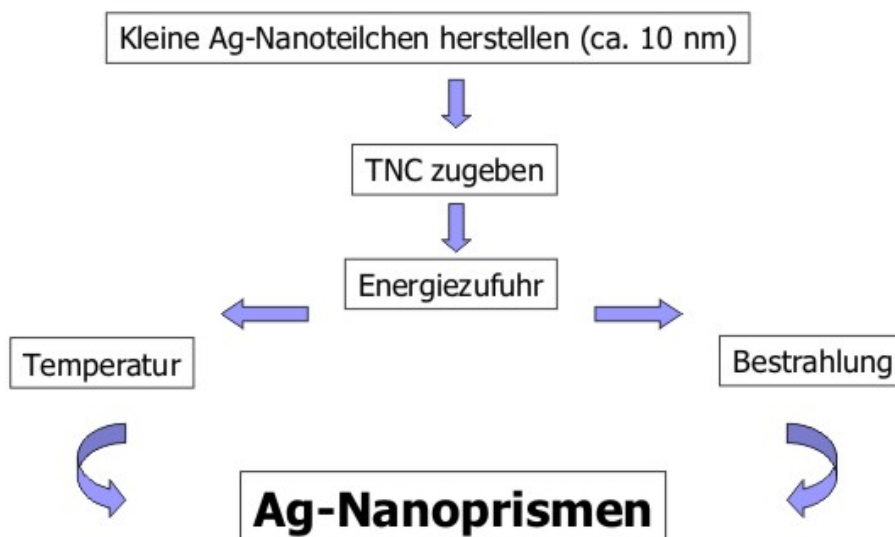


Abb. 87. Ag-Nanoprismen – Herstellungsschema

Die anfangs hergestellten Silbernanopartikel besitzen eine nahezu sphärische Geometrie. Um aus dieser eine bestimmte Geometrie entstehen zu lassen, muss ein anisotropes Wachstum der Silberpartikel gewährleistet sein. Dies kann durch Zugabe geeigneter Additive erfolgen, die selektiv an Flächen mit einer bestimmten Orientierung binden und dort das Wachstum verhindern.

Das PVP wird selektiv an die 100-Ebene adsorbiert. Die 111-Ebene mit der niedrigsten Energie wird durch TNC besetzt und weiteres Wachstum in diese Richtung blockiert [SIH, WIL] (Abbildung 88).

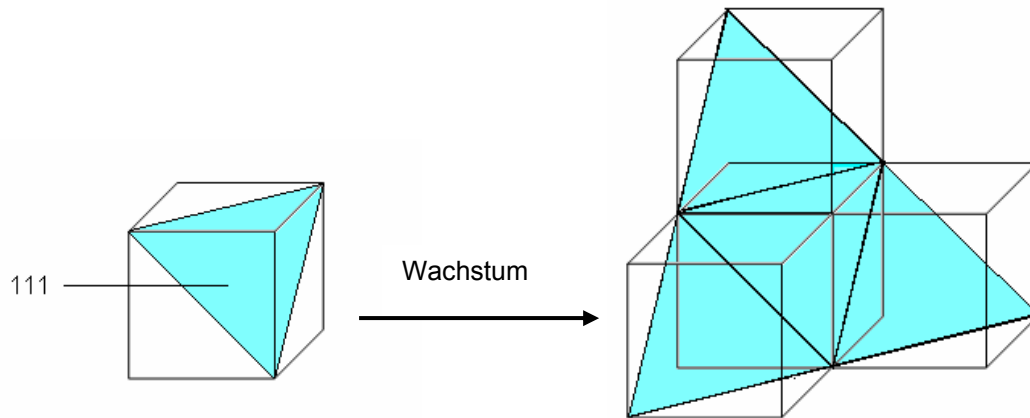


Abb. 88. Wachstumsmechanismus bei den Ag-Nanoprismen

#### 14.1. Nanoprismen 1

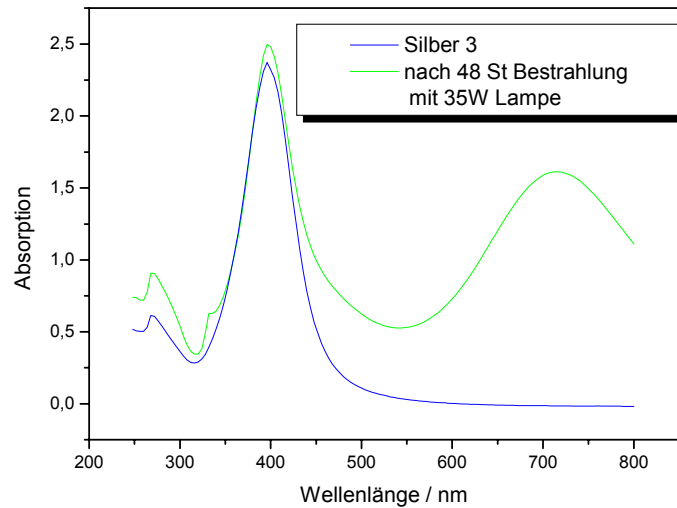
Es wird von einem PVP-stabilisierten Silberkolloid ausgegangen (*Silber 3*). Durch Zugabe von TNC und anschließende Bestrahlung werden Morphologieänderungen hervorgerufen [SUN2].

Zur Bestrahlung wurden sowohl UV-Licht (UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 354 nm), als auch sichtbares Licht mit einer Leistung von 35 W verwendet, wobei die Proben mit dem sichtbaren Licht zu besseren Ergebnissen geführt haben. Mit dem UV-Licht sind die Partikel irregulär gewachsen.

Die Versuche wurden für 48 Stunden durchgeführt. Zwischendurch wurden auch kleine Proben zur UV/Vis-Messung entnommen.

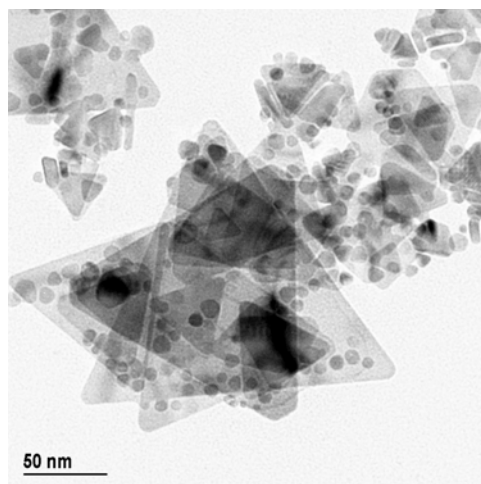
Durch UV/Vis-Spektroskopie kann die Entstehung der Nanoprismen sehr gut kontrolliert werden (Abbildung 89).

Das Kolloid färbt sich mit der Zeit grün.



**Abb. 89.** UV/Vis-Spektrum der Probe *Nanoprismen 1*

Der zusätzliche Peak bei ca. 700 nm indiziert die Entstehung von Nanoprismen. Wie auch aus dem dazugehörigen TEM-Aufnahme (Abbildung 90) ersichtlich ist, enthält die Probe immer noch kugelförmige Teilchen. Daher zeigt das Spektrum auch den Peak bei ca. 400 nm.



**Abb. 90.** TEM-Aufnahme der Probe *Nanoprismen 1*

Zu verschiedenen Zeitpunkten der Bestrahlung wurden kleine Proben entnommen, von denen auch TEM-Bilder gemacht wurden, so dass die Bildung der Prismen verfolgt werden kann:

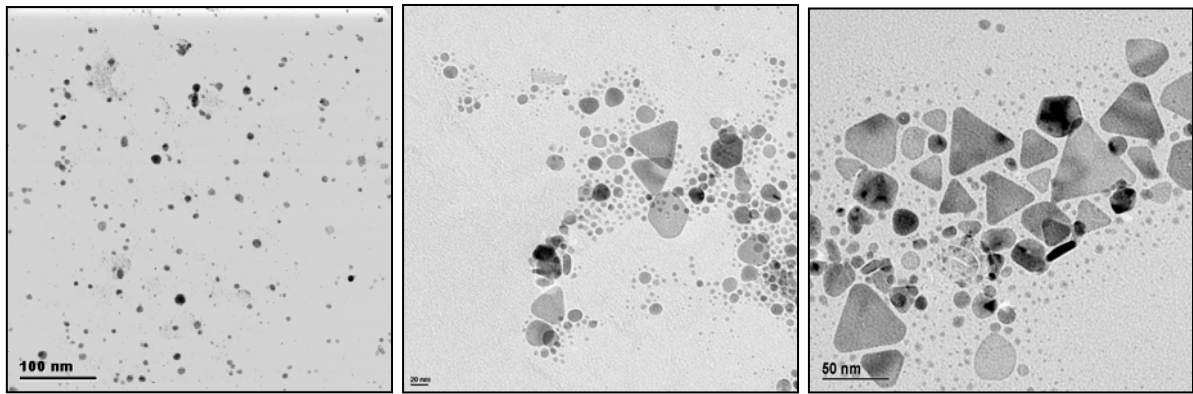


Abb. 91. Entstehung der Prismen mit der Zeit

Es wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei der das Ziel darin lag die Bedingungen durch Variationen von Stabilisatoren und Bestrahlung zu optimieren.

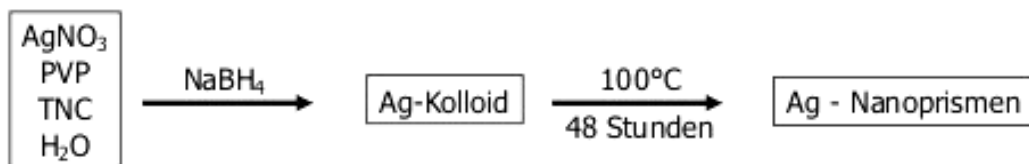
Schlussfolgerungen:

- Silberkolloide, die nur PVP oder TNC enthalten, können durch Bestrahlung nicht zu Nanoprismen umgewandelt werden.
- Das TNC kann zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese (Silberkolloid stabilisiert mit PVP) zugegeben werden: während der Synthese, sofort nach der Synthese oder nach einer Woche bei anschließender Bestrahlung entstehen immer Nanoprismen.
- Bei Anwesenheit von PVP und TNC ohne Bestrahlung (im Dunklen) bei RT erfolgen keine Morphologietransformationen.
- Tageslicht kann zusammen mit PVP und TNC ebenfalls Nanoprismen entstehen lassen. In diesem Fall ist nur die Geschwindigkeit des Prozesses sehr langsam, was darauf hinweist, dass die Lichtintensität für die Reaktionsgeschwindigkeit eine Rolle spielt.

Nachteil dieser Synthese ist die relativ große Polydispersität. Außerdem können nicht alle kleinen kugelförmigen Silberpartikel zu Prismen transformiert werden.

## 14.2. Nanoprismen 2

Bei dieser Probe wird statt Bestrahlung Wärme zur Morphologietransformation verwendet. Es wird wie bei der Probe *Nanoprismen 1* von einem PVP-stabilisierten Silberkolloid ausgegangen. Nach der Zugabe von TNC wird die Probe lichtgeschützt für 48 Stunden unter Rückfluss bei 100°C erhitzt [SUN].



Im Laufe der Zeit wurden kleine Proben für UV/Vis-Messungen entnommen.

Im UV/Vis-Spektrum hat sich mit der Zeit nichts geändert, nur ein kleiner Anstieg, da wo der Peak (ca. 700 nm) für die Nanoprismen auftauchen sollte. Nach weiteren 24 Stunden Heizen waren keine Änderungen zu sehen.

Wie aus der TEM-Aufnahme (Abbildung 92) ersichtlich ist, sind Nanoprismen zu sehen, aber die meisten Partikel sind irregulär gewachsen:

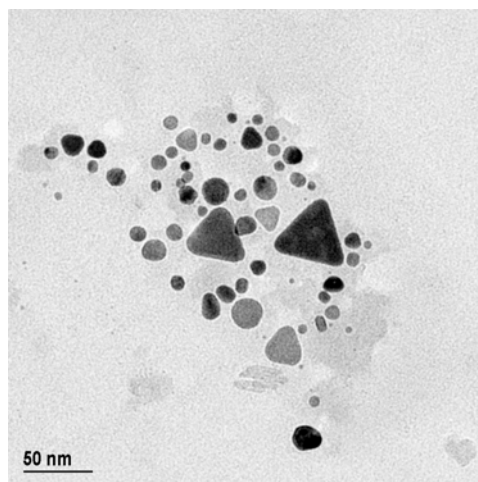


Abb. 92. TEM-Aufnahme der Probe *Nanoprismen 2*



### 14.3. Nanoprismen 3

Nach einer Vorschrift von Mirkin und Mitarbeiter [MÉT] wurden Nanoprismen bei RT und ohne Bestrahlung nach folgendem Schema hergestellt:

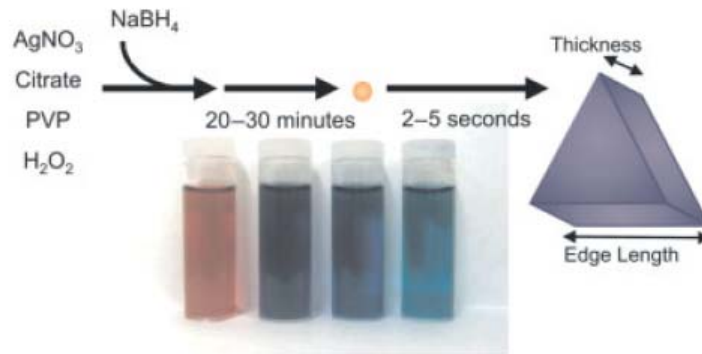


Abb. 93. Herstellungsschema der Nanoprismen 3

Durch kontrollierte Reduktion des Metallsalzes und gleichzeitiger Stabilisierung erhält man ein blaues Kolloid mit relativ monodispersen Partikeln und einer Partikelgröße von etwa 35 nm (Abbildung 94):

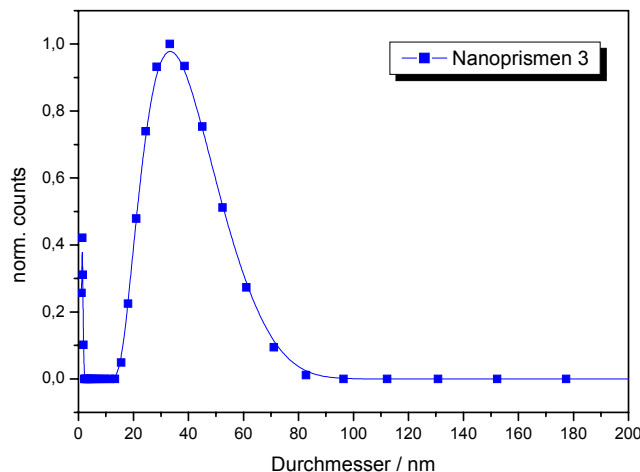
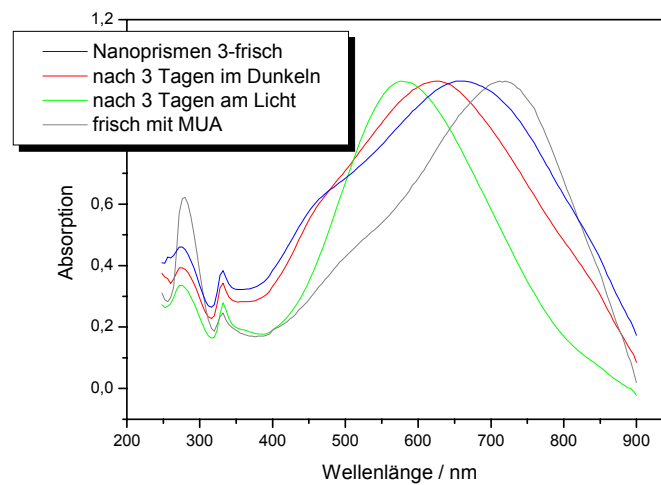


Abb. 94. Messung der Partikelgrößenverteilung durch PCS

Es hat sich herausgestellt, dass die Probe extrem lichtempfindlich ist. Über einen längeren Zeitraum am Licht sind die Partikel nicht stabil. Die Nanoprismen werden zerstört, wie aus UV/Vis-Messungen und TEM-Aufnahmen zu sehen ist.

