

Lumineszierende, transparente Nanokomposite
– Synthese und Charakterisierung

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

M. Sc. Holger Althues
geboren am 18.07.1977 in Hamminkeln

Gutachter: Prof. Dr. S. Kaskel
Prof. Dr. A. Eychmüller
Prof. Dr. C. Feldmann

Eingereicht am: 28.03.2007

Tag der Verteidigung: 25.06.2007

In dem Zeitraum der Promotion wurde ich von vielen Menschen in verschiedenen Bereichen unterstützt und möchte mich herzlich dafür bedanken.

Besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Stefan Kaskel für die Bereitstellung eines abwechslungsreichen und interessanten Themas, sowie für viele wertvolle, wissenschaftliche Diskussionen und die Betreuung der Arbeit.

Prof. Dr. Ferdi Schüth und seiner Arbeitsgruppe für die Unterstützung während meines Aufenthaltes am MPI für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr.

Prof. Dr. Dan Shantz und Dr. Shane Carr für die Gastfreundschaft und den wissenschaftlichen Austausch während meines Aufenthaltes an der Texas A&M University in College Station.

Prof. Dr. Ulrich Kynast für die Bestimmung der Quantenausbeute an Nanokompositen.

Dr. Paul Simon, Dr. G.-M. Kim und Dr. Wilfried Sigle für TEM-Untersuchungen.

Hannelore Dallmann für thermogravimetrische Untersuchungen und Gudrun Auffermann für Elementaranalysen.

Frauke Philipp, Andrea Klausch und Conny Rödel für ihre Arbeit als studentische Hilfskraft. Julia Henle, Christian Schrage, Piotr Krawiec und dem gesamten Arbeitskreis Kaskel für eine tolle Arbeitsatmosphäre und viele Diskussionen.

Meinen Freunden und meiner Familie für die Unterstützung.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner lieben Freundin Sarah, die mich nach Dresden begleitet und mich zu jeder Zeit mit ganzem Herzen unterstützt hat.

1. Motivation	5
2. Stand der Forschung	8
2.1 Funktionelle Nanopartikel/Polymer-Komposite.....	8
2.1.1 Anforderungen an Nanopartikel	10
2.1.2 Präparationsmethoden für Nanokomposite.....	13
2.1.3 Funktionen und Anwendungen von Nanokompositen	18
2.2 Lumineszierende Nanopartikel - Eigenschaften und Präparation.....	22
2.2.1 Allgemein	22
2.2.2 Zinksulfid	23
2.2.3 Zinkoxid.....	27
2.2.4 Yttriumvanadat	30
3. Methoden und Experimentelles	32
3.1 Strukturelle Charakterisierung von Nanopartikeln und Nanokompositen ...	32
3.1.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	32
3.1.2 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)	34
3.1.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)	35
3.1.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	36
3.1.5 Vergleich	36
3.2 Optische Charakterisierung von Nanokompositen	37
3.2.1 UV-Vis-Spektroskopie	37
3.2.2 Fluoreszenzspektroskopie	38
3.2.3 Trübungsmessung (Haze).....	39
3.3 Synthesevorschriften.....	40
3.3.1 Verwendete Chemikalien	40
3.3.2 Herstellung der ZnS:Mn/PAA/PMMA-Nanokomposite	44
3.3.3 Tintenstrahldrucken der ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure	45
3.3.4 Herstellung der ZnS:Mn/PLA-Nanokomposite.....	46
3.3.5 Herstellung der ZnS:Cu/PLA-Nanokomposite	46
3.3.6 Herstellung der ZnS:Mn/PMMA- und ZnS:Cu/PMMA- Nanokomposit- dünnfilme.....	47
3.3.7 Herstellung der ZnO/PBDMA-Nanokomposite	48
3.3.8 Herstellung der ZnO/PLA-Nanokomposite	49
3.3.9 Herstellung der YVO ₄ :Eu/PMMA-Nanokomposite	49
3.3.10 Herstellung der YVO ₄ :Eu/PLA-Nanokomposite.....	50

