

Synthesemethoden

DOI: 10.1002/ange.200600244

Mikrowellen-unterstützte Synthese lumineszierender LaPO₄:Ce,Tb-Nanokristalle in ionischen Flüssigkeiten**

Gunnar Bühler und Claus Feldmann*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 65. Geburtstag gewidmet

Nanoskalige Leuchtstoffe sind von zunehmender Bedeutung für klassische Technologien (z.B. Displays, Lampen, Röntgendetektoren)^[1] und sind essenziell im Hinblick auf neuartige Anwendungsbereiche wie transparente lumineszierende Schichten oder Markierungen (z.B. auf Metall, Keramik, Kunststoff, Papier), lumineszierende Füllstoffe in transparenten Matrices (z.B. Glas, Kunststoff) sowie biomedizinische Anwendungen wie FRET-Assays (FRET = resonanter Fluoreszenzenergietausch), Biomarkierungen, optische Bildgebung oder Phototherapie.^[2]

II-VI- und III-V-Halbleiter-Quantenpunkte sowie Nanopartikel von Seltenerd-dotierten Metallphosphaten stellen den derzeitigen Stand der Technik mit Quantenausbeuten über 50 % dar;^[3] als besonders vorteilhaft haben sich dabei Kern-Schale-Strukturen erwiesen.^[4] Um lumineszierende Nanokristalle höchster Qualität zu erhalten, ist zum einen die Reaktionsführung bei erhöhter Temperatur (typischerweise 150–250 °C) erforderlich, um die Zahl der Gitterdefekte zu minimieren. Zum anderen sind koordinierende Lösungsmittel oder Stabilisatoren (z.B. Trioctylphosphin, Octylphosphat, Octylamin, Thioglycerin, Diethylenglycol, Ölsäure, Polyvinylpyrrolidon) wesentlich für die Steuerung der Partikelgröße, die Kontrolle des Agglomerationsgrads und die Abschirmung der Partikeloberflächen. Eine Modifizierung der resultierenden „synthesebestimmten“ Oberflächenkonditionierung erfordert zusätzliche Prozessschritte und bringt die Risiken von kolloidalem Kollaps, Agglomeration und Oberflächenzerstörung mit sich. Insgesamt ist die Synthese oftmals aufwändig und zeitintensiv. Häufig kommen zudem toxische Feststoffe, Lösungsmittel oder Stabilisatoren zum Einsatz. Alle genannten Aspekte können im Hinblick auf eine technische Anwendung zu erheblichen Einschränkungen führen.

Hier stellen wir eine neue und einfache Synthese intensiv lumineszierender LaPO₄:Ce,Tb-Nanokristalle vor, die auf ionischen Flüssigkeiten (ILs) als Reaktionsmedien basiert.

[*] Dr. G. Bühler, Prof. Dr. C. Feldmann

Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+ 49) 721-608-4892
E-Mail: feldmann@aoc1.uni-karlsruhe.de

[**] Wir danken Dr. S. Lebedkin und Prof. M. M. Kappes für Photolumineszenzmessungen sowie W. Send und Prof. D. Gerthsen für TEM-Untersuchungen. Weiterhin danken wir dem DFG-Zentrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) an der Universität Karlsruhe für die finanzielle Unterstützung.

ILs haben in den letzten Jahren wegen ihrer herausragenden Eigenschaften (z.B. weiter liquider Existenzbereich, thermische Stabilität, nichtkoordinierende Eigenschaften, elektrochemische Stabilität, einstellbare Lösungsmittelpolarität) beträchtliches Interesse gefunden.^[5] Von Bedeutung sind ILs inzwischen besonders in der organischen Synthese.^[6] Die Untersuchung ihres Potenzials bei der Synthese kristalliner Nanomaterialien steht dagegen noch am Anfang.^[7]

Wegen der nichtkoordinierenden Eigenschaften der ILs^[5,8] sollte ihre vollständige Entfernung nach der Synthese leichter als die von herkömmlichen, koordinierenden Lösungsmitteln sein. Allerdings ist davon auszugehen, dass die Oberflächenstabilisierung bei den erhöhten Temperaturen, wie sie für nichttagglomierende und hoch effiziente nanoskalige Leuchtstoffe erforderlich sind, deutlich geringer ist. Um eine Agglomeration zu vermeiden, haben wir die Strategie eines schnellen und kurzzeitigen Erhitzen verfolgt, wofür sich im Falle hochpolarer ILs eine Mikrowellenbestrahlung anbietet.

