



1 Einleitung

Bereits seit dem zehnten Jahrhundert sind Leuchtstoffe in China und Japan bekannt. Mit der Entdeckung des Steins von Bologna vor über 400 Jahren erkannte *G. Galilei* darüber hinaus, dass das Phänomen der Lumineszenz keinen mystischen Hintergrund hat, sondern einen wenn auch unbekanntem physikalischen Hintergrund hat. Was lange nur zu dekorativen Zwecken verwendet wurde, fand erst im 19. Jahrhundert praktische Anwendung. So konnten erste, evakuierte Glasröhren durch Gasentladungen als Lampen verwendet werden. Der Start eines eigenständigen Forschungsgebietes war erfolgt und führte zu vielen Meilensteinen. Als eine der jüngsten Entdeckungen wurde die erste blau-emittierende, (In,Ga)-N-basierte Leuchtdiode (engl. *Light Emitting Diode*, LED), 1994 von *S. Nakamura* entdeckt, 2014 mit dem Nobelpreis gekürt.^[1-3]

Der Begriff Leuchtstoff (engl. *Phosphor*) wurde von *G. Blasse* geprägt, als ein Material, welches Energie absorbiert und in elektromagnetische Strahlung umwandelt.^[4] Diese liegt typischerweise im sichtbaren Spektralbereich, kann jedoch auch im ultravioletten (UV) oder infraroten (IR) Bereich liegen. Die Prozesse, welche zur Emission von Photonen führen, sind breit gefächert.^[5-7] Entsprechend finden Leuchtstoffe auch vielseitige Anwendung, die von Lampen und LEDs, über Bildschirme bis hin zu Biomarkern in der Medizin reichen.^[8]

Der Zugang zu nanoskaligen Leuchtstoffen erweitert das Anwendungsspektrum bekannter Volumenleuchtstoffe immens. Als Nanopartikel (griech. *Nanos*, Zwerg) werden Materialien bezeichnet, deren Abmessung kleiner 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) sind. Auf Grund des daraus folgenden hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses finden Nanopartikel daher besonderes Interesse in der Katalyse.^[9] Mit Partikelgrößen kleiner als die Wellenlängen des sichtbaren Lichts, können beispielsweise transparente Schichten erhalten werden, welche „unsichtbar“ besondere Eigenschaften mit sich führen. Nanoskalige Leuchtstoffe lassen sich so beispielsweise in dünne Polymerfilme einbetten, Beschichtungen auf Glas oder Papier erreichen oder durch Verwendung als Biomarker zur optischen Bildgebung nutzen. Die Transparenz solcher Schichten bleibt dabei weiterhin vorhanden.

Alle genannten Anwendungen setzen eine entsprechende Grundlagenforschung voraus. Für effiziente Leuchtstoffe ist eine hohe Kristallinität und geringe Defektkonzentration Voraussetzung. Be-

sonders für Leuchtstoff-Wirtsgitter mit hohen Gitterenergien, wie beispielsweise $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce, gelbe Emission) oder $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM, blaue Emission), sind klassischerweise Hochtemperatursynthesen ($> 1200\text{ °C}$) notwendig, um eine hohe Kristallinität und entsprechend geringe Defektkonzentration zu gewährleisten. Die hohe Gitterenergie führt jedoch darüber hinaus auf Grund von beispielsweise niederenergetischen Gitterschwingungen zu besonders geringen strahlungslosen Relaxationsprozessen und damit zu einer effizienten Emission. Nitridbasierte Leuchtstoffe, wie sie beispielsweise in der blauen LED von *Nakamura* verwendet werden, stellen eine noch größere Herausforderung dar.^[10,11] Zur erfolgreichen Bindung des Nitrid-Anions (N^{3-}) sind hohe Temperaturen notwendig, um beispielsweise das stabile N_2 -Molekül zu aktivieren. Die direkte Ammonolyse von Oxidvorstufen kann auf Grund des basischen Charakters des Ammoniaks noch herausfordernder sein.