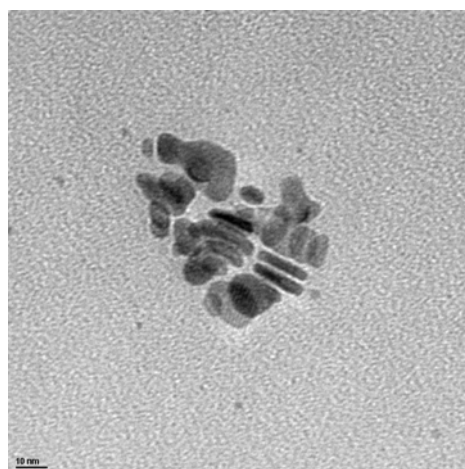
Im Dunkeln bleibt die Geometrie länger erhalten, aber auch da sind Änderungen im UV/Vis-Spektrum festzustellen (Abbildung 95):



**Abb. 95.** UV/Vis-Spektren der Probe *Nanoprismen 3*

Die drei Peaks bei ca. 330 nm (out-of-plane quadrupole plasmon resonance), 470 nm (in-plane quadrupole plasmon resonance) und 700 nm (in-plane dipole plasmon resonance) entsprechen der Bildung der Nanoprismen [SIH].

Es ist gut zu sehen, dass sich der Peak bei ca. 700 nm sowohl im Licht als auch im Dunkeln mit der Zeit zu niedrigeren Wellenlängen verschiebt, was auf Änderungen in der Morphologie (s. auch TEM-Aufnahme) zurückzuführen ist, wobei dieser Effekt im Dunkeln nicht so stark ausgeprägt ist.



**Abb. 96.** TEM-Aufnahme der Probe *Nanoprismen 3*

Zu einem frisch synthetisierten Kolloid wird zur besseren Stabilisierung eine Ethanol-MUA-Lösung zugegeben. Dass die MUA sich mit den Silberprismen verbindet, ist an der Verschiebung des Peaks zu höheren Wellenlängen (Abbildung 95) zu sehen.

Die so modifizierten Partikel erwiesen sich als stabiler, aber auch sie weisen mit der Zeit Änderungen in der Geometrie vor.

Es wurde eine Aufkonzentrierung der Probe mit einem Rotationsverdampfer durchgeführt. Nach kurzer Zeit fängt das Kolloid an zu agglomerieren, viel schneller als bei den kugelförmigen Teilchen derselben Größe.

Es könnte aber in diesem Fall nicht an der Geometrie der Partikel liegen, sondern daran, dass die Prismen sowieso mit der Zeit nicht so stabil waren.

Dieselbe Prozedur wurde auch mit UDT durchgeführt, wobei die Partikel in ein unpolares Lösungsmittel (Toluol) überführt wurden. Hierbei wurden ähnliche Ergebnisse wie bei den kugelförmigen Teilchen erzielt, wobei die Langzeitstabilität bei den Prismen schlechter war. Das könnte aber durchaus an der Morphologieänderung, die mit der Zeit stattfindet, liegen und nicht an der kolloidalen Stabilität, die hierbei verglichen werden sollte.

# 15. Kupferkolloide und Kupferlegierungen

Das Ziel hierbei war es, Kupferkolloide herzustellen, die im Laufe der Zeit relativ stabil bleiben. Unter „stabil“ wird hier sowohl die kolloidale als auch die chemische Stabilität betrachtet.

## 15.1. Kupferkolloide

Die Kupferkolloide wurden ähnlich wie die Silber- und Goldkolloide durch nasschemische Methoden (Fällung) hergestellt. Hierbei werden nur die erfolgreichen Synthesen von Kupferkolloiden in Wasser und in Glyzerin vorgestellt und diskutiert. Es wurden auch viele andere Synthesen in verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, 2-Ethoxy-ethanol) und verschiedenen Stabilisatoren (u. a. AOT, MEA) untersucht. Verschiedene Reduktionsmittel wie Glukose oder Hydrazin ( $N_2H_4$ ) wurden eingesetzt. Einige Synthesen wurden auch nach Vorschriften [HUA1, CUR] durchgeführt, aber die Kolloide waren nicht stabil.

### 15.1.1. Kupfer 1

#### Chemikalien:

- Kupferacetat
- TNC
- Wasser
- $NaBH_4$

### Durchführung:

10 mg  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  und  $x$  mg TNC (s. Tabelle 7) wurden in 50 ml dest. Wasser unter Inertgas (Stickstoff) aufgelöst. Das Kupfer ist extrem oxidationsempfindlich und muss vor dem Sauerstoff in der Luft geschützt werden. Nach 15 min wird eine frische  $\text{NaBH}_4$ -Lösung (7,5 mg in 2 ml dest. Wasser) zugegeben.

Die hellblaue Lösung färbt sich in wenigen Sekunden weinrot (typisch für die Kupferkolloide).

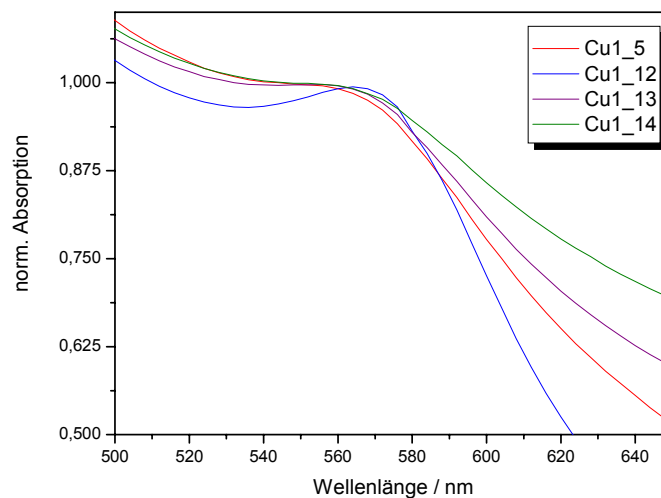


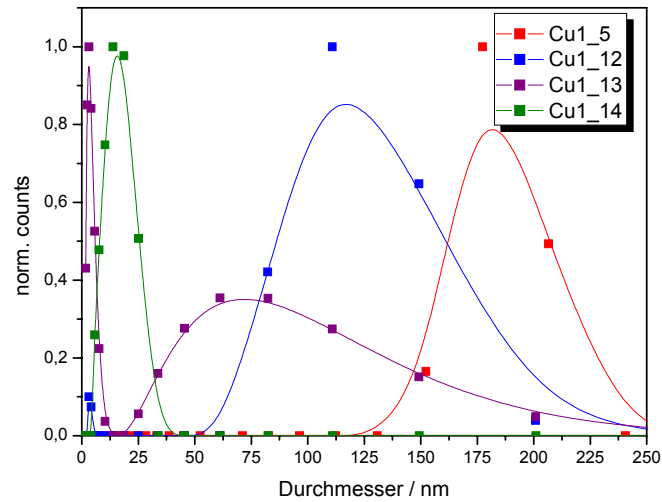
Abb. 97. UV/Vis-Spektren von verschiedenen citratstabilisierten Kupferkolloiden

Bei ca. 570 nm ist der typische Plasmonenpeak für Nanokupfer zu sehen. Dieser ist aber nicht so empfindlich gegenüber eventuellen Änderungen in der Partikelgröße (s. PCS-Messungen: Abbildung 98) wie das z.B. beim Silber und Gold der Fall ist.

Cu/TNC/ $\text{NaBH}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$	Cu1_5	Cu1_12	Cu1_13	Cu1_14
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [mg]	10	10	10	10
TNC [mg]	5	10	20	30
$\text{H}_2\text{O}$ [ml]	50	50	50	50
$\text{NaBH}_4$ [mg] in $x$ ml $\text{H}_2\text{O}$	7 in 3	7 in 3	7 in 3	7 in 3

Tabelle 7. Präparationsübersicht der citratstabilisierten Kupferkolloide

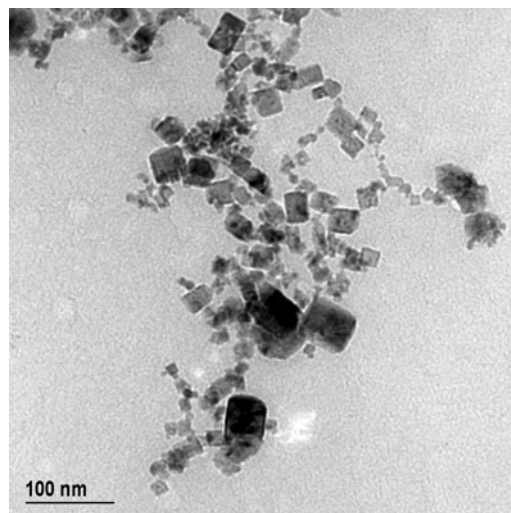
Die verschiedenen Kupferkolloide, die sich nur in der Stabilisatormenge unterscheiden, wurden auch mit Hilfe der Photonenkorrelationspektroskopie untersucht (Abbildung 98):



**Abb. 98.** Messungen der Partikelgrößenverteilung durch PCS

Aus Abbildung 98 ist ersichtlich, dass sich die Partikelgröße durch die Stabilisatormenge steuern lässt. Mit steigender Stabilisatormenge werden die Partikel kleiner.

Von der Probe *Cu1\_13* wurden auch TEM-Aufnahmen gemacht:



**Abb. 99.** TEM-Aufnahme der Probe *Cu1\_13*

Es ist eine relativ breite Partikelgrößenverteilung zu sehen. Es gibt sowohl kleine (ca. 10 nm) als auch größere (ca. 50 nm) Teilchen, die eine kubische Geometrie aufweisen.

Unter Stickstoff bleiben die Kolloide stabil. Sobald sie aber der Luft ausgesetzt werden, werden sie innerhalb einer halben Stunde komplett oxidiert. Das liegt daran, dass sich Sauerstoff aus der Luft im Wasser löst und das oxidationsempfindliche Kupfer angreift.

### 15.1.2. Kupfer 2

#### Chemikalien:

- Kupferacetat
- PVP
- Wasser
- NaBH<sub>4</sub>

#### Durchführung:

10 mg Kupferacetat werden zusammen mit 100 mg PVP in 50 ml dest. Wasser unter Stickstoff gelöst. Nach 15 min wird die Lösung mit einer frischen NaBH<sub>4</sub>-Lösung versetzt. Die Entstehung des Kolloids lässt sich an der weinroten Farbe erkennen. Im Vergleich zum *Kupfer 1* hat sich hier der Peak im UV/Vis-Spektrum (Abbildung 100) leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben:

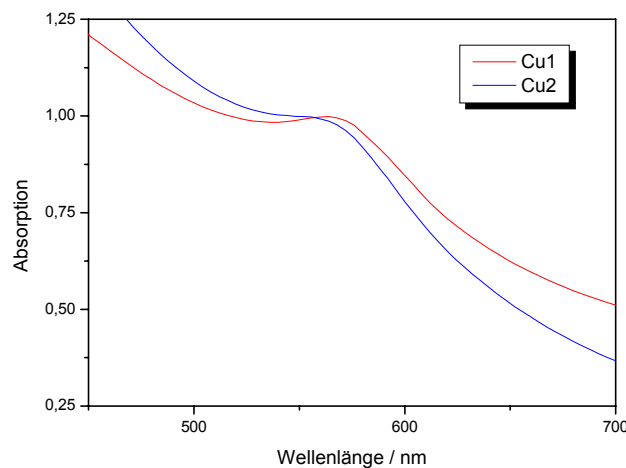


Abb. 100. UV/Vis-Spektrum von *Kupfer 1* und *Kupfer 2*

Die Teilchen waren hier kleiner als bei der Probe *Kupfer 1* und hatten eine kugelförmige Geometrie (Abbildung 101):

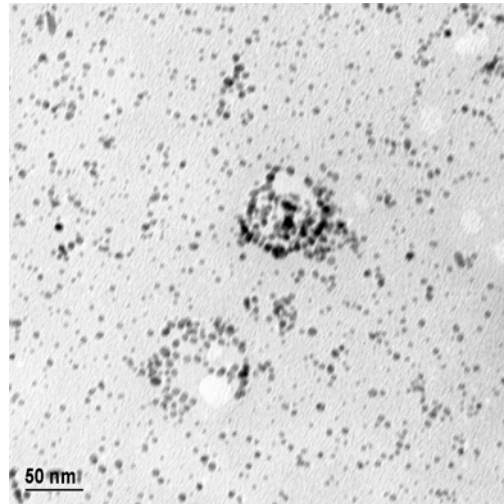


Abb. 101. TEM-Aufnahme der Probe *Kupfer 2*

Aber auch hier wird das Kupfer an der Luft schnell oxidiert. Mit der Zeit wird die weinrote Farbe vom Kolloid immer blasser und nach ca. 30 min sieht die Probe schon farblos aus.

Es wurde angenommen, dass die Oxidationsstabilität mit Erhöhung der Stabilisatormenge größer wird. Aufgrund des größeren Bedeckungsgrades der Kupferoberfläche könnte der Sauerstoffangriff behindert werden. Es wurde noch eine weitere Probe mit 200 mg PVP hergestellt, aber es konnte keine signifikante Verbesserung festgestellt werden.

### **15.1.3. Kupfer 3**

Nach den Versuchen in Wasser, wo die Löslichkeit des Sauerstoffs relativ hoch ist, wurde u. a. Glycerin als Dispersionsmedium für die Kupferkolloide gewählt. Die Sauerstofflöslichkeit ist hier viel geringer als in anderen Lösungsmitteln. Außerdem könnte auch die Sauerstoffdiffusion durch die höhere Viskosität des Glycerins behindert werden.



### Chemikalien:

- Kupferacetat
- PVP
- Glyzerin
- NaBH<sub>4</sub>

### Durchführung:

10 mg Cu(OAc)<sub>2</sub> wurden zusammen mit 100 mg PVP in 50 ml Glyzerin unter Stickstoff gelöst. Das Auflösen bei RT dauerte ca. 30 min. Anschließend wurde eine frische NaBH<sub>4</sub>-Lösung (7,5 mg NaBH<sub>4</sub> in 1 ml Wasser) zugegeben. In wenigen Sekunden entsteht das Kupferkolloid.

Die Probe wird noch weitere 15 min gerührt.

Aufgrund der hohen Viskosität des Glyzerins muss die Probe die ganze Zeit stark gerührt werden, um eine gute Homogenität zu erhalten.

Die Synthese kann auch ohne NaBH<sub>4</sub> durchgeführt werden. In diesem Fall wird das Cu<sup>2+</sup> von Glyzerin zu Cu reduziert. Bei dieser Reaktion werden die OH-Gruppen vom Glyzerin über Aldehyd- zu Säuregruppen oxidiert. Die Reaktion ist aber relativ langsam: ca. 1 Stunde bei 50°C.

Die erhaltenen Kupferpartikel waren sehr klein (s. Abbildung 102) und relativ stabil gegen Oxidation (s. Kinetik).

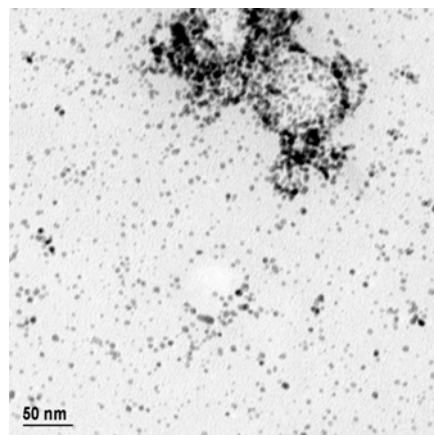


Abb. 102. TEM-Aufnahme der Probe *Kupfer 3*

Das Kolloid entfärbt sich an der Luft (oxidiert) sehr langsam. Nach einem Monat war das Kolloid immer noch rot, aber die Farbe war nicht mehr so intensiv wie am Anfang direkt nach der Herstellung.