3.3.11	Erstellung von ternären Phasendiagrammen	51
3.4	Verwendete Geräte und Einstellungen	52
4.	Ergebnisse und Diskussion	56
4.1	ZnS/Polymer-Nanokomposite	56
4.1.1	ZnS:Mn-Nanopartikel	58
4.1.2	ZnS:Mn/PAA(PMMA)-Nanokomposite	63
4.2.2	ZnS:Mn/PLA-Nanokomposite	70
4.2.3	ZnS:Cu-Nanopartikel	73
4.2.4	ZnS:Mn- und ZnS:Cu/PMMA-Filme	79
4.2.5	Schlussfolgerung ZnS/Polymer-Nanokomposite	81
4.2	ZnO/Polymer-Nanokomposite	82
4.2.1	ZnO-Nanopartikel - Dispersion in BDMA	83
4.2.2	ZnO/PBDMA-Nanokomposite	90
4.2.3	ZnO-Nanopartikel- Alkyfunktionalisierung	96
4.2.4	ZnO/PLA-Nanokomposite	101
4.2.5	Schlussfolgerung ZnO/Polymer-Nanokomposite	103
4.3	YVO ₄ :Eu/Polymer-Nanokomposite	104
4.3.1	Polymerisierbare Mikroemulsionen	105
4.3.2	YVO ₄ :Eu-Nanopartikel – Mikroemulsionsmethode	111
4.3.3	YVO ₄ :Eu/PMMA-Nanokomposite	114
4.3.4	YVO ₄ :Eu-Nanopartikel - Phasentransfer	117
4.3.5	Schlussfolgerung YVO ₄ :Eu/Polymer-Nanokomposite	123
5.	Zusammenfassung	125
6.	Ausblick	128
7.	Literatur	129

1. Motivation

Die Integration von anorganischen Nanopartikeln in transparente Polymermatrizes ermöglicht die Kombination zweier unterschiedlicher Werkstoffklassen. In solchen Nanokompositmaterialien können eine Vielzahl von Funktionen und Eigenschaften anorganischer Festkörper auf Polymere übertragen werden, die sich ihrerseits durch eine hervorragende Prozessierbarkeit, einen geringen Preis, hohe Transparenz und einen großen wirtschaftlichen Markt auszeichnen. Zu den Eigenschaften und Funktionen, die mit anorganischen Materialien beeinflusst oder generiert werden können, gehören UV-Schutz, Flammschutz, elektrische Leitfähigkeit, mechanische Stabilität, thermische Stabilität, veränderter Brechungsindex, Farbe und Lichtkonversion.

Ein entscheidender Vorteil von Nanopartikeln ($d < 100 \text{ nm}$) gegenüber mikrokristallinen Pulvern ($d = 0,1\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$) für die Verwendung in Kompositen ist die geringe Lichtstreuung, die Strukturen mit Durchmessern im Nanometerbereich hervorrufen. Während größere Partikel in Kompositmaterialien aufgrund der Streuung zur Eintrübung führen, kann durch die homogene Verteilung von Nanopartikeln die Transparenz der Matrix erhalten bleiben. So können auch optische Funktionen der anorganischen Materialien in transparente Polymere integriert und nutzbar gemacht werden. Die Herausforderung bei der Herstellung von Nanokompositen ist also die Bereitstellung von nanoskaligen Partikeln und die aggregatfreie und homogene Dispergierung im Polymer. Mit klassischen Herstellungsverfahren wie dem Schmelzkompondieren ist eine aggregatfreie Verteilung von pulverförmigen Zusätzen nur schwer zu erreichen. Ein viel versprechendes Verfahren basiert auf der in-situ-Polymerisation von Partikeldispersionen in Monomeren. Dabei sind kolloidchemische Methoden notwendig, um die Partikel als stabile Dispersion darzustellen und die Aggregation während der Polymerisation zu verhindern.

In der vorliegenden Arbeit sollten lumineszierende Nanopartikel für die Funktionalisierung transparenter Kunststoffe verwendet werden. Dadurch entstehen lumineszierende Nanokompositmaterialien, die für Anwendungen in den Bereichen Displaytechnologie, Leuchtdioden und Beleuchtungselemente genutzt werden können. Diese Nanokomposite bieten außerdem durch ihre Emission ein

anschauliches Beispiel für die Integration einer optischen Funktion in transparente Polymere.