Die Synthese nanoskaliger Leuchtstoffe mit hoher Gitterenergie gestaltet sich umso anspruchsvoller. Zur Kristallisation der Partikel und der damit verbundenen Lumineszenz sind hohe Temperaturen und anschließende Sinterprozesse (bis zu 1200 °C) notwendig.^[2] Nanopartikel, welche zunächst im Sinne der Trennung von Keimbildung und Keimwachstum bei niedrigen Temperaturen ($< 300\text{ °C}$) synthetisiert wurden, liegen daher bestenfalls monodispers und einheitlich geformt, jedoch amorph vor. Durch Sinterprozesse führt es nun auf Grund der hohen Temperaturen zu starker Agglomeration, unkontrolliertem Partikelwachstum und dadurch stark unterschiedlichen Morphologien. Ein Redispergieren in Lösungsmitteln kann so nicht mehr gewährleistet werden. Dies stellt eine Einschränkung für Anwendung dar. Klassischerweise werden Leuchtstoffnanopartikel daher in hochsiedenden, koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. Oleylamin, Trioctylphosphin) synthetisiert. Diese oberflächensorbierenden Lösungsmittel verfügen oft über funktionelle Gruppen mit hochenergetischen Schwingungsniveaus und können so zu strahlungslosen Verlustprozessen führen.

Ziel dieser Arbeit war vor diesem Hintergrund die Erarbeitung einer Strategie, welche trotz genannter Herausforderungen die Synthese kristalliner, dispergierbarer und nanopartikulärer Leuchtstoffe mit hohen Gitterenergien ermöglicht. Hierzu sollte eine Kombination aus Ionischen Flüssigkeiten (IF) und Mikrowellenstrahlung genutzt werden. Durch Verwendung von Mikrowellenstrahlung anstelle des konventionelles Heizens mittels Ölbad oder Heizpilzen lassen sich besonders schnelle Reaktionszeiten ermöglichen.^[12,13] Vor allem im Hinblick auf die Größe sowie Polydispersität von Nanopartikeln kann durch sehr schnelles Heizen mit Hilfe einer Mikrowelle eine gute Trennung von Keimbildung und Keimwachstum erreicht werden. Der Zugang zu monodispersen Partikeln durch Mikrowellensynthesen ist für viele Verbindungsklassen schon bekannt. Ionische Flüssigkeiten zeigen auf Grund ihrer einstellbaren Eigenschaften durch Kombination unterschiedlicher Kationen und Anionen Vorteile gegenüber konventionellen Lösungsmitteln. Durch ihre hohe thermische Stabilität und den damit verbundenen breiten Temperaturbereich der



Flüssigphase können so beispielsweise Flüssigphasensynthesen durchgeführt werden, welche unter Nutzung der konventionellen Lösungsmittel nicht möglich wären. Hierbei können die hohen Temperaturen zur Kristallisation der Nanopartikel genutzt werden.^[14-16] Auf Grund des wenig-koordinierenden Charakters Ionischer Flüssigkeiten lassen sich diese darüber hinaus einfach vom Produkt durch Waschen mit einer Lösung eines anderen Salzes (beispielsweise NaCl in Ethanol) entfernen.^[13] Bei Verwendung koordinierender Lösungsmittel, wie Trioctylphosphin (TOP) oder Oleylamin, zur koordinierenden Partikelabschirmung kann dies nur durch Einsatz hoher Temperaturen realisiert werden, wodurch die Partikel entsprechend zur Agglomeration und zum Partikelwachstum tendieren.

Durch Kombination aus Ionischen Flüssigkeiten und Erhitzen mittels Mikrowellen sollen so nanoskalige Leuchtstoffe am Beispiel von Oxidchloriden, Fluoriden, Molybdat- oder Wolframat-Wirtsgittern synthetisiert werden.