#### 15.1.4. Kinetik

Hier wird die Oxidationsgeschwindigkeit der Kolloide *Kupfer 1* und *Kupfer 3* durch UV/Vis-Messungen miteinander verglichen.

Die Auswertung erfolgte über das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (45)$$

Für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung ist die Geschwindigkeitskonstante  $k$  durch die Gleichung gegeben:



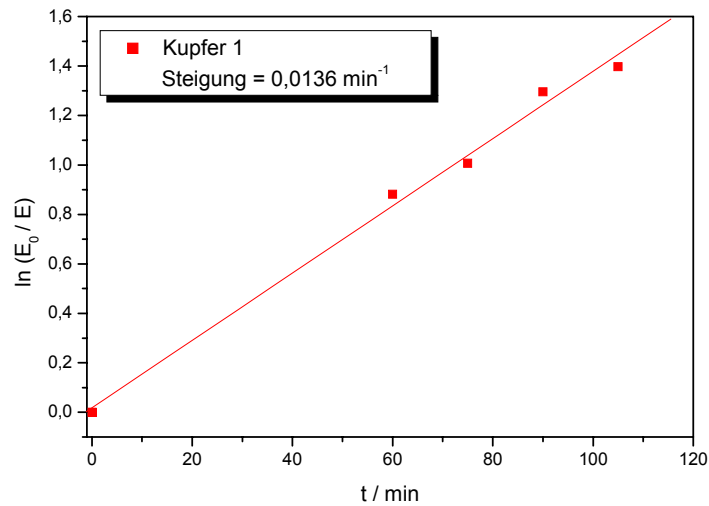
$$\frac{dc_R}{dt} = -k \cdot c_R \quad (47)$$

$$\ln \frac{c_R^0}{c_R} = k \cdot (t - t_0) \quad (48)$$

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, wo die Konzentration proportional zur Extinktion ist, kann die Konzentration in der letzten Gleichung durch die Extinktion ersetzt werden:

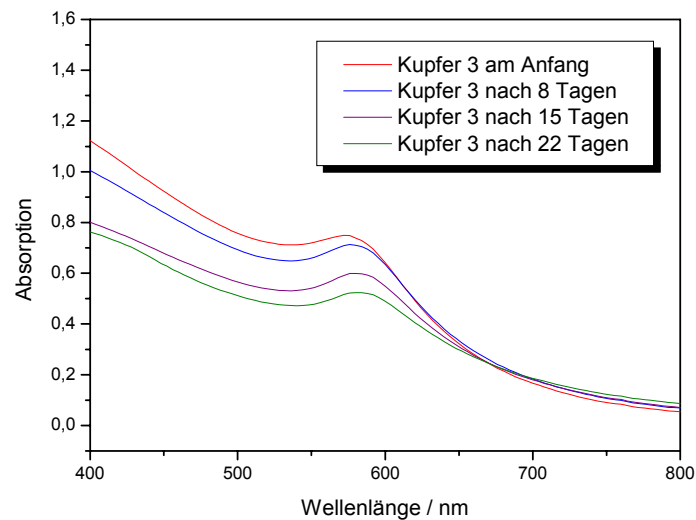
$$\ln \frac{E_0}{E} = k \cdot (t - t_0) \quad (49)$$

Nach Auftragung von  $\ln(E_0/E)$  gegen  $t$  ( $t_0 = 0$ ) kann die Geschwindigkeitskonstante von der Steigung ( $0,0136 \text{ min}^{-1}$ ) abgelesen werden (Abbildung 103).



**Abb. 103.** Kinetik von der Probe *Kupfer 1*

Bei der Probe *Kupfer 3* wurde auch die Abnahme der Extinktion mit der Zeit gemessen (Abbildung 104):



**Abb. 104.** Abnahme der Extinktion bei der Probe *Kupfer 3* im Laufe der Zeit

Nach Auftragung von  $\ln(E_0/E)$  gegen  $t$  ( $t_0 = 0$ ) kann man die Steigung, die genau der Geschwindigkeitskonstanten entspricht, ablesen (Abbildung 105).

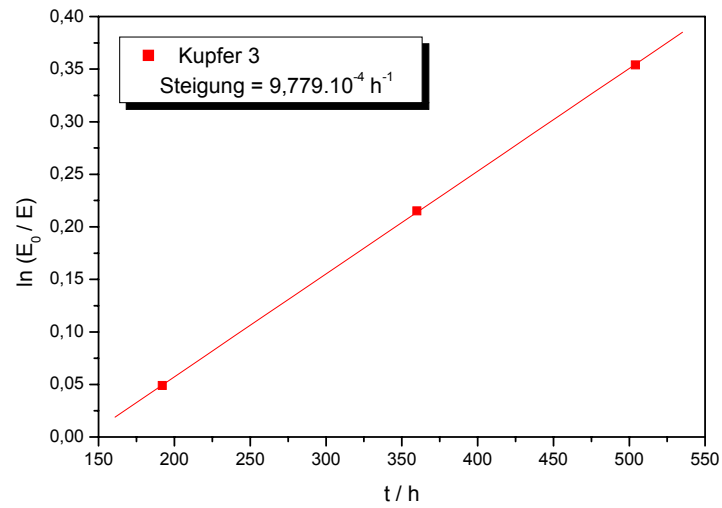


Abb. 105. Kinetik der Probe *Kupfer 3*

Aus den Messungen ist deutlich zu sehen, dass die Probe *Kupfer 3* im Laufe der Zeit viel stabiler ist als *Kupfer 1*.

## 15.2. Kupferlegierungen

Eine andere Möglichkeit, das Kupfer vor Oxidation zu schützen, besteht darin, Legierungen mit edleren Metallen herzustellen.

### 15.2.1. Kupfer-Gold

Kupfer und Gold lassen sich miteinander legieren, indem ihre entsprechenden Metallsalze gleichzeitig reduziert werden [SÁN, MIN].

Die Synthese wurde in Glycerin durchgeführt, weil die reinen Kupferkolloide in diesem Medium am stabilsten waren.

#### Chemikalien:

- $\text{Cu}(\text{OAc})_2$
- $\text{HAuCl}_4$
- Glycerin
- $\text{NaBH}_4$
- PVP

#### Durchführung:

Wegen der schlechten Löslichkeit von  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  und PVP in Glycerin muss der Lösungsvorgang bei erhöhten Temperaturen ( $50^\circ\text{C}$ ) stattfinden. Hierbei tritt das Problem auf, dass das Redoxpotential von Glycerin<sup>1</sup> ausreicht, um das Kupfersalz zu reduzieren. Bei Raumtemperatur läuft dieser Prozess sehr langsam ab, wird aber bei erhöhten Temperaturen beschleunigt.

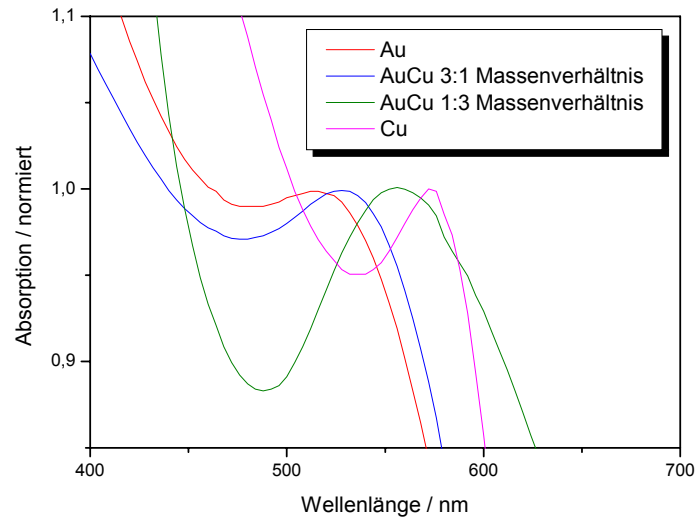
Es muss darauf geachtet werden, dass während des Auflösens die Salze nicht reduziert werden (erkennt man an der Farbe).

Anschließend wird eine frische  $\text{NaBH}_4$ -Lösung zugegeben und damit die beiden Salze gleichzeitig reduziert.

Es wurden zwei Legierungen im Verhältnis Kupfer-Gold 1:3 und 3:1 synthetisiert und mittels UV/Vis-Spektroskopie und TEM charakterisiert.

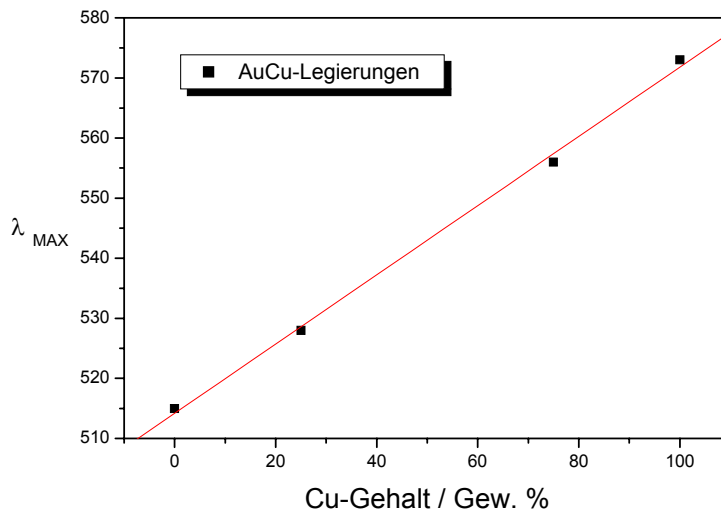
---

<sup>1</sup> Redoxpotential durch Cyclovoltammetrie gemessen  $E = -0,13 \text{ V}$



**Abb. 106.** Uv/Vis-Messungen von Kupfer-Gold-Legierungen in verschiedenen Verhältnissen

Der Peak für reines Nanogold in Glycerin befindet sich bei ca. 516 nm, der für reines Nanokupfer ist bei ca. 573 nm zu sehen und die Peaks für die Legierungen liegen dazwischen. Wo genau der Peak liegen muss, hängt von der Kupfer-Gold-Zusammensetzung ab.



**Abb. 107.** Peakposition im UV/Vis-Spektrum in Abhängigkeit von der Kupfer-Gold-Zusammensetzung

Für eine Kupfer-Gold-Legierung mit dem Verhältnis Au:Cu = 3:1 wurden auch TEM-Aufnahmen gemacht (Abbildung 108):

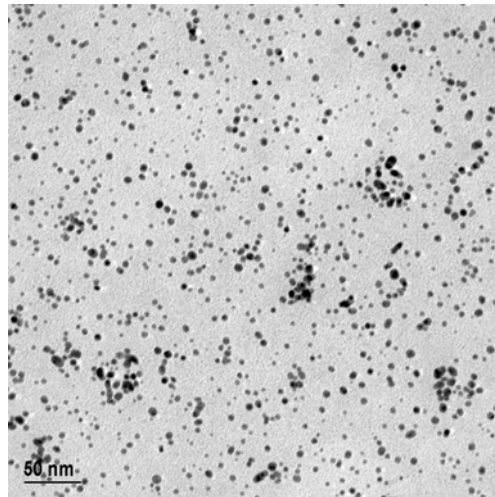


Abb. 108. TEM-Aufnahme einer Kupfer-Gold-Legierung  
im Verhältnis Au:Cu = 3:1

Die Legierungspartikel hatten einen mittleren Teilchendurchmesser von ca. 6 nm. Sie bleiben stabil im Laufe der Zeit, sowohl chemisch (keine Oxidation) als auch kolloidal (keine Agglomeration):

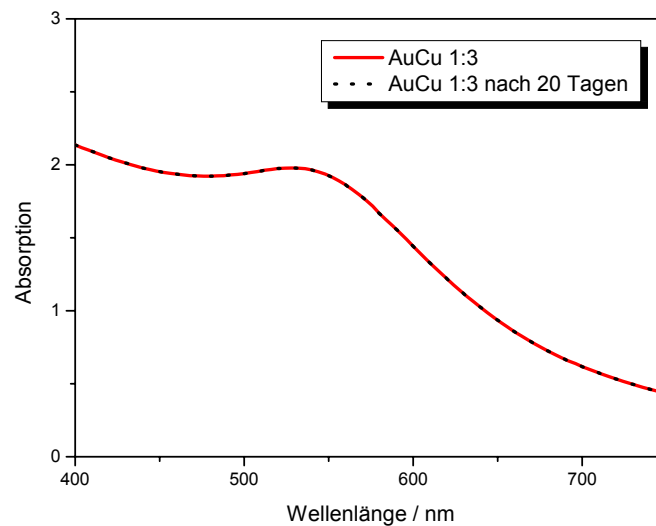


Abb. 109. UV/Vis-Spektrum einer Kupfer-Gold-Legierung  
mit 20 Tagen Abstand gemessen

Beide Kurven liegen übereinander, was darauf hinweist, dass die Probe über einen langen Zeitraum keine Änderungen vorweist.

## 16. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des AiF-geförderten Projekts „Bakterizide Polymere durch nanoskalige Zusätze“ sollte ein Produkt auf Polymerbasis entwickelt werden, das aufgrund eingebauter Nanoadditive bakterizide Eigenschaften besitzt.

Zur Präparation des Nanofüllstoffes bestehend aus Silber- und Silberlegierungen, die sich auf der Partikeloberfläche eines Trägers ( $\text{TiO}_2$ ) befinden, wurden hauptsächlich zwei Methoden angewandt: Fällungsmethoden und Imprägnierung mit anschließender Thermolyse.

Durch nasschemische Methoden (Fällung) wurden verschiedene Silber- und Silberlegierungskolloide in sowohl polaren als auch unpolaren Dispersionsmedien hergestellt. Die Auswahl der Lösungsmittel hing von der weiteren Applikation der Kolloide ab, daher auch der Einsatz unterschiedlicher Stabilisatoren. Zur Einarbeitung von Nanopartikeln in Polymere existieren vier verschiedene Varianten (Quellen, Auflösen, in-situ Polymerisation und Extrudieren). Bei allen kann von Nanopartikeln im kolloidalen Zustand ausgegangen werden. Da die ersten zwei im Industriemaßstab ein hohes Risikopotential aufweisen, beschränkten sich die Versuche auf Extrudieren und in-situ Polymerisation.

Für die in-situ Polymerisation wurden Silberkolloide in Diöle synthetisiert, die als Monomere (Bausteine) bei einer Polykondensation bzw. Polyaddition zur Herstellung von Polyestern bzw. Polyurethanen dienen. Die so hergestellten Polymere enthielten Silbernanopartikel, die im ganzen Polymervolumen homogen verteilt waren und somit eine gleichmäßige bakterizide Wirkung gewährleisteten.

Zum Extrudieren wurde Nanopulver benötigt, das aus wässrigen Silberkolloiden durch Trocknen gewonnen werden kann. Die nach dem Trocknen mit einem Sprühtrockner erhaltenen Nanopartikel wurden mittels TEM, XRD und UV/Vis-Spektroskopie untersucht.



Es wurde festgestellt, dass die so getrockneten Nanopartikel nicht agglomerieren und nach Redispergieren in Wasser über einen langen Zeitraum (mehr als sechs Monate) stabil bleiben. Die Kolloide wurden vor dem Trocknen und nach dem Trocknen (nach Redispergieren) miteinander verglichen. Es wurden keine signifikanten Änderungen in den UV/Vis-Spektren und den TEM-Aufnahmen gefunden.