Im ersten Syntheseschritt wurde eine Lösung der Selten-erdmetallchloride in Tributylmethylammoniumtriflylimid und einem Cosolvens (z.B. EtOH, DMF, DMSO, Pyridin) bei 70°C zu der ebenfalls in IL und Cosolvens gelösten Phosphatvorstufe (z.B. H₃PO₄, Ammonium- oder Pyridiniumphosphat) gegeben. Die ionische Flüssigkeit wurde aus einer Vielzahl von Kandidaten wegen ihrer außergewöhnlichen thermischen und chemischen Stabilität ausgewählt.^[9] Die Fällung von LaPO₄:Ce,Tb erfolgte unmittelbar und gab sich durch das Auftreten einer schwachen Opaleszenz zu erkennen. Nachfolgend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter verminderter Druck entfernt. Im zweiten Schritt wurde die Kristallinität der vorgeformten Nanopartikel durch Erhitzen der Dispersion in einem Mikrowellenofen innerhalb von 10 s auf 300°C erhöht. Durch Zentrifugieren und geeignete Waschprozesse wurden die Nanokristalle mit Ausbeuten von 90% erhalten. Das gewonnene weiße Pulver kann mithilfe von Ultraschall leicht in Ethanol redispergiert werden. Bei Anregung mit UV-Licht zeigen die resultierenden transparenten Dispersionen eine intensive grüne Emission (Abbildung 1).

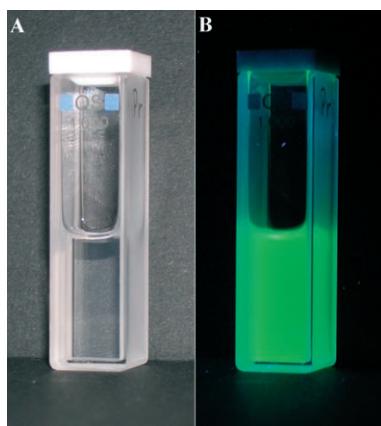


Abbildung 1. Transparente Dispersion redispergierter LaPO₄:Ce,Tb-Nanokristalle in Ethanol: A) an Tageslicht, B) unter UV-Anregung.

Größe und Morphologie der LaPO₄:Ce,Tb-Nanokristalle wurden mittels Transmissions- (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht. TEM-Aufnahmen zeigen sphärische bis leicht ellipsoidale Partikel mit einer Größe von 9–12 nm (Abbildung 2A). Die in hochauflösten Aufnah-

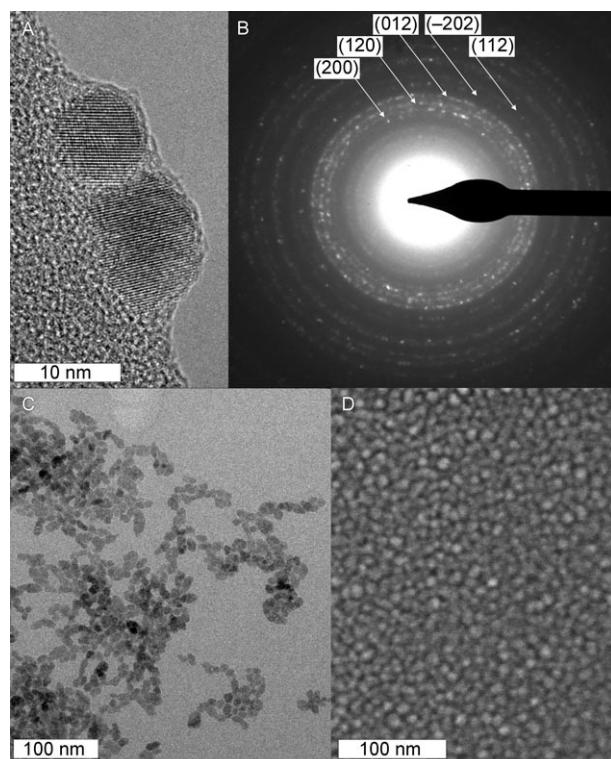


Abbildung 2. TEM- und SEM-Aufnahmen des erhaltenen LaPO₄:Ce,Tb: A) HR-TEM-Aufnahme mit Netzebenen; B) Elektronenbeugungsbild eines Partikelbündels mit Millerschen Indizes; C) TEM-Aufnahme und D) SEM-Aufnahme als Nachweis der Gleichförmigkeit der Partikel.

