

## Abstract

The aim of this work is the development of neutrally colored hybrid materials based on magnetic nanoparticles optimized for local heat generation in the dental application field.

Therefore, different magnetic nanoparticles are studied. Different sizes, shapes and compositions of the magnetic nanoparticles enable to tailor the magnetic properties with a special emphasis on their magnetic heating power at relevant frequency. A direct dependence of the coercivity on the size, shape and composition of the nanoparticles is detected for the ferrites under investigation. Different types of microcapsule architectures are studied to synthesize neutral colored hybrid materials, which show a different ability to achieve a substantial shielding of the intense black color of the particles. The most promising method is the direct coating of magnetic particles to obtain  $\text{SiO}_2\text{-acrylate@Fe}_3\text{O}_4$  microparticles. Microparticles with a diameter of a few micrometers are nearly color-neutral against air with a magnetic content of about 4 m%. Single- and multi-shell materials based on  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$  shell, with varying thickness are successfully prepared. The key to control the coating procedure is the slow addition of the precursor (Si-, Zr- and Ti-alkoxide) to the particle dispersion at low catalyst concentration.

The heatability based on the specific heating power ( $P_M$ ) of immobilized nanoparticles under standard field conditions (247 kHz,  $30.4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ) is determined. Cube-like iron oxide particles F[W\_200] with a coercivity of  $12 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  exhibit the best properties among the commercial particles with  $P_M$  of  $30,1 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ , whereas the iron oxide particles with a coercivity in the range of  $3.4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  to  $8.2 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  produced by thermal decomposition, provide the best heating performance ( $P_M > 100 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Test specimens (mainly  $50 \mu\text{m}$  -  $300 \mu\text{m}$ ) based on magnetic particles and a matrix of polystyrene or dental cement are produced and tested. Increasing of particle content and layer thickness leads to a higher temperature rise  $\Delta T_{\text{max}}$ . The calculation of the heat transfer shows that in order to achieve  $\Delta T_{\text{max}} > 45 \text{ K}$  at a magnetic content less than 2 m%, a heating power of  $P_M > 100 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$  is required.

The optical behavior of the microparticles is studied. While  $\text{SiO}_2\text{-acrylate@Fe}_3\text{O}_4$  microparticles show a nearly neutral color in contact with air,  $\text{ZrO}_2\text{@Fe}_3\text{O}_4$  microparticles have a gray color, and  $\text{TiO}_2\text{@Fe}_3\text{O}_4$  microparticles show no visibly improved color. Embedding of the microparticles in dental cement provided a dark color. Several calculations to study the behavior of the light beam hitting the microparticles are carried out. The spherical lens effect plays a major role in the optical color of the particles. The higher the refractive index contrast of the coating, the higher the proportion of radiation reflected, yet the higher also the proportion of radiation focused in the direction of the magnetic core. Most importantly,  $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2\text{@Fe}_3\text{O}_4$  microparticles show a highly promising shielding behavior and a nearly neutral color in

contact with air and with dental cement. The calculations of the double-shell system show the possibility for a configuration that refracts the transmitted light beam away from the core. As the outer  $\text{TiO}_2$ -shell focuses the light into the interior of the sphere, the refracted light at the  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  interface is refracted away from the core. The promising experimental results of the  $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$  microparticles confirm the model.

Furthermore, the coil geometry for the specific application in the dental field is examined and optimized. The realization of a first inductor model makes it possible to confirm the feasibility of the arrangement. Furthermore, the realization of a small *Helmholtz* coil shows very good performance. For the practice-relevant application of the inductor in the dental area, the geometry of the coil is further optimized in a theoretical model. The calculation shows that a *Helmholtz* construction with a maximum coil diameter of  $< 25$  mm and coil spacing of  $> 15$  mm might provide the desired values ( $H > 30.4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Overall, a concept for local heat generation for the dental applications based on hybrid materials can be successfully developed and optimized. Tailor-made magnetic nanoparticles allow temperature rise above 45 K in thin specimens under induction heating. Furthermore, a novel coating method based on double-shell coating yielding neutral colored materials is successfully developed and tested.

# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Konzept zur Herstellung von neutral gefärbten Hybridmaterialien für die lokale Wärmeentwicklung im Dentalbereich entwickelt und optimiert.