Da die benötigte Silberkonzentration im Polymer sehr gering war, konnte das Silbernanopulver beim Extrudieren nicht richtig dosiert und homogen im ganzen Polymer verteilt werden. Außerdem könnten die Nanopartikel durch die Scherkräfte des Extruders agglomerieren. Aus diesen Gründen wurde ein Standardadditiv für Polymere als Träger verwendet, durch den eine bessere Dosierung des Silbers möglich war.

Zu den zuerst hergestellten Kolloiden (Partikelgröße: ca. 6 nm) wurde  $\text{TiO}_2$  mit einer Partikelgröße von 270 nm zugegeben und durch starkes Rühren dispergiert. Nach dem Trocknen der Dispersion im Labormaßstab wurden keine Agglomerate nachgewiesen. Im Kilogramm-Maßstab waren die Ergebnisse nicht reproduzierbar, was an dem Stabilisator (PVP) liegen könnte. PVP ist ein Polymer und könnte beim Trocknen im großen Maßstab die Nanopartikel vernetzen. Aus diesem Grund wurde ein anderer Stabilisator (kein Polymer) verwendet. Auch in diesem Fall waren die Ergebnisse nicht zufriedenstellend.

Daher wurden andere Methoden getestet. Es wurden Versuche mit Imprägnierung und anschließender Thermolyse in einem Hochtemperaturrohrföfen durchgeführt. Durch Trocknen einer Dispersion aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  und Wasser mit einem Sprühtrockner wurde ein feines Pulver aus  $\text{AgNO}_3$ -umhültem  $\text{TiO}_2$  erhalten. Das  $\text{AgNO}_3$  kann durch geeignete Methoden wie z.B. durch UV-Licht, Wärme oder Gas zu elementarem Silber reduziert werden. Die Kombination aus Wärme ( $300^\circ\text{C}$ ) und Formiergas (mit 90% Stickstoff und 10% Wasserstoff) hat sich als sehr gut erwiesen. Bei den anderen Methoden war die Reaktion sehr langsam, außerdem konnte nicht das ganze  $\text{AgNO}_3$  zu Ag umgesetzt werden (die Reaktion stand im Gleichgewicht). Bei der Reduktion entstanden Stickstoffoxide, die mittels eines Katalysators aufgefangen werden können. Daraus kann Salpetersäure als Nebenprodukt erhalten werden. Statt Silbernitrat kann auch Silberacetat eingesetzt werden. In diesem Fall entstehen  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf.

Eine weitere Optimierung der Reaktionsparameter wie Temperatur, Formiergasmenge und Dauer könnte die Kosten für die Produktion in einem Industriemaßstab senken.

Außer Silber besitzen auch andere Metalle wie Gold und Kupfer eine bakterizide Wirkung. Daher wurden auch Legierungen aus diesen Metallen hergestellt und im Polymer eingebaut. Silber und Gold sowie Kupfer und Gold ließen sich in jedem beliebigen Verhältnis legieren, wobei Silber-Kupfer-Legierungen sehr schwer herzustellen sind. Alle Proben wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie anhand der charakteristischen Plasmonenpeaks der Nanometalle untersucht. Bei Silber-Gold- und Kupfer-Gold-Legierungen war ein linearer Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Peakposition im UV/Vis-Spektrum zu sehen. Kupfer und Silber ließen sich nur bei hohen Temperaturen und im bestimmten Ag-Cu-Verhältnis legieren. Dazu sind weitere Versuche erforderlich. Durch den Einsatz von Legierungen könnte nicht nur die bakterizide Wirkung beeinflusst werden (Ergebnisse liegen noch nicht vor), sondern auch die Farbe des Produkts, da die verschiedenen Nanometalle bzw. Legierungen unterschiedliche Farben aufweisen.

Durch Variation der Zusammensetzung des Pulvers wurden beim Extrudieren Polymere (PE, PP) mit verschiedenen Silberkonzentrationen hergestellt, so dass eine maximale Bakterizidwirkung bei einem minimalen Silberanteil erzielt werden kann. Das Testverfahren für die bakteriziden Messungen war ASTM E 2180-01 (Standard Test Method for Determining the Activity of Incorporated Antimicrobial Agent(s) in Polymeric or Hydrophobic Materials) der American Society for Testing and Materials International (West Conshohocken, PA; USA). Hierbei wurde die bakterizide Wirkung der Polymere an folgenden Mikroorganismen getestet: *Bacillus megaterium*, *Candida lypolytica*, *Corynebacterium glutamicum*, *Escherichia coli*, *Klebsiella planticola*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Staphylococcus carnosus*. Als minimale Konzentration, bei der die Sterberate immer noch 100 % war, wurde eine Konzentration von 0,02 Gew. % Silber im gesamten Polymer gefunden.

Außerhalb des Projekts wurden auch verschiedene Schwefelverbindungen zur Stabilisierung von Silber- und Goldkolloiden getestet: Mercaptopropionsäure (MPS),

Mercaptoundecansäure (MUA), Mercaptobornsteinsäure (MBS), Mercaptopropansulfonsäure (MPSS), Mercaptoethylamin (MEA) und 1-Undecanthiol (UDT). Zuerst wurden citratstabilisierte Silber- und Goldkolloide synthetisiert. Anschließend wurde das Citrat durch Mercaptoverbindungen ersetzt.

Stabile Kolloide konnten mit MUA, MBS, MPSS in Wasser bzw. Wasser-Ethanol-Mischung im Falle von MUA erzielt werden. Bei UDT wurde anstelle eines citratstabilisierten Metallkolloids ein PVP-stabilisiertes Kolloid substituiert und in Toluol als Dispersionsmedium überführt.

Durch die Änderung des Plasmonenpeaks im UV/Vis-Spektrum konnte nachgewiesen werden, dass die Substitution stattgefunden hat.

Die MUA- und UDT-stabilisierten Silber- und Goldkolloide wurden anschließend mit einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert und mit den Ausgangskolloiden verglichen. Es wurde festgestellt, dass bei den modifizierten Kolloiden eine ca. 10-fach höhere Aufkonzentrierung möglich war als bei den Ausgangskolloiden, was auf eine bessere Stabilisierung der Teilchen hinweist.

Durch Variation der zugegebenen Mengen an Schwefelverbindungen können vielleicht noch höhere Kolloidkonzentrationen bzw. kleinere Teilchenabstände der Nanopartikel erreicht werden. Die optischen Eigenschaften der konzentrierten Kolloide wurden aufgrund der Messgrenze des verwendeten Spektrometers noch nicht untersucht.

Silbernanopartikel mit einer anderen Geometrie (Prismen) wurden ebenfalls synthetisiert, mit denselben Schwefelverbindungen modifiziert und anschließend mit den kugelförmigen Teilchen derselben Größe verglichen. Nur bei den UDT-stabilisierten Nanoprismen in Toluol wurde nahezu die gleiche Stabilität nachgewiesen, bei allen anderen Proben zeigten die kugelförmigen Teilchen eine höhere Stabilität.

Weitere Versuche zur Verbesserung der Monodispersität der Silbernanoprismen sowie deren Stabilität sind erforderlich. Experimente zur Herstellung von Legierungsnanoprismen aus Silber-Kupfer und Kupfer-Gold können noch durchgeführt werden. Die Stabilität von Nanowürfeln kann auch untersucht werden.

Kupferkolloide in verschiedenen Dispersionsmedien wurden ebenfalls synthetisiert und durch TEM und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Schwierigkeit hierbei lag

darin, dass Nanokupfer extrem oxidationsempfindlich ist. Normalerweise werden die der Luft ausgesetzten Kupferkolloide innerhalb von Minuten komplett oxidiert. Es wurden Kupferkolloide in Glyzerin mit einer höheren Stabilität hergestellt. Die Sauerstofflöslichkeit in Glyzerin ist sehr gering und so können die Kupfernanoteilchen über einen längeren Zeitraum (Monate) geschützt werden.

Kupferkolloide in Silikonöl könnten sich auch als sehr stabil gegen Oxidation erweisen. Die ersten Vorversuche waren sehr versprechend.

# Anhang 1

## In-Situ Polymerisation

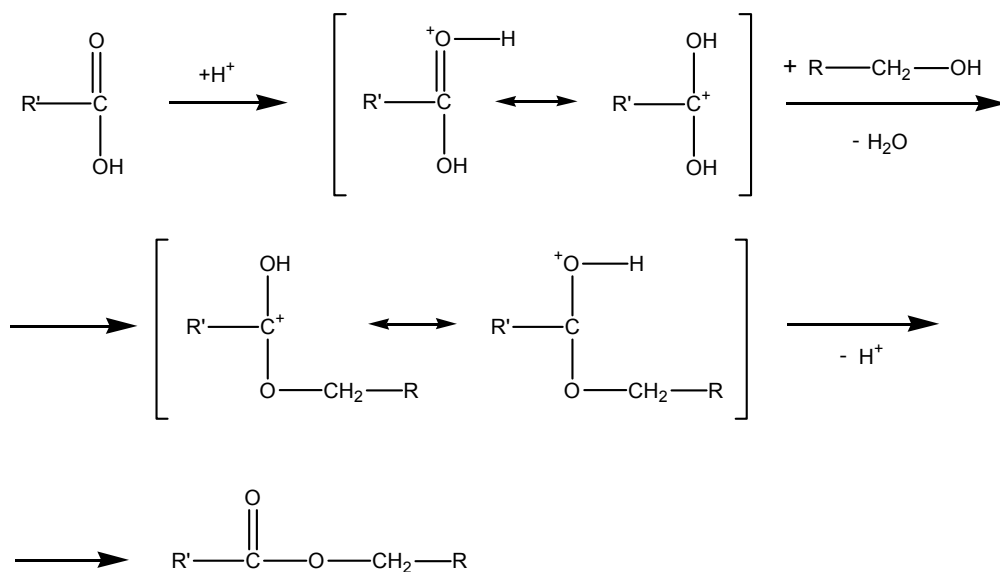
### Polykondensation

Durch Polykondensation können verschiedene Polyester und auch Polyesterharze hergestellt werden. Je nach Edukten können nieder- oder hochmolekulare Polymere synthetisiert werden.

Die Probe *Silber 6* (Silberkolloid in Ethylenglykol) wurde zur Herstellung von Polyester mit verschiedenen Dicarbonsäuren verwendet. Die Synthese wurde sowohl mit gesättigten als auch mit ungesättigten (\*) Säuren durchgeführt:

- Malonsäure
- Adipinsäure
- Maleinsäure\*

Die Reaktion verläuft nach dem folgenden Mechanismus:



Als Katalysator, der die Dicarbonsäure aktiviert, wird konzentrierte Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) angewandt. Ohne Katalysator kann die Synthese auch durchgeführt werden, die Reaktion ist aber sehr langsam und steht im Gleichgewicht. Um das zu vermeiden, muss man das Nebenprodukt (Wasser) aus der Reaktionsmischung entfernen, so dass die Edukte vollständig zu Polyester umgesetzt werden können.

In diesem Fall ist die Schwefelsäure unerwünscht, weil sie mit dem Silber reagiert und den Lactam-Ring des Stabilisators (PVP) hydrolysieren könnte. Bei allen Proben wurde die Veresterung bei  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt, so dass das entstandene Wasser durch Verdampfen entfernt werden kann.

### Durchführung:

Die Polykondensation wurde bei allen Dicarbonsäuren ähnlich durchgeführt:

Die Dicarbonsäure und das Silberkolloid in Ethylenglykol (*Silber 6*) wurden im molaren Verhältnis 1:1 gemischt. Die Reaktion wurde ca. 24 Stunden bei  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt, bis kein Wasser mehr entsteht.

Aus dem so synthetisierten Polymer wurden mit einer Heißpresse runde Folien mit einem Durchmesser von 3 cm und einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  hergestellt, die später auf ihre antibakterielle Wirkung geprüft wurden.

Der Polyester mit Malonsäure war bei RT nicht fest sondern dickflüssig. Das Molekulargewicht war zu gering. Daher wurde eine andere Dicarbonsäure (Adipinsäure) mit einem höheren Molekulargewicht verwendet.

In diesem Fall war das Polymer bei RT fest. Bei ca.  $40^\circ\text{C}$  begann es zu schmelzen. Trotzdem konnten Folien aus diesem Polyester gepresst werden.

Es wurden auch Versuche mit ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure durchgeführt. Die Polyester sind dickflüssig. Sie haben aber den Vorteil, dass sie entlang der ganzen Polymerkette Doppelbindungen besitzen. Diese werden anschließend mit einem Starter aktiviert. Die nachfolgende radikalische Polymerisation mit Styrol vernetzt die Polymerketten zu einem harten Duroplast, das

sich nicht mehr verformen lässt. Die Synthese wurde für zwei Stunden bei 120°C durchgeführt.

Alle Polymere waren aufgrund der im Polymer eingeschlossen Nanosilberpartikel gelb. Mit bloßem Auge und anschließend mit einem Lichtmikroskop konnte man an der Farbe eine homogene Verteilung der Silberpartikel feststellen.

Die totale Silberkonzentration im Polymer lässt sich durch die Silberkonzentration im Silberkolloid steuern, so dass eine optimale bakterizide Wirkung erreicht werden kann:

<b>Probe</b>	<b>Gew. % Ag im Polymer</b>
Polyester aus: Adipinsäure + Ethylenglykol + Ag <sub>0</sub>	0
Polyester aus: Adipinsäure + Ethylenglykol + Ag <sub>20</sub>	0,01965
Polyester aus: Adipinsäure + Ethylenglykol + Ag <sub>40</sub>	0,03931
Polyester-Harze aus: Maleinsäure + Ethylenglykol + Styrol + Ag <sub>0</sub>	0
Polyester-Harze aus: Maleinsäure + Ethylenglykol + Styrol + Ag <sub>20</sub>	0,0159 – 0,0232
Polyester-Harze aus: Maleinsäure + Ethylenglykol + Styrol + Ag <sub>40</sub>	0,0318 – 0,0464

Tabelle 8. Polyester mit verschiedenen Silberkonzentrationen

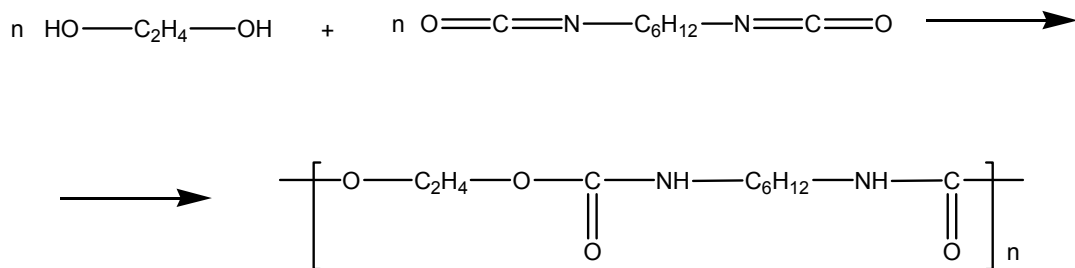
Wegen der bakteriziden Tests wurden immer Vergleichsproben ohne Silber hergestellt.

Bei den letzten beiden Proben (Polyester-Harze) gibt es Schwankungen der totalen Silberkonzentration, die mit Verlusten an Styrol durch Verdampfen zu erklären sind.

## Polyaddition

Durch Polyaddition wurden silberhaltige Polyurethane synthetisiert. Für diese Reaktion werden höherwertige Alkohole und Isocyanate benötigt.

0,25 mol silberhaltiges Ethylenglykol (*Silber 6*) wurden stufenweise innerhalb einer Stunde hoch auf 198°C (Siedepunkt) erhitzt. In dieser Zeit wurde noch die entsprechende Menge (0,25 mol) an Hexamethyldiisocyanat stufenweise zugetropft.