Nanoskalige Leuchtstoffe auf der Basis von Cadmiumselenid wurden bereits mit Polymeren kombiniert und die Verwendung der resultierenden Komposite als Lichtkonverter ^[1] und als elektrolumineszierende Schichtsysteme ^[2] in LED-Anwendungen demonstriert. Die Toxizität der anorganischen Komponente schränkt dabei jedoch die kommerzielle Nutzung erheblich ein. Für alternative, ungiftige Partikelsysteme sind nur wenige Arbeiten bekannt.

In dieser Arbeit sollten neue Methoden zur Herstellung von transparenten, lumineszierenden Nanokompositmaterialien entwickelt werden. Um technische Anwendungen zu ermöglichen, sollte auf die Verwendung von giftigen und teuren Chemikalien und aufwendigen Methoden verzichtet werden.

Ein viel versprechender Ansatz, der dabei verfolgt werden sollte, beruht auf der Verwendung von Mikroemulsionen, die als Reaktionsmedium zur Synthese nanoskaliger Materialien dienen. Wird die Ölphase einer inversen Mikroemulsion durch ein reaktives Monomer ersetzt, kann die gesamte Mischung polymerisiert werden. Auf diesem Weg kann die Partikelgenerierung in-situ in dem Monomer durchgeführt werden und durch die Polymerisation gelangt man direkt zu Kompositmaterialien. Für diese neue Herangehensweise wurden in dieser Arbeit geeignete Tensidsysteme gesucht, die Phasengrenzen der transparenten Mikroemulsionen ermittelt und anhand von pseudoternären Phasendiagrammen dargestellt. Am Beispiel von Europium-dotierten Yttriumvanadat-Nanopartikeln ($\text{YVO}_4:\text{Eu}$) wurde die Eignung der Mikroemulsionsmethode zur Herstellung von lumineszierenden, transparenten Nanokompositen gezeigt. Des Weiteren wurden Methoden entwickelt, die bekannte Präparationsvorschriften für die Nanopartikelsynthese verwenden und durch weitere Schritte der Oberflächenmodifikation und des Transfers in Monomere die Herstellung von transparenten Nanokompositen erlauben. Neben $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ wurden Leuchtstoffnanopartikel bestehend aus ZnO und dotiertem ZnS hergestellt und mit den entwickelten Methoden in Polymere eingebracht. Bei den verwendeten Monomeren handelt es sich um handelsübliche Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich zur thermischen Polymerisation oder Strahlungshärtung eignen und transparente Polymere bilden.

Durch Trübungs- und Transmissionsmessungen sollten die Nanokompositmaterialien auf ihre Transparenz untersucht werden. Verschiedene Methoden zur strukturellen Charakterisierung wurden eingesetzt, um die Partikelgröße der Nanoteilchen und die Verteilung in den Polymermatrizes zu bestimmen.