2 Synthesestrategien

2.1 Synthesemethoden nanoskaliger Strukturen

Nanomaterialien lassen sich zu einem „top-down“ (deutsch: von oben nach unten) und zum anderen „bottom-up“ (deutsch: von unten nach oben) herstellen. Die erste Methode fasst das Zerkleinern vom Volumenmaterial (engl. *Bulk*) bis hin zum Nanopartikel durch beispielsweise Kugelmahlen, Laserablation und Weitere zusammen. Diese kostengünstige Variante des Kugelmahlens führt jedoch, neben Verunreinigungen wie Mahlkörperabrieb, zu breiten Größenverteilungen, unterschiedlichen Morphologien und zur Agglomeration. Eine enge Größenverteilung ist über Top-Down-Methoden schwer zu erhalten. Um die Größe sowie die Morphologie von Nanopartikeln besser zu kontrollieren, kann die Bottom-Up-Methode verwendet werden. Es werden hierbei von mehreren Molekülen ausgehend die Partikel gebildet. Dies kann sowohl über Gas- als auch Flüssigphasensynthesen erreicht werden und zu Nanopartikeln führen.^[17]

Im Folgenden soll am Beispiel von Flüssigphasensynthesen erläutert werden, wie eine Synthese in Bezug auf Größe, Größenverteilung und Morphologie kontrolliert werden kann. Das Modell von *LaMer* und *Dinegar* (Abbildung 2.1) beschreibt das Gleichgewicht zwischen Keimbildung und Keimwachstum. Hieraus kann abgeleitet werden, wie eine möglichst schmale Größenverteilung erreicht werden kann und das Keimwachstum von der Keimbildung getrennt werden kann. In der ersten Phase wird in einer Lösung zunächst die Sättigungsgrenze c_s überschritten. Die Fällung setzt noch nicht ein, da die Aktivierungsenergie der Fällung über der vorhandenen Energie liegt. Bei Überschreiten der kritischen Konzentration c_{min} setzt schließlich die Keimbildung ein. Diese stellt einen endothermen Prozess dar, da die Energie zunächst benötigt wird, um die Solvathülle zu entfernen und die Oberflächenspannung zu überwinden. Der Abbau der Übersättigung dauert so lange, bis c_{min} wieder unterschritten ist und das exotherme Keimwachstum einsetzt, sodass keine weiteren Keime mehr gebildet werden. Erst wenn die Lösung nicht mehr übersättigt ist, stellt sich auch das Keimwachstum ein.^[18] Um schließlich einheitliche Partikel zu synthetisieren, müssen die Phasen II und III so gut wie möglich voneinander getrennt werden. Würde die Konzentration beispielsweise nicht schnell genug abfallen, würden weiter Keime entstehen, während andere bereits wachsen. Durch das Arbeiten bei erhöhten Reaktionstemperaturen kann dies beispielsweise gesteuert werden. Der endotherme Keimbildungsprozess wird hierbei bevor-

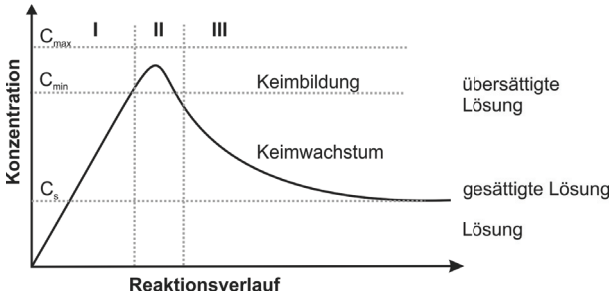


Abbildung 2.1: Zeitlicher Verlauf der Konzentration eines Edukts nach LaMer [18].

zugt, wohingegen das exotherme Keimwachstum unterdrückt wird. Ein Großteil der Edukte wird also durch Keimbildung verbraucht und die erhaltenen Partikel weisen eine enge Größenverteilung auf. Wird ein Reaktand bei erhöhter Temperatur zugespritzt, spricht man von der Heißinjektionsmethode (engl. *Hot-Injection*). Begünstigt wird dies darüber hinaus durch rasche Zugabe einer hochkonzentrierten Metallsalzlösung zu einer verdünnten Reaktandenlösung.