men sichtbaren Netzebenen belegen die Kristallinität der Partikel (Abbildung 2A,B). TEM/SEM-Aufnahmen von Proben, die aus einer Ethanol-Dispersion erhalten wurden, zeigen zudem das Vorliegen einer Vielzahl annähernd sphärischer und monodisperser Partikel. Durch statistische Auswertung von 170 Partikeln konnte hier ein Partikeldurchmesser von 10(1) nm ermittelt werden (Abbildung 2C,D).

Das nanokristalline Material hat Röntgenpulverdiffraktogrammen und der Elektronenbeugung zufolge eine monokline Kristallstruktur des Monazit-Typs (Abbildungen 2B und 3).^[10] Unter der Annahme sphärischer Partikel kann nach der Scherrer-Formel ein durchschnittlicher Partikeldurchmesser von 8 bis 10 nm ermittelt werden, was mit den elektronenmikroskopischen Daten übereinstimmt.

Die Verifizierung von Partikeldurchmesser und Größenverteilung erfolgte mit dynamischer Lichtstreuung. Zunächst wurde das erhaltene LaPO₄:Ce,Tb nach Waschen und Redispergieren in Ethanol untersucht (Abbildung 4 A). Berücksichtigt man eine geringe Abweichung zwischen der Viskosität des reinen Lösungsmittels und derjenigen der realen Dispersion, so stimmt der gemessene hydrodynamische Durchmesser mit 18 nm gut mit den Ergebnissen der Elek-

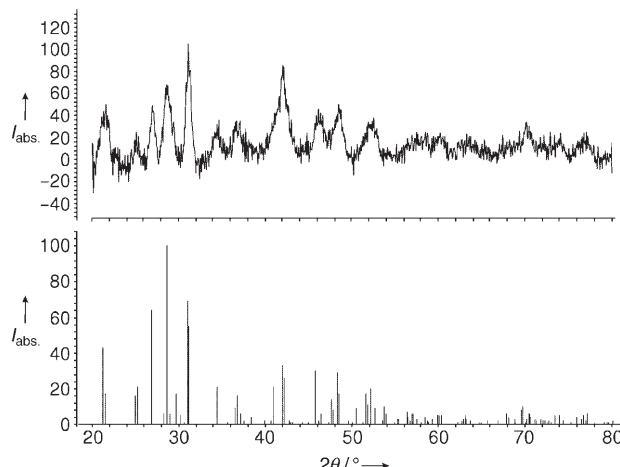


Abbildung 3. Oben: Röntgendiffraktogramm der LaPO₄:Ce,Tb-Nanokristalle. Unten (Referenz): JCPDS-Datei Nr. 84-600 (LaPO₄).

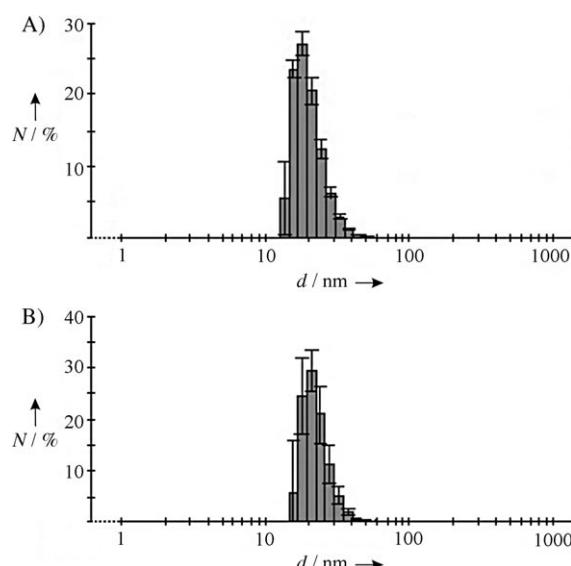


Abbildung 4. Partikelgrößenverteilung von LaPO₄:Ce,Tb: A) nach Synthese, Waschen und Redispergieren in Ethanol; B) nach Behandlung mit verdünnter NaCl-Lösung, Zentrifugieren und Redispergieren in Ethanol.