2. Stand der Forschung

2.1 Funktionelle Nanopartikel/Polymer-Komposite

Durch die Integration von anorganischen Nanopartikeln in Polymere können die Eigenschaften beider Materialklassen miteinander kombiniert werden. Das kann zum einen zu neuen Funktionalitäten des Polymers führen, aber auch neue Verarbeitungsprozesse für anorganische Materialien ermöglichen. Polymere können beispielsweise mit Spritzguss- und Extrusionsverfahren in verschiedenste dreidimensionale Formen sowie mit Spincoating oder Gießverfahren zu dünnen Filmen verarbeitet werden. Anorganische Füllstoffe wurden schon seit den ersten Entwicklungen der Polymere für die Verbesserung der mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität eingesetzt. Die dabei verwendeten Pulver bestehen allerdings aus Partikeln mit Partikelgrößen von mehreren Mikrometern. Kommerziell erhältliche Füllstoffe, so wie Ruß oder Kieselsäure (Aerosil, Degussa), können zwar mit nanoskaligen Primärpartikeln ($d < 50$ nm) hergestellt werden, diese weisen aufgrund des Herstellungsprozesses (Flammenpyrolyse) aber eine komplexe Aggregatstruktur auf. Schichtsilikate wurden ebenfalls vielseitig für die Verstärkung von Polymeren verwendet ^[3-7]. Kationen in den Zwischenschichten der Silikate konnten mit Alkylammonium-Ionen ausgetauscht werden ^[8]. Diese organische Modifizierung dient nicht nur zur Anpassung an die Polarität der Polymerumgebung, sondern ermöglicht auch das Eindringen von Monomeren oder einer Polymerschmelze in die Zwischenschichten der Silikate und kann dadurch zur Delamination der nur wenige Nanometer dicken Schichten führen. Durch diese Technik entstehen homogene Nanokomposite mit verbesserten mechanischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere mit verringerter Gasdurchlässigkeit und Entflammbarkeit ^[9-12]. Über die Sol-Gel-Methode hergestellte, oxidische Nanomaterialien auf der Basis von SiO_2 ^[13-16], TiO_2 ^[17-19], Al_2O_3 ^[16, 20, 21] und ZrO_2 ^[22, 23] wurden ebenfalls in verschiedene Polymermatrizes eingebracht. Auch für diese Materialien findet man eine mechanische Verstärkung der Werkstoffe. Mit Halbleiternanopartikeln bestehend aus ZnS ^[24, 25], ZnO ^[26, 27], CdS ^[28], CdSe ^[1], CdTe , HgTe ^[29], PbS ^[30, 31], aber auch metallischen Nanopartikeln aus Au ^[32] oder Ag ^[33] wurden optische Funktionen in Polymermatrizes integriert ^[34, 35]. Kohlenstoffnanoröhren ^[36, 37] wurden zur mechanischen Verstärkung und Erhöhung

der Leitfähigkeit in Polymere dispergiert. Nanoskaliges Fe_3O_4 [38] wurde zur Integration von magnetischen Eigenschaften in Polymere verwendet. Eine Übersicht bisher realisierter und beschriebener Nanokompositmaterialien ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht bisher hergestellte Nanokompositmaterialien

Anorg. Material	Polymermatrix	Funktion	Literatur
Schichtsilikate	Polyolefine, PMMA, PS, Polyurethan, Polyamid-6, PET	Mech. Verstärkung, Gasdurchlässigkeit, Flammschutz	[4, 6, 7, 9, 12]
SiO_2	PMMA, Polyolefine, Polyacrylate	Mech. Verstärkung	[13-15, 23, 39]
TiO_2	PET, Polyacrylate, Polyolefine, PVA, Polyurethan	UV-Absorption, Brechungsindexerhöhung	[17, 40-42]
Al_2O_3	PMMA, Polyolefine	Mech. Verstärkung	[20, 21, 43]
ZrO_2	PMMA	Mech. Verstärkung	[23]
ZnO	PMMA, PS, Polyacrylate, Polyolefine	UV-Absorption, Thermische Stabilisierung	[44-47]
ZnS	PS, PS-Polydimethylacrylamid	Lumineszenz, Brechungsindexerhöhung	[24, 25, 48, 49]
CdS	PMMA, Dendrimer	Lumineszenz	[28, 50]
CdSe	PPV, Polyacrylate	Lumineszenz	[1, 2]
CdTe	Polyacrylate	Lumineszenz	[29]
HgTe	Polyacrylate	Lumineszenz	[29]
PbS	Gelatine, PEO, Polythiourethan	Brechungsindexerhöhung	[31, 51, 52]
PbSe	Polycarbazol	Brechungsindexerhöhung	[53]
Au	Gelatine, PDMS	Brechungsindexerniedrigung, Absorption	[32, 54]
Ag	Epoxyharz	Dielektrische Eigensch.	[55]
Fe_3O_4	PMMA	Ferromagnetismus	[38]
Kohlenstoffnanoröhren	Polyacrylate, Polyolefine	Leitfähigkeit Mech. Verstärkung	[37, 56]