Je kleiner die erhaltenen Partikel, desto größer ist die entsprechende Oberfläche und entsprechend der Anteil der Oberflächenatome. Ausschließlich kinetisch stabilisierte Nanopartikel tendieren daher zur Aggregation von thermodynamisch stabileren, größeren Partikeln. Die sogenannte *Ostwald-Reifung* beschreibt daher, wie große Partikel energetisch bevorzugt sind. Die koordinativ nicht abgesättigten Oberflächenatome eines Nanopartikels sind energetisch weniger stabil als gesättigte Oberflächenatome im Volumenmaterial. Die Energie im System wird dadurch gesenkt, dass eben diese ungünstigen Atome vom Partikel gelöst werden und an größere Partikel andocken, sodass diese weiter anwachsen, während die kleinen Partikel zu Gunsten der Großen verschwinden.

Neben der Heißinjektionsmethode kann ein unkontrolliertes Partikelwachstum und die Agglomeration der Partikel durch oberflächenstabilisierende Lösungsmittel wie beispielsweise Polyole, Amine und Phosphane umgangen werden. Hier koordiniert das entsprechende Lösungsmittel auf der Oberfläche und verhindert sowohl das Wachsen als auch die Agglomeration der einzelnen Partikel durch einfache Abschirmung. Die Adsorption des gewählten Lösungsmittels auf den Partikeln kann jedoch anwendungsbezogen starke Nachteile mit sich ziehen.

2.2 Ionische Flüssigkeiten

Seit über 100 Jahren sind Ionische Flüssigkeiten (IF) mit ihrem definitionsgemäßen Schmelzpunkt von weniger als 100 °C bekannt.^[14,15,19–21] Als Erste wurde [EtH₃N][NO₃] 1914 von *Paul Walden* mit einem Schmelzpunkt von lediglich 12°C beschrieben.^[22] Dem Namen zu entnehmen bestehen solche Ionische Flüssigkeiten im Gegensatz zu klassischen Lösungsmitteln aus Kationen und Anionen. Diese sind sterisch anspruchsvolle Kationen mit geringer Ladung wie Alkylammonium-, Phosphonium-, Imidazolium-, Pyridinium-Kationen usw. in Kombination mit unter anderem ebenso großen, als auch kleinen Anionen mit wiederum geringer Ladung. Hierzu zählen beispielsweise Fluoridoborate sowie Fluoridophosphate, Halogenide, Nitrate, oder auch größere Anionen wie Trifluoromethansulfonate und deren Imide. Abbildung 2.2 zeigt die Strukturen einiger gängiger Kationen und Anionen wie sie auch zum Teil in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

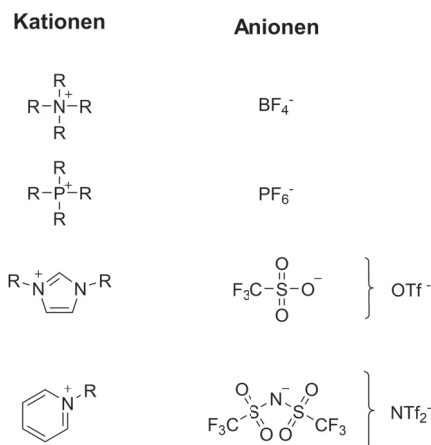


Abbildung 2.2: Verschiedene Kationen und Anionen von Ionischen Flüssigkeiten (R= Organischer Rest).

Durch die Kombination der unterschiedlichen Ionen ergibt sich eine Vielzahl Ionischer Flüssigkeiten. So können die jeweiligen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Viskosität und Dichte, den Bedingungen entsprechend maßgeschneidert werden. Der Schmelzpunkt der IF sinkt beispielsweise mit Größe und steigender Asymmetrie der Kationen und Größe der Anionen, da die Coulomb-Wechselwirkungen schwächer werden. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ([EMIm][Cl]) weist bei-