Sobald das ganze Hexamethyldiisocyanat zugetropft ist, sinkt die Innentemperatur etwas ab. Man lässt noch ca. 15 min weiterreagieren und gießt die Polyurethanschmelze in ein Becherglas oder eine Porzellanschale, wo sie zu einem harten Block erstarrt.

Auch hier kann man die Silberkonzentration einstellen, indem das Silberkolloid in Ethylenglykol etwas konzentrierter oder aber auch verdünnter hergestellt wird.

Statt Ethylenglykol kann auch 1,4-Butandiol angesetzt werden. In diesem Fall wird das Molekulargewicht größer.



## Anhang 2

Alle hier im Anhang 2 präsentierten Ergebnisse zur Charakterisierung der nanofüllstoffhaltenden Polymere sind Arbeiten der Forschungsstelle I (S. Khare und Dr. M. Moneke).

### Disperierung der Ag-TiO<sub>2</sub>-Partikel in der Polymermatrix

#### Durchlichtmikroskopie

Für die Charakterisierung der Morphologie der Agglomerate, die in der Probe im Mikrometerbereich vorliegen, wurde die Durchlichtmikroskopie herangezogen. Abbildung 110 zeigt eine Durchlichtaufnahme einer Probe mit 20 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub>. Dieses Material wurde in einem DSM-Mikroextruder bei einer Verarbeitungstemperatur von 160 °C und einer Verweilzeit von 120 s hergestellt. Die während des Prozesses gebildeten Agglomerate haben eine Größe bis zu 86 µm. Das bedeutet: der Mikroextruder konnte nicht ausreichend große Scherkräfte erzeugen, um eine gute Dispergierung des Nanofüllstoffes in der Polymermatrix zu erreichen. Wegen der Staubbildung und Haftung bereitete die Dosierung des Nanofüllstoffes bei der Durchführung der Versuche weitere Schwierigkeiten. Da die Schnecke des Extruders ein festgelegtes Design hat, konnte keine Variation zur Schneckenoptimierung vorgenommen werden.

Da es nicht möglich war, die Agglomeratbildung zu vermeiden, wurden die Versuche zur Compoundierung mit dem Mikroextruder nicht mehr weitergeführt.

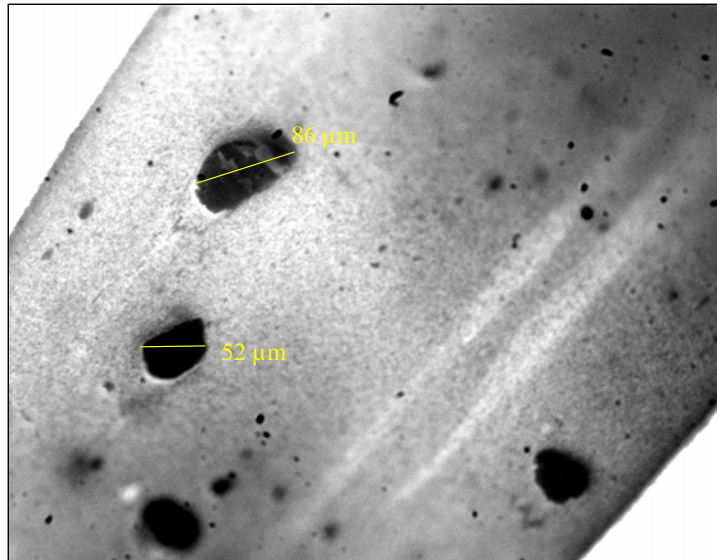


Abb. 110 Durchlichtaufnahme eines mit dem Mikroextruder hergestellten Compounds mit 20 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub>

### Röntgen- $\mu$ -Computertomographie

Für die schnelle, prozessbegleitende Untersuchung der Morphologie der mit einem Doppelschneckenextruder PTW16/25D hergestellten Compounds wurde die Methode der Röntgen-Mikro-Computertomographie verwendet.

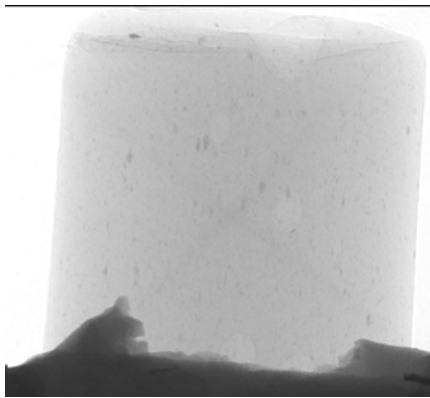
Die Abbildungen 111 (a), (c) und (e) zeigen die Durchlichtaufnahmen der PE-Komposite. Die schwarzen Punkte in den Abbildungen sind Agglomerate. Aus (a) wird ersichtlich, dass der Nanofüllstoff Ag-TiO<sub>2</sub> während des Compoundierens auch bei Zugabemengen von 0,5 Gew.% agglomeriert. Der Querschnitt in (b) zeigt die statistische Verteilung der Agglomerate im Granulat Korn in einer Ebene senkrecht zur Extrusionsrichtung.

Der Einfluss von Ag-Nanopartikeln auf den Compoundierprozess wird deutlich, wenn die Füllstoffverteilung von TiO<sub>2</sub> mit und ohne Ag-Nanopartikel verglichen wird. Die Durchlichtaufnahmen der Probe mit 0,5 Gew.% TiO<sub>2</sub> (c) und der Querschnitt der selben Probe (d) zeigen, dass sich während des Compoundierens keine Agglomerate mit Durchmessern größer als ca. 1,5  $\mu$ m gebildet haben. Diese Probe wurde bei gleichen Prozessparametern wie Probe 6 mit Ag-Nanopartikel hergestellt. Offenbar erhöht eine Dekorierung von TiO<sub>2</sub> mit Ag-Nanopartikeln die Tendenz zur Agglomeration auch bei kleinen Ag-Anteilen von 0,005 Gew.% sehr stark. Dies ist vermutlich auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen. Die Proben mit 15 Gew.% Ag-

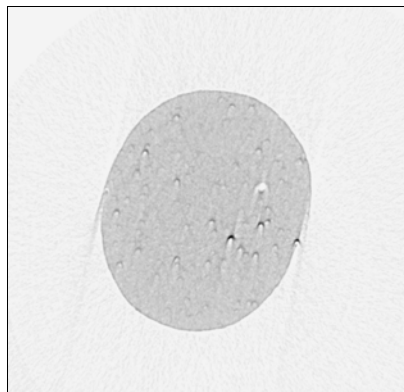
TiO<sub>2</sub> (e) und (f) unterscheiden sich von den Proben in (a) bis (d) beim Herstellungsprozess in der Schneckenkonfiguration und in der Art der Dosierung.

Eine Schneckenkonfiguration mit einer weichen Aufschmelzzone und einer starken Dispergierzone wurde für die Herstellung der Proben mit 15 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub> (Proben 13 und 14) ausgewählt. Die Dispergierung in der Probe 14 ist wesentlich besser als in der Probe 13 (e) und (f).

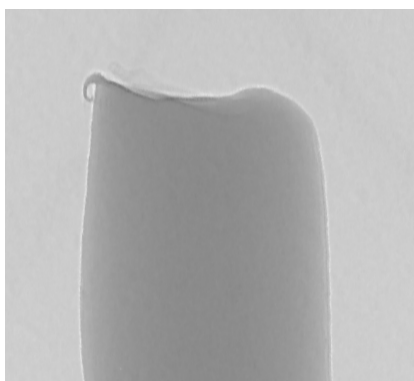
Bei der Probe 14 wurde für die Dosierung das gemahlene LDPE mit dem Füllstoff Ag-TiO<sub>2</sub> vermischt. Die Verteilung des AgTiO<sub>2</sub> in der Vormischung war mit dem bloßen Auge erkennbar besser als die von Probe 13. Wenn die Nanofüllstoffpartikel als Pulver mit dem Granulat in die Einzugszone dosiert werden, kann dies schon beim Zudosieren zu einer Verklumpung und zur Agglomeratbildung führen (e).



(a) Probe 6: PE + 0,5 Gew. % Ag-TiO<sub>2</sub>



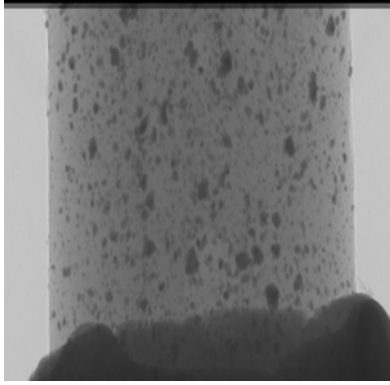
(b) Querschnitt des Granulatkorns aus a)



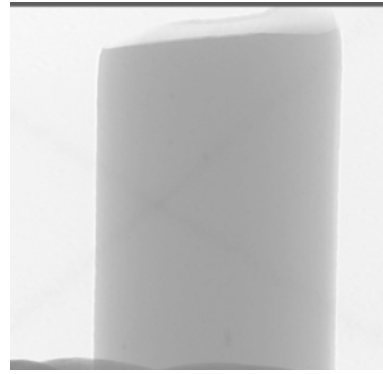
(c) LDPE + 0,5 Gew.% TiO<sub>2</sub>



(d) Querschnitt des Granulatkorns aus c)



(e) Probe 13: PE + 15 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub>  
mit Granulat-Füllstoff-Vormischung



(f) Probe 14: PE + 15 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub>  
mit Pulver-Füllstoff-Vormischung

Abb. 111. Röntgen- $\mu$ -Computertomographische Aufnahmen für Proben, die unter verschiedenen Prozessbedingungen verarbeitet wurden.

## TEM

Um die Dispergierung des Nanofüllstoffes Ag-TiO<sub>2</sub> in der Polymermatrix auf der Nanometerskala zu analysieren, wurde die TEM-Methode herangezogen. Die Abbildungen 112 (a) bis (c) zeigen beispielhaft die Morphologie der Proben mit einem Nanofüllstoffgehalt von 0,5 Gew.%. Die Verteilung der Ag-TiO<sub>2</sub>-Partikel in Abbildung 112 (a) ist im Wesentlichen homogen. Die Abbildung 112 (b) zeigt ein während des Compoundierens gebildetes Agglomerat. Durch die Scherwirkung im Extruder wurden zum Teil die Ag-Nanopartikel von der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche abgetrennt und liegen als einzelne Partikel in der Polymermatrix vor, wie in (c) zu sehen ist. Bei einer solchen Morphologie des Materials kann eine sehr kleine Menge an Ag für die gewünschte antimikrobielle Wirkung ausreichen, da durch die homogene Verteilung der Ag-Nanopartikel eine sehr große spezifische Oberfläche für die Freisetzung von Ag-Ionen geschaffen wird. Außerdem sollte eine Abtrennung der Ag-Partikel von den TiO<sub>2</sub>-Partikeln zu einer homogenen Verteilung der Ag-Partikel in der Matrix und damit zu einer gleichmäßigen Diffusion der Ag-Ionen zur Oberfläche und zu einer homogenen Konzentration von Ag-Ionen an der Oberfläche führen.

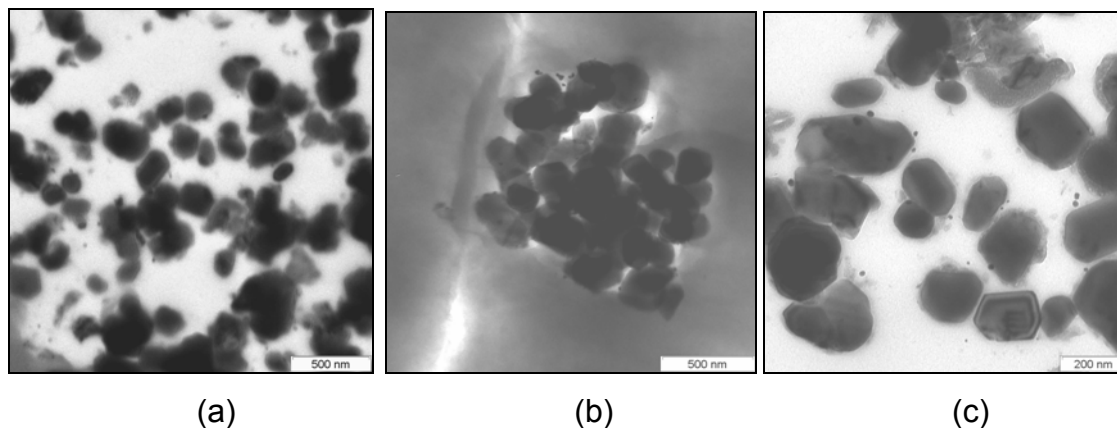


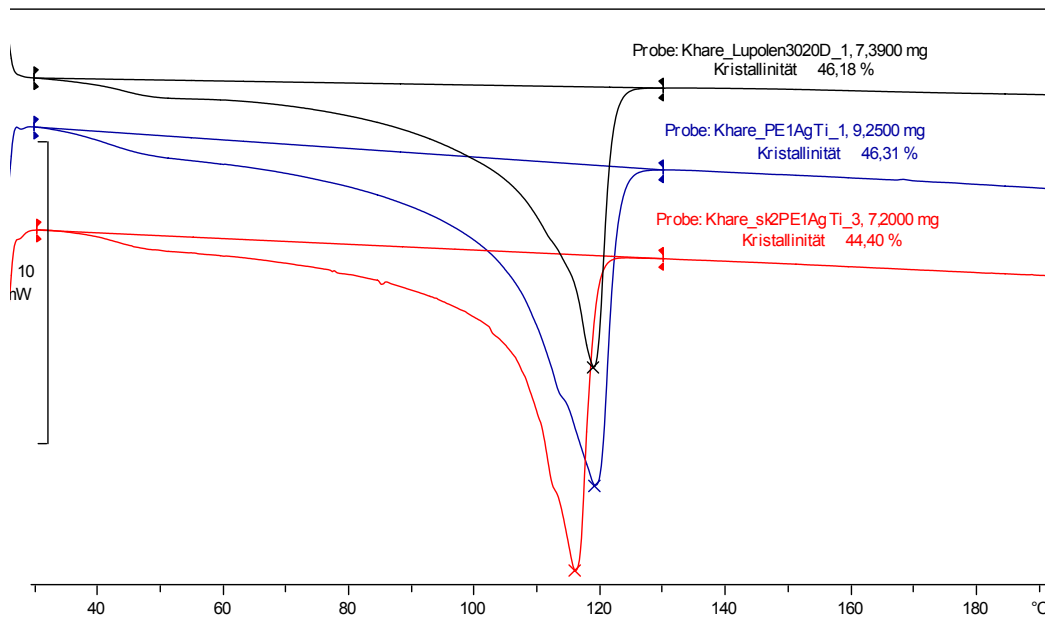
Abb. 112. TEM-Aufnahmen der Probe mit 0,5 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub>

### **Kristallinität in Abhängigkeit von Füllstoffanteil und Schneckenkonfiguration**

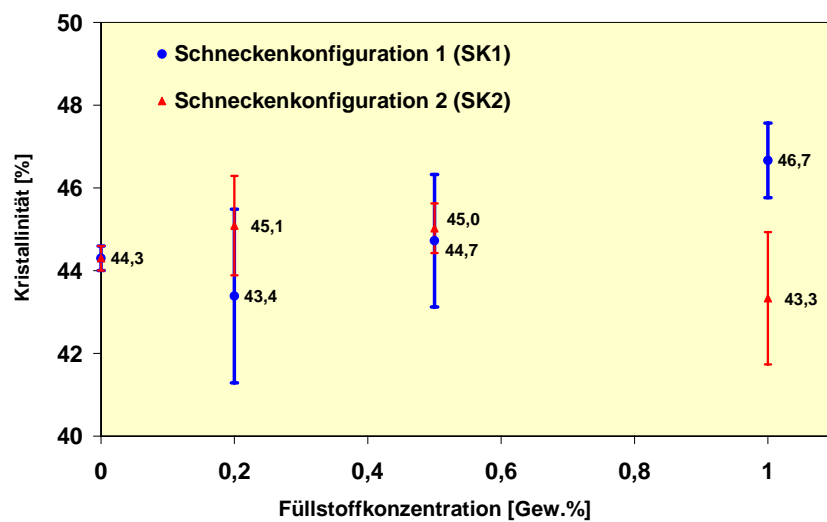
Die Kristallinität des Materials hat einen Einfluss auf die Ag-Ionenwanderung durch das Polymer, da die Ionenwanderung vorwiegend durch den amorphen Anteil des Polymers erfolgt [VIE]. Die Zugabe von Nanofüllstoff kann die Kristallinität des Materials beeinflussen. Um dies näher zu betrachten, wurden Proben mit verschiedenen Nanofüllstoffkonzentrationen mittels DSC untersucht. Die Abbildung 114 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der Messungen an nicht gefülltem PE und an Compounds mit 1 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub>, jeweils für die Schneckenkonfiguration SK1 und SK2. Die Kristallinität der Probe wurde durch die Bestimmung der Schmelzenthalpie berechnet. Die Schmelzenthalpie für 100% kristallines LDPE wurde zu 290 J/g angenommen. In Abbildung 113 sind aus drei Messungen gemittelte Kristallinitätsgrade der Proben 5 bis 10 über der Ag-TiO<sub>2</sub>-Konzentration aufgetragen. Für Füllstoffkonzentrationen bis 0,5 Gew.% sind die Kristallinitätsgrade im Rahmen der Messabweichung gleich. Bei einem Anteil von 1 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub> ist für die mit Schneckenkonfiguration SK1 verarbeitete Proben der Kristallinitätsgrad um ca. 3% leicht aber signifikant höher als im ungefüllten Material, während er für die mit Schneckenkonfiguration SK2 verarbeiteten Proben um ca. 3% geringer ist, als für das ungefüllte PE.