tronenmikroskopie überein. Durch Vergleich des Infrarotspektrums der reinen IL mit denen der LaPO₄:Ce,Tb-Pulver vor und nach dem Waschen kann die Oberflächenkonditionierung der Partikel verifiziert werden (Abbildung 5). Neben Schwingungsbanden, die Phosphat ($\tilde{\nu} = 1100\text{--}900$, $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) und Wasser ($\tilde{\nu} = 3500\text{--}3300$, 1630 cm^{-1}) zuzuordnen sind, treten schwache Absorptionsbanden ($\tilde{\nu}(\text{C-H}) = 2970\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{S-O}) = 1470\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$) auf, die von den Komponenten der IL stammen.^[11] Die effiziente Unterdrückung der Agglomeratbildung muss daher auf eine Ladungsstabilisierung der Partikel zurückgeführt werden.

Durch Zugabe einer verdünnten NaCl-Lösung zur Ethanol-Dispersion von LaPO₄:Ce,Tb kann die IL vollständig entfernt werden. IR-Spektren von auf diese Weise behandelten Pulverproben zeigen in der Tat keine Schwingungs-

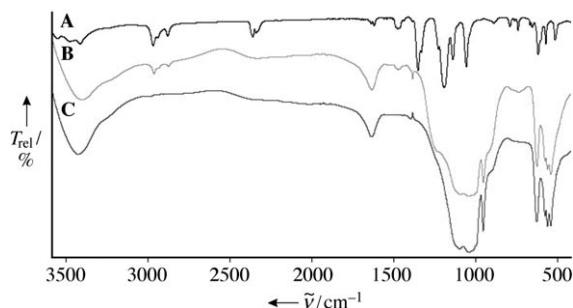


Abbildung 5. FT-IR-Spektren von A) reinem [MeBu₃N][{(SO₂CF₃)₂N}], B) LaPO₄:Ce,Tb nach der Synthese, C) LaPO₄:Ce,Tb nach Waschen mit verdünnter NaCl-Lösung.

banden mehr, die auf Bestandteile der IL zurückzuführen wären (Abbildung 5). Nach NaCl-Behandlung und Zentrifugation ist ein Redispergieren von LaPO₄:Ce,Tb, z.B. in Ethanol, durch verlängerte Ultraschallbestrahlung nach wie vor möglich. Mit 21 nm ist der mittlere Durchmesser annähernd identisch zu dem in der ursprünglichen Dispersion (Abbildung 4B); eine maßgebliche Agglomeration tritt also offensichtlich nicht auf. Dies ist insbesondere von Interesse, da keine koordinierenden Lösungsmittel und oberflächenaktiven Substanzen zugegen sind. Weiterhin eröffnet die leichte Entfernbarekeit der IL den Weg zu einer Oberflächenkonditionierung, die unabhängig von den Synthesebedingungen an die spezifischen Anforderungen einer speziellen Anwendung angepasst werden kann.

Die Lumineszenzeigenschaften von LaPO₄:Ce,Tb sind sowohl für den makroskopischen Festkörper als auch für das Nanomaterial hinreichend untersucht.^[3,12] Vor dem Energieübertrag von Ce³⁺ zu Tb³⁺ erfolgt eine UV-Anregung von Ce³⁺ über einen $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ -Übergang. Hiernach findet infolge einer $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ -Relaxation eine Tb³⁺-Emission von grünem Licht statt. Emissionsspektren des erhaltenen LaPO₄:Ce,Tb (45 Mol-%, 15 Mol-%) als Dispersion in Ethanol entsprechen den Erwartungen (Abbildung 6). Die Quantenausbeute beträgt 0.70(2) unter alleiniger Berücksichtigung der Tb³⁺-Emission und 0.90(2) bei Hinzunahme der Emission durch Ce³⁺. Diese Werte sind umso bemerkenswerter, als weder