spielsweise einen Schmelzpunkt von 87 °C aus, wohingegen 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([EMIM][BF₄]) bereits bei 15 °C schmilzt. Die Viskosität steigt mit gleichem Kation entlang [(CF₃SO₂)₂N]⁻ < [BF₄]⁻ < [CF₃SO₃]⁻ < [PF₆]⁻ < [NO₃]⁻. Je größer die Substituenten des Kations sind, umso höher die Viskosität. Die Dichte hingegen steigt mit [BF₄]⁻ < [PF₆]⁻ < [CF₃SO₃]⁻ < [(CF₃SO₂)₂N]⁻. Weiter können die Polarität, der Säure-Base-Charakter, die Mischbarkeit mit klassischen Lösungsmitteln sowie die koordinierenden Eigenschaften durch Kombination unterschiedlicher Ionen angepasst werden.^[14,19] Infolge der Variabilität stellen Ionische Flüssigkeiten eine grundlegende Erweiterung der klassischen Lösungsmittel für die Synthese dar. Sie weisen neben einem breiten Bereich der flüssigen Phase (für manche von -50 °C bis 400 °C) auch eine hohe thermische Stabilität (teilweise bis 400 °C) mit besonders niedrigem Dampfdruck auf. Darüber hinaus kann die ionische Leitfähigkeit erhöht und ein breites elektrochemisches Fenster durch geeignete Kombination erreicht werden. Außerdem sind einige Ionische Flüssigkeiten schwach koordinierend.

Besonders für die Synthese nanopartikulärer Materialien eignet sich die Kombination aus Ionischen Flüssigkeiten und der Verwendung einer Mikrowelle.^[16] Die IFs sind auf Grund des ionischen Charakters und ihrer Polarisierbarkeit besonders gute Mikrowellenabsorber. Die notwendige sterische und elektrostatische Stabilisierung der Einzelpartikel, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, kann durch Verwendung von IFs erreicht werden ohne koordinierende Lösungsmittel zu verwenden. Auf Grund von elektrostatischer Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen und *van-der-Waals*-Kräften, bilden sie eine Art dreidimensionale Nanostruktur aus. Diese Wasserstoffbrückenbindungs-Struktur wird durch Einbringen von anderen Molekülen sowie Partikeln unterbrochen, sodass polare und unpolare Regionen entstehen. Die Partikel sind elektrostatisch sowie sterisch durch eine Art Anionengitter stabilisiert. Funktionelle Gruppen des Kations können zusätzlich sterisch stabilisieren. Es bildet sich in jedem Falle eine gleich geladene Schicht um die Partikel, welche die einzelnen Partikel voneinander abschirmen und die *Ostwald*-Reifung durch elektrostatische Abstoßung verhindern.

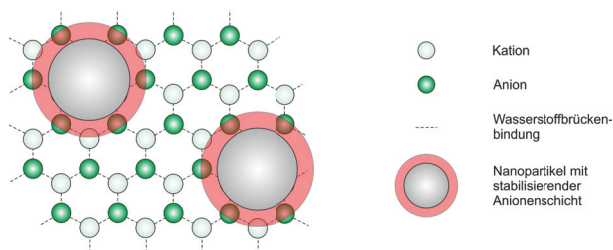


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des zweidimensionalen Netzwerkes einer Ionischen Flüssigkeit mit sterischer sowie elektrostatischer Stabilisierung von Nanopartikeln durch eine angedeutete Anionenschicht (modifiziert nach [16]).

Auf Grund der schwach-kordinierenden Eigenschaften der IFs, stellt deren Entfernung nach der Synthese kein Problem dar, verglichen mit koordinierenden Lösungsmitteln. Die beschriebene Oberflächenstabilisierung bei erhöhter Reaktionstemperatur nimmt jedoch ab, sodass es zur Agglomeration führen kann. Um dies zu umgehen, wird das Reaktionsgemisch durch Mikrowellenstrahlung in sehr kurzer Zeit erhitzt. Durch Heißeinjektion einer Metallsalzlösung wird nach dem Prinzip von *LaMer* und *Dinegar* (siehe Abschnitt 2.1) bereits eine Übersättigung erreicht und die Keimbildung setzt ein. Um diese Übersättigung abzubauen, wird durch Mikrowellenstrahlung schnell erhitzt. Um das Kristallisieren der Partikel zu ermöglichen wird die Temperatur gehalten. Durch Verwendung von IFs im Vergleich zu vielen anderen organischen Lösungsmitteln können so auch deutlich höhere Temperaturen erreicht werden, die teilweise notwendig sind um kristalline Produkte zu erhalten. Besonders im Hinblick auf Leuchtstoffe ist eine hohe Kristallinität mit wenig Oberflächendefektstellen wichtig. Zusätzlich verhindert das Vermeiden von funktionellen Gruppen in Lösungsmitteln wie beispielsweise Hydroxiden strahlungslose Relaxationen in Leuchtstoffen. Nach Abkühlen der Suspension kann schließlich mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt und die Partikel durch Zentrifugation von der IF befreit und gewaschen.