Zur Identifizierung geeigneter Nanopartikel mit maßgeschneiderten magnetischen Eigenschaften und hoher magnetischer Heizleistung bei relevanter Frequenz wird eine Screening-Studie durchgeführt. Dabei wird für die untersuchten Ferrite eine direkte Abhängigkeit der für die Heizleistung relevanten Koerzitivfeldstärke von der Größe, Form und Zusammensetzung der Nanopartikel festgestellt. Weiterhin werden drei verschiedene Mikrokapselarchitekturen für die Herstellung neutral gefärbter Hybridmaterialien getestet, welche sich unterschiedlich gut für die Abschirmung der intensiv schwarzen Farbe der Partikel eignen. Durch die direkte Beschichtung von magnetischen Partikeln werden  $\text{SiO}_2$ -Acrylat@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mikropartikel mit einem Durchmesser im gewünschten Bereich von wenigen Mikrometern hergestellt, welche eine vielversprechende helle Farbe im Kontakt mit Luft zeigen. Um den Einfluss ein- und mehrschaliger Materialien auf die Mikrokapseln zu untersuchen, werden verschiedene Beschichtungen auf Basis von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ @ $\text{SiO}_2$  erfolgreich hergestellt. Ausschlaggebend für die Kontrolle des Beschichtungsverfahrens ist die langsame Zugabe des Präkursors (Si-, Zr- und Ti-Alkoxid) zu den Nanopartikeln bei niedriger Basenkonzentration.

Die Erwärmbarkeit der immobilisierten Nanopartikel wird unter Standardfeldbedingungen (247 kHz,  $30,4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ) untersucht und verglichen. Dabei weisen würfelförmige Eisenoxidpartikel F[W\_200] mit einer Koerzitivfeldstärke von  $12 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  unter den kommerziellen Partikeln mit einer spezifischen Heizleistung  $P_M$  von  $30,1 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$  die besten Eigenschaften auf, während eigens hergestellten Eisenoxidpartikel mit einer Koerzitivfeldstärke im Bereich von  $3,4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  bis  $8,2 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$  die beste Heizleistung ( $P_M > 100 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ ) liefern. Um realistische Bedingungen zu schaffen, werden Prüfkörper auf Basis von magnetischen Partikeln in Polystyrol oder Dentalzement mit Schichtdicken zwischen  $50 \mu\text{m}$  -  $300 \mu\text{m}$  untersucht. Dabei hängt der Temperaturanstieg  $\Delta T_{\text{max}}$  sowohl vom Partikelgehalt als auch von der Schichtdicke ab. Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten zeigt, dass für einen Temperaturanstieg oberhalb von 45 K und einen magnetischen Gehalt von  $\mu_{\text{mag}} < 2 \text{ m}\%$  eine Heizleistung oberhalb von  $100 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$  benötigt wird.

Die optische Erscheinung der Mikropartikel zeigt, dass  $\text{SiO}_2$ -Acrylat@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mikropartikel im Kontakt mit Luft eine nahezu neutrale Farbe zeigen, während  $\text{ZrO}_2$ @ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mikropartikel eine graue Farbe aufweisen und  $\text{TiO}_2$ @ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mikropartikel keine Verbesserung der optischen Erscheinung liefern. Die Einbettung der Mikropartikel in Zahnzement liefert für alle erzeugten Mikropartikel eine dunkle Farbe. Die Berechnungen zeigen, dass der sphärische Linseneffekt eine große Rolle für die Farbe der Partikel spielt. Je höher der Brechungsindexkontrast der Beschichtung ist, desto höher ist der reflektierte Anteil der Strahlung aber

desto höher ist auch der Anteil der in Richtung des Magnetkerns fokussierten Strahlung. Zur effektiven Farbabschirmung wird in dieser Arbeit erstmals ein Doppelhüllensystem vorgeschlagen und realisiert. Dadurch wird eine Beschichtungsarchitektur ermöglicht, bei der der transmittierte Lichtstrahl vom Kern weg gebrochen wird. Die aussichtsreichen experimentellen Ergebnisse der  $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mikropartikel bestätigen das Modell.

Darüber hinaus wird eine Spulengeometrie für die Anwendung im Dentalbereich vorgeschlagen und optimiert. Das erste Induktor-Modell bestätigt die Machbarkeit und kann eine sehr gute Leistung liefern. Für die Anwendung des Induktors im Dentalbereich wird die Geometrie der Spule in einem theoretischen Modell weiter optimiert, wobei eine *Helmholtz*-Konstruktion mit einem maximalen Spulendurchmesser von  $< 25$  mm und einem Spulenabstand von  $> 15$  mm die gewünschten Werte liefert ( $H > 30,4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Insgesamt wird ein Konzept zur lokalen Wärmeerzeugung im Dentalbereich entwickelt und optimiert. Maßgeschneiderte magnetische Nanopartikel ermöglichen mit Hilfe induktiver Erwärmung einen Temperaturanstieg über  $45 \text{ K}$  in dünnen Prüfkörpern. Darüber hinaus wird erfolgreich ein Doppelhüllensystem zur Herstellung neutral gefärbter Mikrokapseln entwickelt und realisiert.