Prinzipiell sind also der Auswahl der anorganischen Komponente und auch der Polymermatrix keine Grenzen gesetzt. Eine große Herausforderung bleibt jedoch die Herstellung der Materialien. Höhere Partikelanteile (> 5 Gew. %) führen in vielen Fällen zur Eintrübung der resultierenden Komposite. Für die Integration der Partikel in transparente Polymere ist es notwendig, die Aggregation der Partikel einzuschränken und die nanoskaligen Primärpartikel separiert und homogen im Polymer zu dispergieren. Spezielle Oberflächenmodifizierungen und kolloidchemische Stabilisierungsmethoden müssen für die aggregatfreie Synthese und die Anpassung an die Polymermatrix angewendet werden. Die Chemie der Nanokomposite ist somit ein interdisziplinäres Forschungsfeld, das Kenntnisse über anorganische Festkörper, kolloidchemische Methoden und makromolekulare Chemie erfordert.

Im Folgenden werden Voraussetzungen und Methoden für die Herstellung von transparenten Nanokompositmaterialien vorgestellt. Des Weiteren werden typische Funktionen der nanoskaligen Füllstoffe und daraus resultierende Anwendungen der Nanokomposite diskutiert.

2.1.1 Anforderungen an Nanopartikel

Die wichtigste Voraussetzung, die Nanopartikel erfüllen müssen, um als Füllstoffe in transparenten Polymeren eingesetzt zu werden, ist eine geringe Größe. Typischerweise sind Partikeldurchmesser kleiner als 50 nm notwendig, um optisch transparente Materialien zu erhalten. Der Grund dafür liegt in der stark zunehmenden Streulichtintensität mit zunehmender Partikelgröße. Dieser Zusammenhang wird durch das Gesetz von Rayleigh beschrieben:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left[\frac{3\phi_p x r^3}{4\lambda^4} \left(\frac{n_p}{n_m} - 1 \right) \right]} \quad (1)$$

Dabei ist I die Intensität des transmittierten, I_0 die Intensität des Eingangstrahls, r der Radius kugelförmiger Partikel, n_p der Brechungsindex der Partikel und n_m der Brechungsindex der Matrix. λ ist die Wellenlänge des Lichts, ϕ_p der Volumenanteil der Partikel und x die optische Weglänge. Eine hohe Streuintensität steht in Zusammenhang mit einer trüben Erscheinung des Nanokompositmaterials und damit mit einem Qualitätsverlust des Materials für optische Anwendungen. Die genaue

Partikelgröße, die für transparente Materialien unterschritten werden muss, ist außerdem abhängig vom Brechungsindexunterschied zwischen Matrix und Partikel. Wenn beide Brechungsindizes gleich sind, wird die Streuintensität null und damit unabhängig von der Partikelgröße. Neben der Streuung führt die Reflexion an den Grenzflächen zwischen Polymer und Luft zu Verlusten in der Transmission (siehe Kapitel 3.2.1).

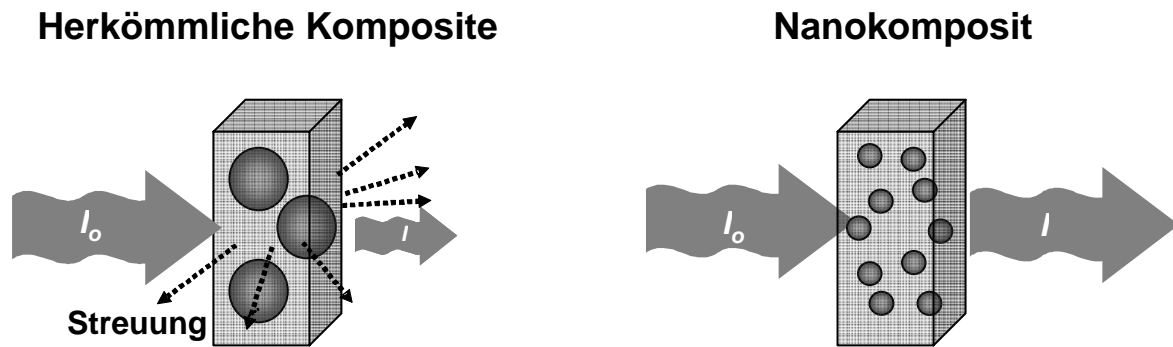


Abbildung 1: In Nanokompositen ist die Streuung an Partikeln minimiert und die Transparenz der Polymermatrix bleibt erhalten.