Für die vorliegende Arbeit wurden Synthesen in Tributylmethylammonium Bis(trifluoromethansulfon)imide ($[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$) durchgeführt sowie 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat ($[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$) als Reaktand verwendet. Die Ionischen Flüssigkeiten eignen sich als exzellente Mikrowellenabsorber und lassen sich mit Ethanol von den Partikeln waschen. Außerdem sind sie bis über 300 °C stabil, sodass eine hohe Kristallinität ebenso erreicht werden kann.

2.3 Mikrowellen-unterstützte Synthese

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit Materie kann zu unterschiedlicher Wechselwirkung führen. So regt die Absorption von Mikrowellenstrahlung im Wellenlängenbereich von 1 mm bis etwa 1 m (etwa 300 MHz bis 300 GHz) ein Molekül zur Rotation an, sodass das Medium erwärmt werden kann, wenn dieses ein permanentes Dipolmoment aufweist.

Durch ein schnell wechselndes elektromagnetisches Feld, richten sich die Dipole in dem angelegten Feld immer neu durch Rotation aus, wobei es zur inneren Reibung der Moleküle kommt. Da die Änderung der Polarisierung schneller als die Rotation der Dipole ist, kommt es außerdem zum sogenannten dielektrischen Verlust. Hierbei wird Strahlung vom Medium absorbiert und in thermische Energie umgewandelt, sodass es schließlich zur direkten Erwärmung des Moleküls führt. Wie gut ein Stoff Mikrowellenstrahlung absorbieren kann, wird über den sogenannten Verlustfaktor $\tan \delta$ (Gleichung 1) beschrieben. Er gibt das Verhältnis des dielektrischen Verlustes zur Dielektrizitäts-Konstante, also das Verhältnis der Effizienz Mikrowellenstrahlung in Wärme umzuwandeln gegen die Fähigkeit Moleküle zu polarisieren, wieder. Weiter ist der Verlustfaktor umgekehrt proportional zur Eindringtiefe D der Mikrowellenstrahlung. Je höher der Verlustfaktor, desto besser absorbiert das Molekül und umso schneller kann erwärmt werden. Der Wert selbst ist temperaturabhängig, wobei bei steigender Temperatur der Wert abnimmt und die Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung entsprechend zunimmt.^[12,23,24]

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1) \quad \begin{array}{ll} \epsilon'' & \text{Dielektrischer Verlust} \\ \epsilon' & \text{Dielektrizitäts-Konstante} \end{array}$$

Heizen mit einem traditionellen Ölbad oder einem elektrischen Heizpilz erwärmt die Probe durch Konvektion von Außen nach Innen, von der Glaswand über das Lösungsmittel bis schließlich zu den Reaktanden. Es herrscht dabei ein starker Temperaturgradient. Durch Verwendung von Mikrowellenstrahlung hingegen wird das Material selbst direkt erwärmt, sodass der Heizprozess daher deutlich schneller ablaufen kann. Hierdurch können folglich Zeit und Energie gespart werden und Reaktionen deutlich effizienter ablaufen. Besonders im Hinblick auf Nanopartikel kann durch Mikrowellenstrahlung eine bessere Größenverteilung sowie bessere physikalische Eigenschaften des Materials erhalten werden.

Für die vorliegende Arbeit wurden die Standard-Labor-Mikrowellen ROTAPREP der Firma MLS (Leutkirch, Deutschland) sowie MARS6 der Firma CEM (Kamp-Lintfort, Deutschland) verwendet. Beide wurden mit einer Frequenz von 2,45 GHz und einer maximalen Leistung von 1200 W bzw. 1800 W betrieben. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Kolben,