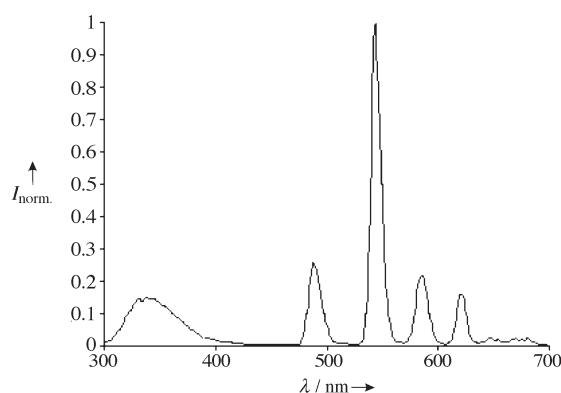


Abbildung 6. Normalisierte Photolumineszenz I_{norm} von nanokristallinem LaPO₄:Ce,Tb (45 Mol-%, 15 Mol-%), dispergiert in Ethanol ($\lambda_{\text{exc}} = 273\text{ nm}$).

eine anorganische Hülle noch koordinierende oberflächenaktive Substanzen zur Abschirmung der Nanokristalle erforderlich sind. Tatsächlich liegt die Quantenausbeute in der Größenordnung des makroskopischen Festkörpers (0.86 für die Tb-Emission, 0.93 für die Summe der Ce/Tb-Emission).^[13]

Nach unserer Kenntnis wird hier erstmals das Konzept einer Mikrowellen-unterstützten Synthese lumineszierender Nanokristalle in ionischen Flüssigkeiten vorgestellt.^[14] Basierend auf hohen Quantenausbeuten und einer Oberflächenausstattung, die nicht durch die Synthese vorgegeben ist, kann dieses Konzept für technische Anwendungen von großer Bedeutung sein. Die Vermeidung gesundheitsschädlicher Feststoffe, Oberflächenmodifikatoren und Lösungsmittel könnte sich dabei besonders für biomedizinische Anwendungen als vorteilhaft erweisen.

Experimentelles

Alle Arbeitsschritte wurden unter Verwendung üblicher Schlenkapparaturen durchgeführt. Alle Chemikalien wurden wie vom Hersteller erhalten eingesetzt. $[\text{MeBu}_3\text{N}][(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$ wurde gemäß einer literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[15]

Synthese: 124 mg (0.334 mmol) $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 140 mg (0.367 mmol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 47 mg (0.126 mmol) $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 5 mL EtOH und 10 mL IL gelöst. Eine Lösung aus 163 mg (1.66 mmol) kristalliner H_3PO_4 in 2 mL EtOH und 5 mL IL wurde unter intensivem Rühren über 30 min bei einer Temperatur von 70°C tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der transparenten Dispersion unter niedrigem Druck (10^{-2} mbar) auf 100°C erhöht und dann bei diesem Wert gehalten, bis die Gasentwicklung abgeschlossen war. Das Gefäß wurde weiterhin unter verminderter Druck gehalten und in einen Standard-Labormikrowellenofen überführt (MLS rotaprep). Hier wurde die Dispersion durch Bestrahlung mit 800 W etwa 10 s auf 300°C (pyrometrische Kontrolle) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die transparente Dispersion mit 20 mL EtOH verdünnt und das Reaktionsgefäß in ein Ultraschallbad überführt. Die Nanokristalle wurden durch dreimaliges Redispergieren in EtOH gewaschen und durch Zentrifugieren abgetrennt. Durch Trocknen unter verminderter Druck wurde der farblose Feststoff in Ausbeuten von 86–92 % erhalten. Für die weitere analytische Charakterisierung wurden die Nanokristalle wie erhalten oder nach Redispergieren in EtOH verwendet. Zur Entfernung der IL wurden 15 mL 0.08 M NaCl zu 15 mL einer $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ -Dispersion in EtOH gegeben. Diese Dispersion wurde zentrifugiert und der Feststoff in Ethanol redispergiert.