Vermutlich haben unterschiedliche Scherwirkungen in Schneckenkonfigurationen SK1 und SK2 eine unterschiedliche Dispergierungsqualität des Materials und damit unterschiedliche Agglomeratgrößen in dem Material verursacht. Wenn die Schneckenkonfiguration SK2 eine niedrigere Dispergierungsqualität im Material mit

1 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub> erzeugt, könnte dies zu einer niedrigeren Sphärolithdicke und damit zu einer niedrigeren Kristallinität führen. Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen zeigen ähnliche Tendenzen bei Materialien mit 1 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub>. Die Ursache für dieses Kristallisationsverhalten des Materials ist allerdings noch unbekannt.



**Abb. 113.** Wärmestrom beim Aufheizen von reinem PE und PE mit 1 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub> für die Schneckenkonfiguration SK1 und Schneckenkonfiguration SK2



**Abb. 114.** Einfluss von Füllstoffkonzentration und Schneckenkonfiguration auf die Kristallinität des Materials

## Viskosität in Abhängigkeit von Füllstoffanteil und Schneckenkonfiguration

Die Abbildung 115 zeigt das rheologische Verhalten der Materialien bei jeweils 180°C und 190°C. Diese Temperaturen sind als Verarbeitungstemperaturen für LDPE im Extruder vom Hersteller empfohlen. Bei beiden Temperaturen sind keine signifikanten Unterschiede in den Viskositäten der Materialien mit verschiedenen Füllstoffgehalten festzustellen. Sowohl bei niedrigen Scherraten von  $100 \text{ s}^{-1}$  als auch bei hohen Scherraten von  $10000 \text{ s}^{-1}$  sind die Scherviskositäten der Materialien nahezu identisch. Die Scherviskositäten bei 190°C sind leicht niedriger als die bei 180°C, wie es zu erwarten ist, da mit steigender Temperatur die Viskosität der Kunststoffe generell abnimmt. Unterschiedliche Dispergiergrade führen offenbar nicht zu signifikant unterschiedlichen Viskositäten.

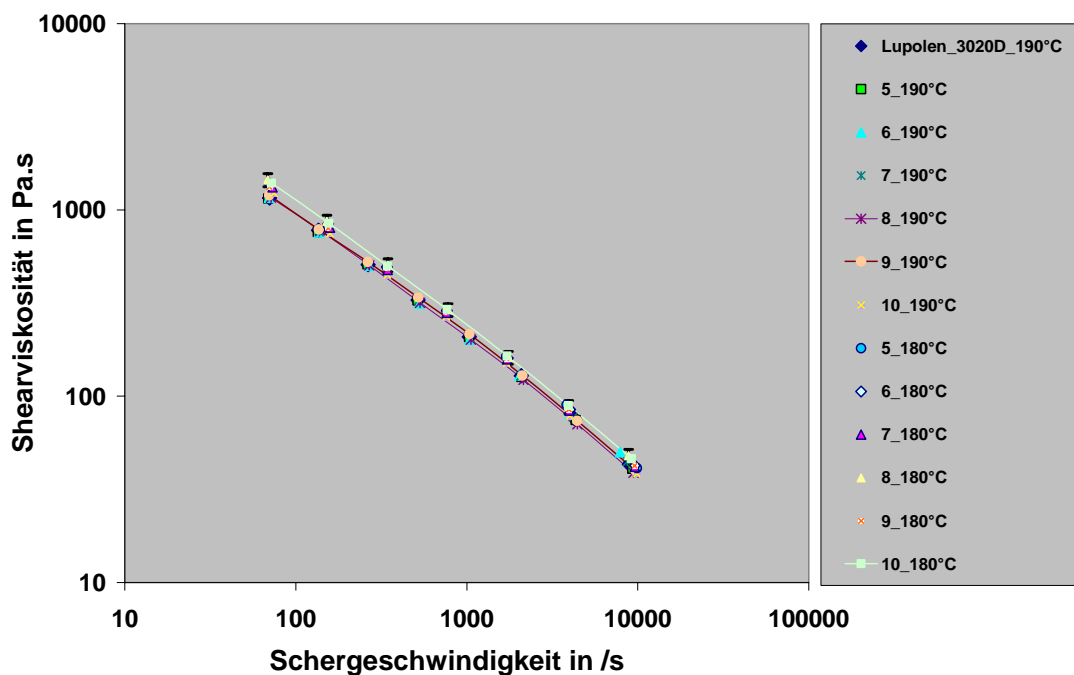


Abb. 115. Viskosität der hergestellten Compounds mit verschiedenen Ag-TiO<sub>2</sub>-Füllstoffkonzentrationen

## Mechanische Eigenschaften

### E-Modul

Um den Einfluss der Füllstoffkonzentration und der Schneckenkonfiguration auf die mechanischen Eigenschaften zu analysieren, wurden Zugprüfungen an den Schulterstäben nach DIN EN ISO 527 durchgeführt. In Abbildung 116 ist die Steifigkeit über der Füllstoffkonzentration für zwei Schneckenkonfigurationen dargestellt. Die Punkte sind jeweils ein Durchschnittswert von sechs Messungen. Es ist eine Steigerung in der Steifigkeit der gefüllten Materialien um ca. 5% zu sehen im Vergleich zu dem nicht gefüllten Kunststoff für alle Schneckenkonfigurationen. Bei den mit Schneckenkonfiguration SK1 und SK2 verarbeiteten Compounds steigt der Zug-E-Modul mit steigendem Füllstoffgehalt. Die Messwerte sind im Rahmen der Messabweichung gleich. Der Unterschied zwischen den Steifigkeitswerten der Proben mit der Füllstoffkonzentration von 1 Gew.% liegt vermutlich darin, dass bei der Dosierung der Füllstoff nicht ausreichend an dem Granulat haftete und schon in der Einzugszone agglomeriert ist. Wenn, wie zu erwarten, die Schneckenkonfiguration SK1 größere Scherkräfte erzeugt als die Schneckenkonfiguration SK2, könnte dies die Dispergierqualität des Materials bzw. die Homogenität des Materials beeinflussen.

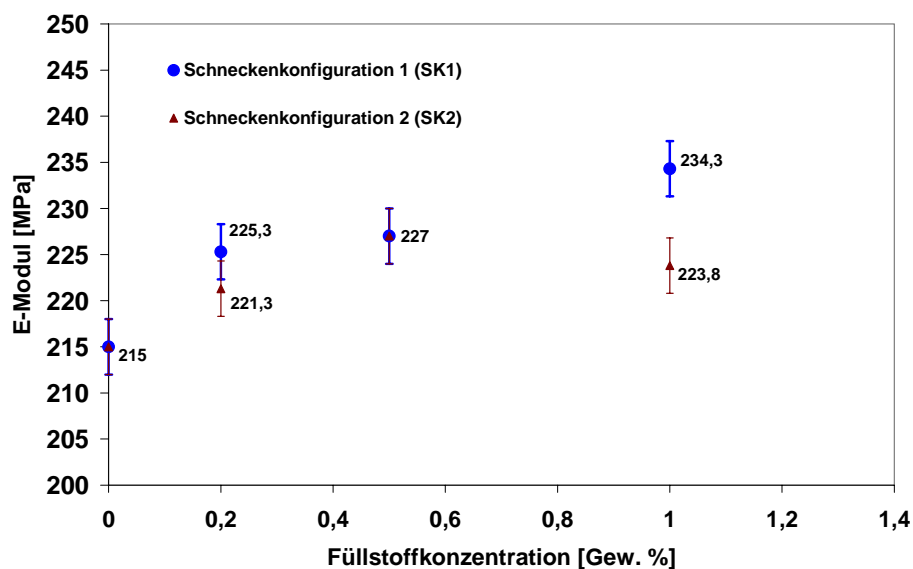


Abb. 116. Zug-E-Modul in Abhängigkeit von den Schneckenkonfigurationen SK1 und SK2 und Füllstoffkonzentration



Um eine homogene Vormischung für eine Dosierung beim Compoundieren zu erreichen, wurde PE-Granulat gemahlen. Um den Einfluss des Mahlens auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde PE jeweils als Granulat und als Pulver extrudiert und zu Zugstäben spritzgegossen. Abbildung 117 zeigt den Vergleich des Zug-E-Moduls zwischen dem gemahlenden und nicht gemahlenden PE. Die Werte der Zug-E-Module sind innerhalb der Abweichung gleich. Dies bedeutet, dass die mechanischen Eigenschaften des PE durch das Mahlen nicht beeinflusst werden.

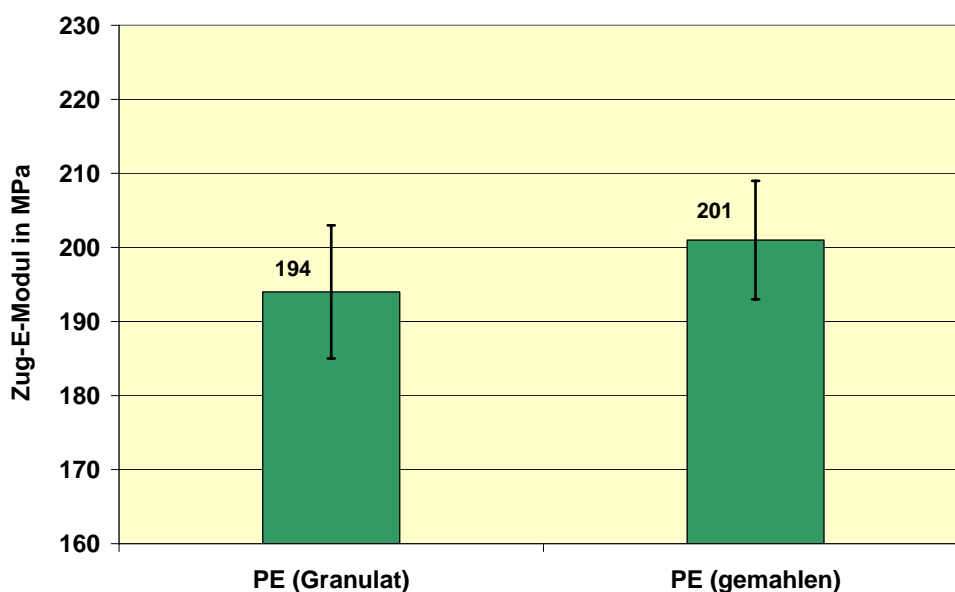


Abb. 117. Zug-E-Modulvergleich mit den LDPE-Proben unter verschiedenen Verarbeitungsbedingungen

## Bruchdehnung

Die Bruchdehnungen der Materialien mit Füllstoffkonzentration von 0,2 bis 1 Gew.% zeigen keine signifikanten Unterschiede (s. Abbildung 118). Sowohl für alle Füllstoffkonzentrationen als auch für beide Schneckenkonfigurationen SK1 und SK2 sind die Bruchdehnungswerte im Rahmen des Toleranzbereiches gleich.

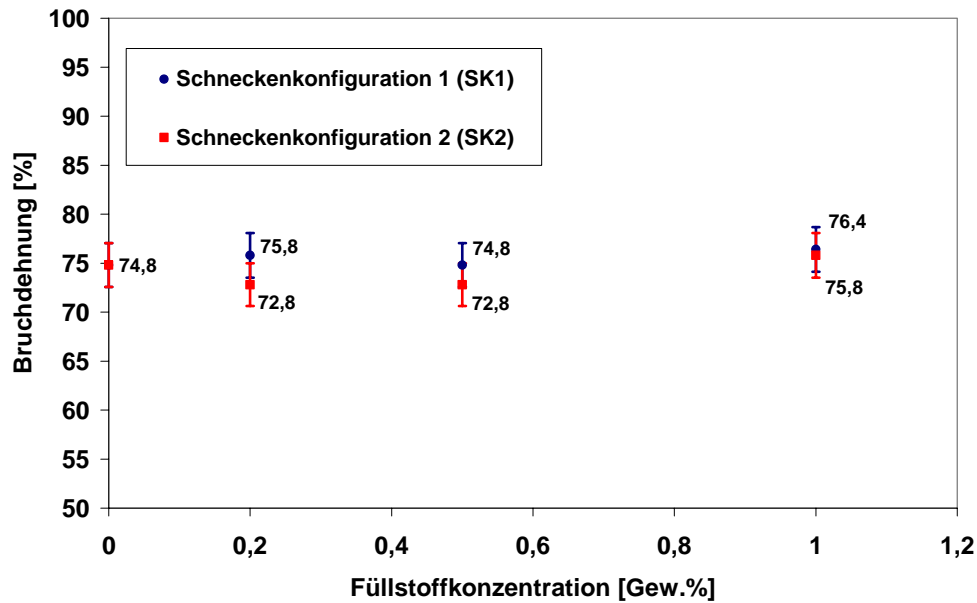


Abb. 118. Bruchdehnungsvergleich mit den LDPE-Proben in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration und Schneckenkonfiguration

## Diffusionsmessungen

### Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Wie bereits erwähnt, spielt die Wanderung der Ag-Ionen durch die Polymermatrix für die langfristigen antimikrobiellen Eigenschaften des Materials eine wichtige Rolle. Die Untersuchung der Ag-Ionen-Migration durch das Polymer kann mittels Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie erfolgen. Hierfür wurden 2-Komponentenzugstäbe (Abbildung 119) verwendet. Es wurde ein Werkzeug mit Schieber verwendet, wobei zuerst die Seitenteile des Zugstabes aus nicht gefülltem LDPE und nach Entfernen des Schiebers der Mittelteil aus dem mit Ag-TiO<sub>2</sub> gefüllten LDPE spritzgegossen wurden. Hierdurch konnte eine wohl definierte Kontaktfläche bei gleichzeitig spaltfreier Verbindung der Materialien erzeugt werden. Die Abmessung des Stabes im Prüfbereich beträgt 145 mm × 10 mm × 4 mm, die Länge des Mittelteils 29 mm.