Eine kleine Partikelgröße erlaubt weiterhin eine viel homogenere Verteilung des anorganischen Materials und führt gleichzeitig zu einer drastischen Erhöhung der Grenzfläche zwischen Polymer und Partikeln. Wenn man beispielsweise für ein Nanokomposit mit 20 vol% Partikelanteil den Partikelradius um den Faktor 10 verringert, nimmt die Anzahl der Partikel um den Faktor 1000 und die Grenzfläche um den Faktor 10 zu. Durch die hohe Grenzflächenenergie, die sich durch die Zunahme des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses mit abnehmender Partikelgröße ergibt, neigen Nanoteilchen zur Aggregation. Partikelaggregate verringern wiederum die Homogenität der Partikeldispersion und können als Streuzentren wirken. Um die Grenzflächenenergie zwischen Partikeln und Matrix zu minimieren, sind Methoden zur Oberflächenmodifizierung und Stabilisierung der Nanopartikel, bzw. zur Anpassung an das Polymer entwickelt worden.

Ein geeigneter Oberflächenstabilisator sollte dabei 2 Bedingungen erfüllen. Eine Ankergruppe wird für die Anbindung an die Partikeloberfläche und der Rest des Moleküls für die Wechselwirkung mit der Polymermatrix benötigt. Funktionelle Gruppen wie $R-NH_2$, $-SH$, $-COOH$, $-SO_2OH$, $-PO(OH)_2$ sind in der Lage, durch koordinative, elektrostatische oder Wasserstoffbrückenbindungen als Anker zu agieren. Kovalente Anbindung an oxidische Oberflächen kann durch Silanisierung

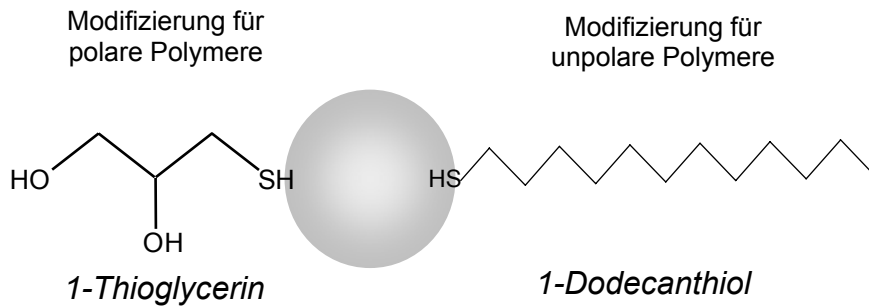


Abbildung 2: Anpassung der Oberflächenliganden an verschiedene Polymersysteme

erfolgen. Der Rest des Stabilisatormoleküls kann durch kovalente Bindung (in-situ-Polymerisation (Kapitel 2.1.2)) oder durch van der Waals Kräfte an die Polymermatrix angebunden werden. In jedem Fall ist die Wahl des Stabilisators entscheidend für die Minimierung der Grenzflächenenergie und dadurch für eine stabile und homogene Dispersion der Teilchen in den resultierenden Kompositen. Thiolgruppen (R-SH) können beispielsweise fest an Gold-, Silber- oder II-VI-Halbleiter-Oberflächen angebunden werden. Wenn die Thiole lange Alkylreste, wie zum Beispiel im Dodecylthiol, aufweisen, eignen sie sich zur Stabilisierung von Silber Nanopartikeln bei der Herstellung von Ag/HDPE-Nanokompositen durch ein Gießverfahren ^[57].

Das gleiche Molekül wurde zur Modifizierung von CdTe- und HgTe-Nanopartikeln für die in-situ-Polymerisation von Poly(laurylmethacrylat) Nanokompositen verwendet ^[58]. Für die Herstellung von polaren Nanokompositen aus wässriger Lösung werden polare Stabilisatoren, wie zum Beispiel 1-Thioglycerin oder Thioglykolsäure in CdS- und CdTe/Poly(vinylacetat-co-crotonsäure)-Nanokompositfilmen, eingesetzt ^[59].