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) erfolgte in Polystyrol- oder Quarzküvetten mit einem Nanosizer ZS von Malvern Instruments. Vor der Untersuchung wurden die hochviskosen Dispersionen in ionischer Flüssigkeit mit Diethyenglycol verdünnt. Ethanol-Dispersionen wurden nur mit Ethanol verdünnt.

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurde mit einem Zeiss Supra 40 VP durchgeführt. Die Nanokristalle wurden auf Siliciumträgern aufgebracht und mit Platin beschichtet. Die Charakterisierung erfolgte bei Raumtemperatur, einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Arbeitsabstand von 3 mm.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenbeugung wurden mit einem Philips CM200 FEG/ST bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Proben wurden durch Zerstäuben einer Ethanol-Dispersion mit Ultraschall auf einem Lacey-Film-Kupfernetz vorbereitet.

Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) an Pulvern erfolgten mit einem STADI-P mit Ge-monochromatisierter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung.

Infrarotspektren (FT-IR) wurden mit einem Bruker Vertex 70 FT-IR aufgenommen. Die Proben wurden in KBr-Presslingen mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} untersucht.

Photolumineszenz(PL)-Messungen wurden mit einem Jobin Yvon Spex Fluorlog 3, das mit einer 450-nm-Xe-Lampe und Doppelmonochromatoren in Anregungs- und Emissionsstrahlgang ausgestattet war, aufgenommen. $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ -Dispersionen in Ethanol wurden in einer Standard-Quarzküvette bei Raumtemperatur vermessen. Emissionsspektren wurden gegen das Wellenlängenabhängige Ansprechverhalten des Spektrometers korrigiert. Die Quantenausbeute der Dispersion ($\phi_{\text{PL-LaPO}_4}$, $\lambda_{\text{exc}} = 273\text{ nm}$) wurde bezogen auf die Quantenausbeute von Cumarin 307 in Methanol ($\phi_{\text{PL-Cumarin}} = 0.95(2)$, $\lambda_{\text{exc}} = 273\text{ nm}$) mit analoger optischer Dichte bestimmt.^[16]

Eingegangen am 19. Januar 2006,
veränderte Fassung am 6. April 2006

Stichwörter: Ionische Flüssigkeiten · Kolloide · Lumineszenz · Mikrowellen · Synthesemethoden

- [1] *Phosphor Handbook* (Hrsg.: S. Shionoya, W. M. Yen), CRC, Boca Raton, 1999.
- [2] a) T. Pellegrino, S. Kudera, T. Liedl, A. M. Javier, L. Manna, W. Parak, *Small* **2005**, *1*, 48; b) C. Y. Zhang, H. C. Yeh, M. T. Kuroki, T. H. Wang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 826; c) S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltesz, A. M. DeGrand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *22*, 93; d) B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science* **2002**, *298*, 1759; e) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 19.
- [3] a) C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 101; b) S. T. Selvan, C. Bullen, M. Ashokumar, P. Mulvaney, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 985; c) K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 573; d) X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59; e) T. Vossmeye, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popov, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7665; f) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 8706.
- [4] a) J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N. E. Scott, V. Bulovic, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2154; b) J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2004**, *20*, 11763; c) K. Kömpel, H. Borchart, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5513; d) M. T. Harrison, S. V. Kershaw, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 123.
- [5] a) *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, 2002; b) W. Xu, C. A. Angeli, *Science* **2003**, *302*, 422; c) P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- [6] a) T. J. S. Schubert, *Nachr. Chem.* **2005**, *53*, 1222; b) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667; c) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- [7] a) B. Smarsly, H. Kaper, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3809; b) M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4989; c) H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 3026; d) T. Nakashima, N. Kimizuka, J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 6386; e) G. S. Fonseca, A. P. Umphere, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
- [8] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [9] A. Tellenbach, C. Feldmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [10] D. F. Mullica, W. D. Milligan, D. A. Grossie, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *95*, 231.
- [11] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnike, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [12] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.
- [13] B. M. J. Smets, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *16*, 283.
- [14] G. Bühler, C. Feldmann, DE 10 2006 001 414.6.
- [15] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [16] S. Lebedkin, T. Langetepe, P. Sevillano, D. Fenske, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9019.