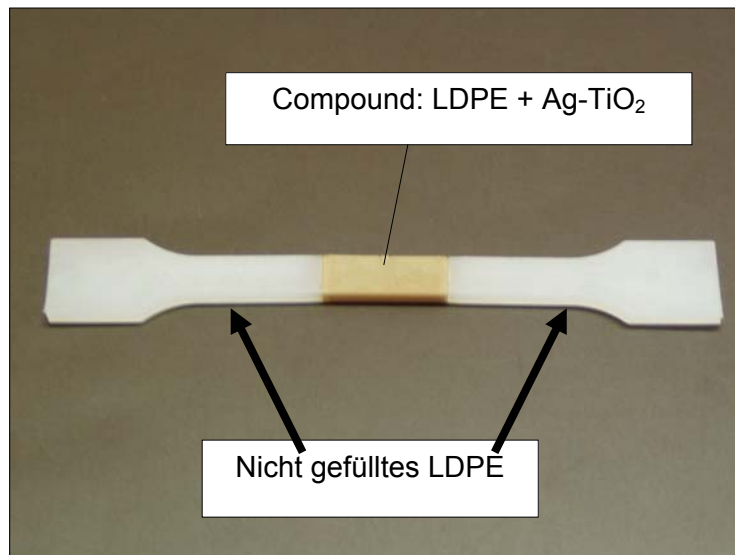


Abb. 119. 2-K Zugprüfstab für die Untersuchung der Ag-Ionenwanderung

Ein charakteristischer Peak für Ag wurde bei 2,98 keV beobachtet (Abbildung 120), was bedeutet, dass in allen untersuchten Proben Silber nachgewiesen werden kann.

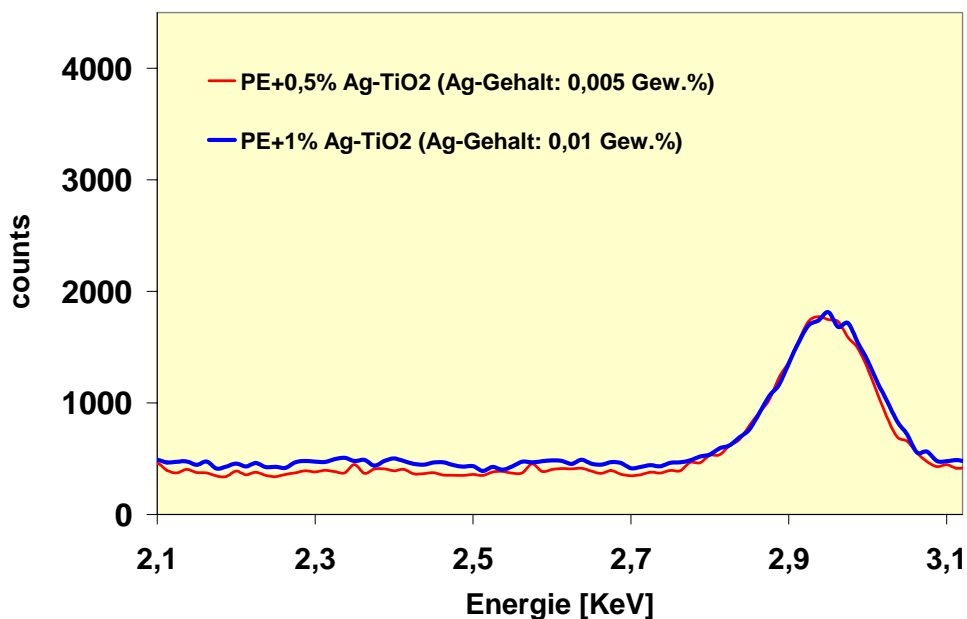


Abb. 120. Röntgen-Fluoreszenz-Spektrum für die Untersuchung der Diffusion der Ag-Ionen durch das LDPE

Zwischen den Proben mit 0,5 Gew.% Ag-TiO<sub>2</sub> und mit 1 Gew.% ist kein signifikanter Unterschied in der Intensität der Peaks festzustellen. Bei sehr niedrigen

Konzentrationen des Füllstoffes (0,5 Gew.% und 1 Gew.%) hat der Füllstoffgehalt offenbar keinen wesentlichen Einfluss auf die Ag-Ionendiffusion. Der Einfluss der Homogenität der Probe, der Dichte der Probe, der Partikelgröße und der Messzeit auf die gemessene Intensität wurde bei diesen ersten Untersuchungen nicht quantifiziert. Es kann festgehalten werden, dass Silberionen bei einer Auslagerung bei 80 °C für 10 Tage in den nicht additivierten Teil des Zugstabs diffundieren konnten und klar nachweisbar waren. Daher erscheint es zulässig, bei längeren Zeiten (Monate bis Jahre) und niedrigeren Temperaturen (Raumtemperatur) zu schließen und festzuhalten, dass die Langzeitwirkung vermutlich gegeben ist.

# Anhang 3

## Untersuchung antimikrobieller Eigenschaften

Alle Messungen zur bakteriziden Wirksamkeit der Proben wurden von der Forschungsstelle III (Dr. M. Bureik und Mitarbeiter) durchgeführt.

Bekanntlich gibt es für die Testung von anti-infektiven Materialien eine ganze Reihe von unterschiedlichen Verfahren. Zu Beginn des Projektes wurden in der Forschungsstelle III daher verschiedene Testmethoden versuchsweise durchgeführt, um die für die geometrischen Eigenschaften der von der Forschungsstelle I gelieferten Proben das sinnvollste Verfahren zu ermitteln. Hierbei wurde im Projektverlauf nach Rücksprache mit den Partnern entschieden, Plättchen der Größe 3 \* 3 cm für die Testung einzusetzen. Diese Plättchen wurden jeweils nur einmal für die Testung eingesetzt, da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass es im Zuge der Testdurchführung zu einer Verarmung an biologisch wirksamem Silber in der Probe kommen könnte; dieser Effekt hätte bei einer oder mehreren Folgetestungen zu Verfälschungen der Ergebnisse führen können.

In der Phase des Testmethodenvergleichs wurde eine Reihe von PE-TiO<sub>2</sub>-Probescheibchen mit einer Nanosilber-Beschichtung überzogen, welche bekanntermaßen biologisch wirksam ist. Diese Proben wurden uns freundlicherweise von der Sarastro GmbH (Göttelborn) kostenlos zur Verfügung gestellt und dienten als Positivkontrollen. Im Rahmen des Testmethodenvergleichs wurden insgesamt über 300 Einzelbestimmungen durchgeführt (ca. 60.000 Klone). Ohne auf die Details der anderen Methoden weiter einzugehen, kann gesagt werden, dass sich das Testverfahren nach der Vorschrift ASTM E 2180-01 (Standard Test Method for Determining the Activity of Incorporated Antimicrobial Agent(s) in Polymeric or Hydrophobic Materials) der American Society for Testing and Materials International

(West Conshohocken, PA; USA) als dasjenige erwies, welches für die vorliegende Problemstellung am besten geeignet war. Insbesondere war die Reproduzierbarkeit der mit diesem Testverfahren erhaltenen Ergebnisse allen anderen Testprozeduren deutlich überlegen. Für den Hinweis auf die Existenz dieser Vorschrift im Verlauf des Treffens des projektbegleitenden Ausschusses am 25.2.2004 bedanken wir uns an dieser Stelle bei Frau Dr. Bianca Schreder (Schott Glas, Mainz).

Im Projekt wurden die folgenden acht Spezies eingesetzt:

- *Bacillus megaterium*
- *Candida lipolytica*
- *Corynebacterium glutamicum*
- *Escherichia coli*
- *Klebsiella planticola*
- *Saccharomyces cerevisiae*
- *Schizosaccharomyces pombe*
- *Staphylococcus carnosus*

Durch diese Breite an Testorganismen sollte eine fundierte Abschätzung nicht nur der bakteriziden, sondern auch der fungiziden Wirkung der Materialien erreicht werden, welche beide Bestandteile des anti-infektiven Verhaltens sind. Bei den genannten Organismen handelt es sich durchgehend um solche, die von der Zentralen Kommission für Biologische Sicherheit (ZKBS) in die Sicherheitsstufe S1 eingestuft worden sind. Mehrere der für die Testung von anti-infektiven Materialien relevanten humanpathogenen Mikroorganismen (z.B. *Staphylococcus aureus*, S2) gehören in eine höhere Sicherheitsstufe; in diesen Fällen wurden nahverwandte S1-Organismen zur Testung im vorliegenden Projekt ausgewählt (hier: *Staphylococcus carnosus*), da in unserer Einrichtung nur biologische und gentechnische Forschung der Sicherheitsstufe S1 genehmigt ist.

Die Testvorschrift ASTM E 2180-01 beschreibt jedoch nicht im Detail die Testdurchführung unter Verwendung der oben genannten Mikroorganismen; entsprechende Protokolle für jeden einzelnen Organismus wurden somit erst im Zuge des Projektes entwickelt. Bei der Bewertung der Testergebnisse wurde ein Komposit nur dann als wirksam biozid eingestuft, wenn ein vollständiger Untergang an Mikroorganismen gefunden wurde. Als Kontrollen wurden auch Plättchen aus

Lupolen sowie solche mit Zusatz von TiO<sub>2</sub> (jedoch ohne Silber) getestet. Diese zeigten in allen Fällen keine biozide Wirkung (Daten nicht gezeigt).

Das Testprotokoll für *Escherichia coli* ist im Folgenden exemplarisch aufgeführt:

- Vorbereitung: Bakterien aus Dauerkultur auf Nährplatte ausstreichen und über Nacht bei 37°C inkubieren.
- Versuchstag: Bakterien in Flüssigkultur animpfen und für 18 h bei 37°C inkubieren. Agarbrei ansetzen (300 mg Agar-Agar und 850 mg NaCl in 100 ml dest. Wasser lösen und autoklavieren).
- Versuchstag: Agarbrei auf etwa 45°C temperieren. PE-Plättchen in Petrischalen verteilen und mit Hilfe eines Wattestäbchens mit 0,85%iger NaCl-Lösung befeuchten (jeweils Dreifachwerte und Null-Kontrollen). Bakterienkulturen am Photometer auf  $1-5 \cdot 10^8$  Zellen/ml einstellen (OD600 ca. 0,5). 1 ml der so eingestellten Kultur in 100 ml Agarbrei geben; je 1 ml Agarbrei in flachem Winkel auf die Probenplättchen verteilen und bei 37 °C für 72 h im Brutschrank inkubieren (Agarbrei soll nicht komplett austrocknen, evtl. Salzlösung zum Feuchthalten in Brutschrank stellen). Null-Proben gleich wie unten beschrieben weiterverarbeiten
- Versuchstag: Kolonien der Null-Proben auszählen.
- Versuchstag: Test-Proben mit jeweils 9 ml Wasser abwaschen; Agarbrei lösen durch Ultraschallbehandlung für 5 min im Wasserbad und anschließend 30 sec vortexen. Aliquots der so entstandenen Bouillon mit dest. Wasser verdünnen (1:50, 1:100 & 1:500; bei 1:100 sollten zum Nullzeitpunkt etwa 200 Kolonien resultieren) und auf Schälchen mit Nährboden ausplattieren (100 µl je 10 cm-Platte). Platten für 24 h bei 37°C inkubieren.
- Versuchstag: Kolonien der Testproben zählen und Ergebnis auswerten.

In der nachfolgenden Abbildung ist der Prozess schematisch dargestellt:

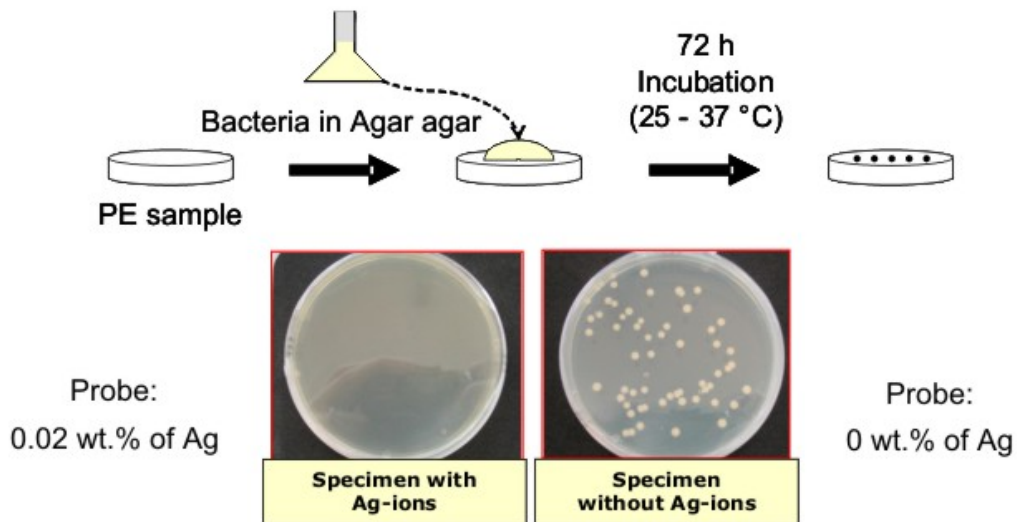


Abb. 121. Schematische Darstellung der Bakterizidtestung

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der bakteriziden Tests von einer Probe mit 0,02 Gew.% im gesamten Polymer an verschiedenen Mikroorganismen ist in Tabelle 9 dargestellt.

Mikroorganismen	Antimikrobielle Wirkung
<i>Escherichia coli</i> (b)	+
<i>Klebsiella planticola</i> (b)	-
<i>Corynebacterium glutamicum</i> (b)	+
<i>Staphylococcus carnosus</i> (b)	+
<i>Bacillus megaterium</i> (b)	+
<i>Yarrowia lipolytica</i> (h)	-
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (h)	-
<i>Schizosaccharomyces pombe</i> (h)	+

Tabelle 9. Zusammenfassung der Bakterizidtestung.

(+) entspricht 100% Sterberate, (-) einige Bakterien konnten überleben,

(b) Bakterien, (h) Hefen

Es wurden Proben mit unterschiedlichen Silberkonzentrationen getestet, um eine maximale bakterizide Wirkung bei möglichst niedrigster Silberkonzentration zu erreichen. Als minimale Konzentration wurde eine Konzentration von 0,02 Gew. % Silber im gesamten Polymer gefunden, bei der die Sterberate immer noch 100 %



war. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass eine Bazillenart (*Klebsiella planticola*) sich gegenüber diesem Komposit als resistent erwiesen hat. Demgegenüber war die Wirksamkeit gegenüber Pilzen schlechter, da sich zwei von drei getesteten Spezies resistent zeigten.

Die Aussagen gelten jedoch nur für die untersuchten Mikroorganismen, da jede Spezies auf die antimikrobiellen Substanzen individuell reagiert. Dies bedeutet, dass die antimikrobielle Wirkung nicht im Allgemeinen für eine Art von Mikroorganismen wie alle Hefen oder alle Bakterien gelten kann. Wenn das antimikrobielle Material gegen einen Bakterientyp von einer Familie wie z.B. „Bacillus“ wirksam ist, ist es allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit für andere Bakterien der gleichen Familie ebenfalls wirksam.

## Literaturliste

- [ABH] Abhilash Sugunan, Joydeep Dutta, *PSI Jidid*, 2004, 4, No. 1 & 2, 50
- [ATK] Atkins P. W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990
- [BEL] Bellino M. G., Calvo E. J., Gordillo G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 424
- [BER] Bernecker A., "Untersuchung zum Verhalten von insektizidhaltigen Wässern bei Prozessen der chemischen Nassoxydation", 1999
- [BER1] Berne B., Pecora R., *Dynamic Light Scattering*, 1990
- [BOR] Borchardt-Ott W., *Kristallographie*, Springer-Verlag Berlin, 1997
- [BÖC] Böcker J., *Spektroskopie*, Vogel Verlag und Druck GmbH &Co. KG, Würzburg, 1997
- [BRI] Brinker J. C., Scherer G. W., *Sol-Gel Science*, 1990
- [BUK] Bukowski M., *Elektrochemische Abscheidung nanostrukturierter Metalle aus Ionischen Flüssigkeiten*, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2005
- [CAR] Caruso F., *Colloids and Colloid Assemblies*, Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KgaA, Weinheim, 2004
- [COR] Corbierre M. K., Cameron N. S., Lenox R. B., *Langmuir*, 2004, 20, 2867
- [COR1] Coronado E., Schatz G. C., *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 3926
- [COW] Cowie J. M. G., *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2<sup>nd</sup> Edition, Chapman & Hall, New York, 1991
- [CUR] Curtis A. C., Duff D. G., Edwards P. P., Jefferson D. A., Johnson B. F. G., Kirkland A. I., Wallace. A. S., *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 2270
- [DAD] Dadd A. H., Dagnall V. P., Everall P. H., Jones A. C., *J. Medical Microbiology*, 1970, 3, 561,
- [DIR] Dirix Y., Bastiaansen C., Caseri W., Smith P., *Adv. Mater.*, 1999, 11, No. 3, 223
- [DUK] Dukes M. N. G., 1998, *Meyler's side effects of drugs: An Encyclopedia of Adverse Reactions and Interactions 13<sup>th</sup> Edition*, 1996
- [EDE] Edelstein A. S., Cammarata R. C., *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, 1996

- [ELI] Elias Hans-Georg, *Makromoleküle*, Band 1, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999
- [ELI1] Elias Hans-Georg, *Makromoleküle*, Band 2, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001
- [ESU] Esumi K., Suzuki A., Aihara N., Usui K., Torigoe K., *Langmuir*, 1998, 14, 3157
- [EVA] Evans R. C., *Einführung in die Kristallchemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1976
- [FAR] Faraday M., *Philos. Trans. R. Soc.*, London, 1857, 147, 145
- [FEN] Fendler J. H., *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 1998
- [GAN] Ganeev R. A., Ryasnyanskii A. I., Kodirov M. K., Kamalov Sh. R., Usmanov T., *Optics and Spectroscopy*, 2001, Vol. 90, No. 4, 568
- [GOO] Goodarzi A., Sahoo Y., Swihard M. T., Prasad P. N., *Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings (2004)*, Volume Date 2003, 789 (Quantum Dots, Nanoparticles and Nanowires), 129-134
- [GRI] Grier N. B. V., „*Disinfection, Sterilisation and Preservation*“, 1983, 3, 375 (edited by Block S. S., Lea & Febinger), Philadelphia
- [HAG] Hagiwara, Zenji, Kasatsu-shi, Shiga-ken, Okubo, Masao, Nishinomiya-shi, Hyogo-ken, *Hagiwara Research Corporation & Japan Electronics Materials Corporation*, EP 0 505 638 B1, 1991
- [HAM] Hamley I. W., *Angewandte Chemie*, 2003, 115, 1730
- [HAO] Hao E., Schatz G. C., Hupp J. T., *Journal of Fluorescence*, 2004, Vol. 14, No. 4
- [HEA] Heath J. R., Knobler C. M., Leff D. F., *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 189
- [HEM] Hempelmann R., *Magazin Forschung, Nanokristalline Metallen und Oxide mit kontrollierter Teilchengröße*, 1 / 1998, 8
- [HOL] Hollemann A. F., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 1985, Berlin
- [HOM] Hombitan Rutil, *Sicherheitsdatenblatt*, Sachtleben GmbH, 2001
- [HOR] Horn M., *Fraunhofer Magazin*, 1, 2003, 60
- [HUA] Huato J., Ogura T., *US Patent Appl. 20020136781 A1*, September 26, 2002
- [HUA1] Huang H. H., Yan F. Q., Kek Y. M., Chew C. H., Xu G. Q., Ji W., Oh P. S., Tang S. H., *Langmuir*, 1997, 13, 172

- [HUN] Hunter R. J. *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New York, 1991
- [JAN] Jansen B, *Symposium Presentation during the Jahreskongress 2002 der Deutschen Gesellschaft für Gefäßchirurgie – Gesellschaft für vaskuläre und endovaskuläre Chirurgie*, 12 Sempember 2002 – Würzburg, Germany
- [JAN1] Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J., *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 4065
- [JAN2] Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J., *Chem. Commun.*, 2001, 617
- [JEN] Jensen T., Kelly K. L., Lazarides A., Schatz G. C., *J. Cluster Sci.*, 1999, 10, 295
- [JES] Jessop P. G., Leitner W., *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [JIN] Jin R., Cao Ch., Hao E., Métraux G. S., Schatz G. C., Mirkin Ch. A., *Nature*, , 2003, Vol. 425, 487
- [JIN1] Jin. R., Cao Y. W., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J. G., *Science*, 2001, Vol. 294, 1901
- [JIN2] Jin R., Egusa Sh., Scherer N. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 9900
- [JOE] Joerger R., Klaus T., Granqvist G. C., *Adv. Mater.*, 2000, 12, No. 6, 407
- [KAC] Kaczmarek W. A., Radlinska E. Z., Ninham B. W., *Mat. Chem. Phys.*, 1993, 35 (1), 31-5
- [KEL] Keleher J., *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2002, 18, 133–139
- [KEL1] Kelly, L. K., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. C., *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 668
- [KLE] Kleber W., *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH Berlin, 1990
- [KRE] Kreibig U. Vollmer M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag, Berlin, 1995
- [LIN] Linnert T., Mulvaney P., Henglein A., *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 679
- [LIZ] Liz-Marzan L. M., *Materialstoday*, February, 2004, 26
- [MAS] Massalski T. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 1987
- [MÉT] Métraux G. S., Mirkin C. A., *Adv. Mater.*, 2005, 17, No. 4, 412
- [MIE] Mie G., *Annalen der Physik*, 1908, 25, 377

- [MIN] Min-Joo Kim, Heay-Jin Na, Kyoung Chul Lee, Eun Ah Yoo, Minyung Lee, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1789
- [MOR] Morrison D. Ian, Sydney Ross; *Colloidal Dispersions – Suspensions, Emulsions and Foams*, Wiley-Interscience, New York, 2002
- [MUK] Mukherjee P., Senapati S., Mandal D., Ahmad A., Islam Khan M., Kumar R., Sastry M., *ChemBioChem*, No. 2002, 5, 461
- [MUL] Mulvaney P., *MRS Bull.*, 2001, 26, 1009
- [NAI] Nair B., Pradeep T., *Crystal Growth & Design*, 2002, Vol. 2, No. 4, 293
- [NAL] Nalwa H. S., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Volume 1, 2000
- [NAL1] Nalwa H. S., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Volume 2, 2000
- [NAT] Natter H., „*Nanostrukturierte Metalle und Legierungen mittels gepulster Elektrolyse: Präparation, Charakterisierung und Eigenschaften*“, Dissertation, Saarbrücken, 1996
- [NAT1] Natter H., Krajewski T., Hempelmann R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1996,100, 55
- [NAT2] Natter H., Hempelmann R., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19525
- [NAT3] Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R., *J. Mater. Res.*, 1998, Vol. 13, No. 5
- [NJO] Njoki, Peter N., *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 2004, 49(4), 401-402
- [NSS] <http://www.nssp.uni-saarland.de/forschung/nano/pedenglish.htm>
- [PEN] Penn S. G., He L., Natan M. J., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, , 2003, 7, 609
- [PIE] Pierre-Yves Silvert, Ronaldo Herrera-Urbina, Nicolas Duvauchelle, Venugopal Vijayakrishnan, Kamar Tekaia Elhsissen, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6 (4), 573
- [PLA] Plachkov N., *Präparation von silikonölbasierten Ferrofluiden*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2002
- [QUI] Quinten M., *Physical and Chemical Properties of Surfaces in Nano-Particles Systems*, 1998
- [RAS] Raschke G., Brogl S., Susha A. S., Rogach A. L., Klar T. A., Feldmann J., *Nanoletters*, , 2004, Vol. 4, No. 10, 1853
- [RIE] Riedel E., *Anorganische Chemie*, 5. Auflage, de Gruyter, Berlin 2002.

- [RÖM] CD *Römpp Chemie Lexikon*, Verion 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [RUS] Rusin P., Gerba C., Maxwell S., *American Society for Microbiology, funded by Procter and Gamble, University of Arizona, Tucson, 100 th General Meeting in Los Angeles, May 22 th 2000, S. Session 59 / Q, Paper Q – 84 -, 2000*
- [RUS1] Russel A. D., Hugo W. B., *Progress in Medical Chemistry*, 1994, 31, 351, Elsevier Science
- [SAH] Sahyun M., Serpone N., *Langmuir*, 13, 5082, 1997
- [SAN] Sanedrin R. G., Georganopoulou D. G., Park S., Mirkin Ch. A., *Adv. Mater.*, , 2005, Vol. 17, No. 8, 1027
- [SÁN] Sànchez-Ramírez J. F., Vázquez-López C., Pal U., *Superficies y Vacío*, 2002, 15, 16-18
- [SCH] Schmid G., Pfeil R., Boese R., Bandermann F., Meyer S., Calis G. H. M., van der Velden J. W. A., *Chem. Ber.*, 1981, 114, 3634
- [SEI] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon>
- [SHA] Shankar S. S., Rai A., Ankamwar B., Singh A., Ahmad A., Sastry M., *Nature Mater.*, 2004, Vol. 3, 482
- [SIH] Sihai Chen, David L. Carroll, *Nanoletters*, 2002, Vol. 2, No. 9, 1003
- [SLA] Slawson R. M., Lee H., Trevors J. T., *Biology of Materials*, 1990, 3, 151
- [SUN] Sun Y., Mayers B., Xia Y., *Nanoletters*, 2003, Vol. 3, No. 5, 675
- [SUN1] Sun Y., Gates B., Mayers B., Xia Y., *Nanoletters*, 2002, Vol. 2, No. 2, 165
- [SUN2] Sun Y., Xia Y., *Adv. Mater.*, 2003, No. 9, 695
- [THE] <http://www.thebritishmuseum.ac.uk/science/lycorguscup/sr-lycugus-p1.html>
- [THO] Thomas K. G. Zajicek J., Kamat P. V., *Langmuir*, 2002, 18, 3722
- [THO1] Thomas P. J., Kulkarni G. U., Rao C. N. R., *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 8138
- [TUR] Turkevich J. Stevenson C., Hillier J., *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, 55
- [TUR1] Turkevich J., Kim G., *Science*, 1970, 169, 873
- [TUR2] Turkevich J., *Gold Bull.*, 1985, 18, 86

- [VIE] Vieweg, R.; Schley, A.; Schwarz, A., *Polyolefine. Kunststoff-Handbuch Band VI*, 1969, München: Carl Hanser Verlag
- [VIL] Villain S., Knauth P., Schwitzgebel G., *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 7452
- [WEI] Weichgrebe, D., *Beitrag zur chemisch – oxidativen Abwasserreinigung*, Dissertation, Universität Clausthal – Zellerfeld, 1994
- [WIL] Wiley B., Sun. Y., Mayers B., Xia Y., *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 454
- [YUD] Yu D., Wing-Wah Yam V., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 13200
- [ZHA] Zhang Z., Zhao B., Hu L., *J. of Solid State Chem.*, 1996, 121, 105
- [ZHO] Zhong Lin Wang, *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2000
- [ZSI] Zsigmondy R., *Kolloidchemie*, Verlag von Otto Spamer, Leipzig, 1918

# Publikationen und Konferenzbeiträge

## Publikationen:

S. Khare, M. Moneke, R. Hempelmann, N. Plachkov, M. Bureik, N. Lenz  
*Processing of Antimicrobial Nanocomposites and Their Characterization*  
ANTEC 2005, Proceedings of the 63rd Annual Technical Conference,  
Boston (2005), 1295-1299

S. Khare, M. Moneke, R. Hempelmann, N. Plachkov, M. Bureik, N. Lenz  
*Development of Silver Based PE-Nanocomposites for Antimicrobial Applications*  
ANTEC 2006, Proceedings of the 64th Annual Technical Conference, Paper  
accepted.

## Poster:

S. Khare, M. Moneke, R. Hempelmann, N. Plachkov, M. Bureik, N. Lenz  
*Antimicrobial Polymers due to Nanocrystalline Silver*  
7<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials, 20 - 24 Juni, Wiesbaden  
(2004)

N. Plachkov, R. Hempelmann, M. Moneke, S. Khare, M. Bureik, N. Lenz,  
*Antimicrobial polymer nanocomposites with silver*  
Bunsentagung, Frankfurt am Main, 5 - 7. Mai, (2005)



S. Khare, M. Moneke, R. Hempelmann, N. Plachkov, M. Bureik, N. Lenz

*Antimicrobial Polymer Nanocomposites*

23. Darmstädter Kunststoff-Kolloquium – Compoundentwicklung, 22 - 23. Sep.,  
Darmstadt (2005)

S. Khare, M. Moneke, R. Hempelmann, N. Plachkov, M. Bureik, N. Lenz

*Antimicrobial Polymers Using Ag-Nanoparticles*

Chemical Nanotechnology Talks VI, 29 - 30. Sep., Frankfurt am Main (2005)

S. Khare, M. Moneke, R. Hempelmann, N. Plachkov, M. Bureik, N. Lenz

*Antimicrobial Polymers by Means of Silver-Nanoparticles*

2. Nanotechnologieforum Hessen, 16. Nov., Hanau (2005)

S. Khare, M. Moneke, R. Hempelmann, N. Plachkov, M. Bureik, N. Lenz

*Antimicrobial Polymers: Synthesis and Characterization*

BioNanoMat – Bioinspired Nanomaterials for Medicine and Technologies, 23 - 24.  
Nov., Marl (2005)

# Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit mit Rat und Tat beitrugen.

Ein herzliches Dankeschön an:

Herrn Prof. Dr. Hempelmann für die interessante Aufgabenstellung sowie für die Unterstützung während des ganzen Projekts und die sinnvollen Diskussionen und Ideen.

Den Projektpartnern: Dr. Martin Moneke und Shilpa Khare von DKI-Darmstadt, sowie Dr. Matthias Bureik und Natalie Lenz von der Biochemie der Universität des Saarlandes für die hervorragende Zusammenarbeit.


Frau Sylvia Kuhn für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen und die Unterstützung zu Beginn meiner Doktorarbeit.

Herrn Dieter Münch und Josef Wilhelm (Joschi) für die Hilfe bei vielen technischen Problemen und für die Chemikalienbestellung. Dieter, sorry für den Krach mit dem Sprühtrockner!

Herrn Dr. Joachim Wagner für die Diskussion der theoretischen Fragen über Kolloiden.

Herrn Dr. Harald Natter für die Unterstützung in XRD und Fragen zu Legierungen.

Frau Petra Theobald für die Hilfe bei bürokratischen Dingen.

Herrn Dr. Mirko Bukowski für die Sprachkorrektur dieser Arbeit, sowie für seine Freundschaft. Vielen Dank, Junge!!! ... und stay heavy 

Herrn Vinh Trieu für Korrekturlesen und die Durchführung praktischen Arbeiten. Der Obersklave ist jetzt freigesprochen☺ ... viel Erfolg für die Zukunft, Vinh!

Frau Janine Gajdzik und Herrn Vladyslav Piskarov für die angenehme Büroatmosphäre. Nicht vergessen die Blumen zu gießen☺!!!

Herrn Heiko Poth für seine Freundschaft und zahlreiche Diskussionen.

Herrn Rafael Szamocki für Fußballgespräche und seine Freundschaft. War doch schön in Bordeaux oder?

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre möchte ich mich auch bei allen ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, sowie neu hinzu gekommenen Kollegen, bedanken.

Und schließlich danke ich auch meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden, sowohl in Deutschland als auch in Bulgarien, die mich ständig unterstützt haben.