Des Weiteren wurde gezeigt, dass Nanopartikel auch nach der Synthese eine andere Oberflächenfunktionalität erhalten können. So können bekannte Partikelsynthesen in Wasser verwendet und die Teilchen dennoch für die Integration in unpolare Polymere eingesetzt werden. Eine elegante Methode für diesen Zweck ist der Phasentransfer der Teilchen. So konnten hydrophil funktionalisierte II-VI-Halbleiter durch einen Ligandenaustausch mit Dodecylthiol in eine unpolare Phase transferiert werden ^[29]. Goldnanopartikel wurden durch Alkylamine phasentransferiert. Dabei koordiniert das Amin nicht direkt an der Partikeloberfläche, sondern wechselwirkt mit den Carboxylgruppen der hydrophilen Oberflächenliganden ^[60]. Eine weitere Methode zur Modifizierung von Partikeloberflächen ist die Silanisierung. Beispielsweise wurde 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat verwendet, um ein SiO₂-

Netzwerk auf der Oberfläche von ZnO-Nanopartikeln durch Sol-Gel-Chemie zu erzeugen. Der Propylmethacrylat-Rest erlaubt die homogene Integration in Poly(hydroxyethylmethacrylat) ^[61] in dem darauf folgenden in-situ-Polymerisationsprozess.

Zusammenfassend sind eine kleine Partikelgröße und eine gute Kontrolle über die Oberflächenchemie essentiell für die Präparation von homogenen und transparenten Nanokompositen.

2.1.2 Präparationsmethoden für Nanokomposite

Es gibt eine Vielzahl von Synthesestrategien für Nanokompositmaterialien, wobei eine Einteilung in 3 verschiedene Gruppierungen vorgenommen werden kann. In allen Fällen wird von einer Partikeldispersion in einer flüssigen Phase ausgegangen, die sich durch die Art der Flüssigkeit unterscheidet. Bei dem so genannten Kompoundieren oder der Schmelzverarbeitung werden die Partikel in die Polymerschmelze dispergiert und die Komposite werden durch Schmelzextrusion erhalten (Abbildung 3a). Dabei handelt es sich um die klassische Methode zur Herstellung von Kompositmaterialien auf der Basis von thermoplastischen Polymeren. Gießverfahren gehen von einer Dispersion der Nanopartikel in Polymerlösungen aus, wobei die Komposite durch Lösungsmittelverdampfung entstehen (Abbildung 3b). Die Mischungen können entweder in Behälter gegossen oder als dünne Schicht auf Substrate aufgebracht werden. Eine gute Löslichkeit des Polymers und eine gute Dispergierbarkeit der Nanopartikel in den Lösungsmitteln, bzw. in den Polymerlösungen, sind bei dieser Methode entscheidend, um zu homogenen Materialien zu gelangen. Dünne Kompositfilme (1 - 100 nm) werden typischerweise durch Spincoating der Polymer/Partikel-Lösung hergestellt. Die Verdampfung des Lösungsmittels findet dabei während des Beschichtungsprozesses statt und man erhält homogene Schichten.

Bei dem Gießverfahren kann die Polymersynthese getrennt von der Partikelsynthese und der Nanokompositherstellung durchgeführt werden. Dadurch sind auch komplexere Polymerarchitekturen zugänglich. Sooklal haben nach dieser Methode CdS/Dendrimer-Nanokomposite synthetisiert ^[50]. Auf ähnliche Art und Weise wurden konjugierte Polymere mit InAs-Nanopartikeln zur Herstellung von LED Bauteilen kombiniert ^[62]. Für dickere Polymerschichten ist der Verdampfungsvorgang kritischer

und kann mehrere Stunden und Tage andauern. ZnO/PS-Nanokomposite wurden aus Lösung in N,N-Dimethylacetamid gegossen. Der Gieß- und Trocknungsschritt dauerte mehrere Tage und ein Heißpressen wurde angeschlossen, um Lösungsmittelreste zu entfernen und um homogene Nanokomposite zu erhalten ^[47].

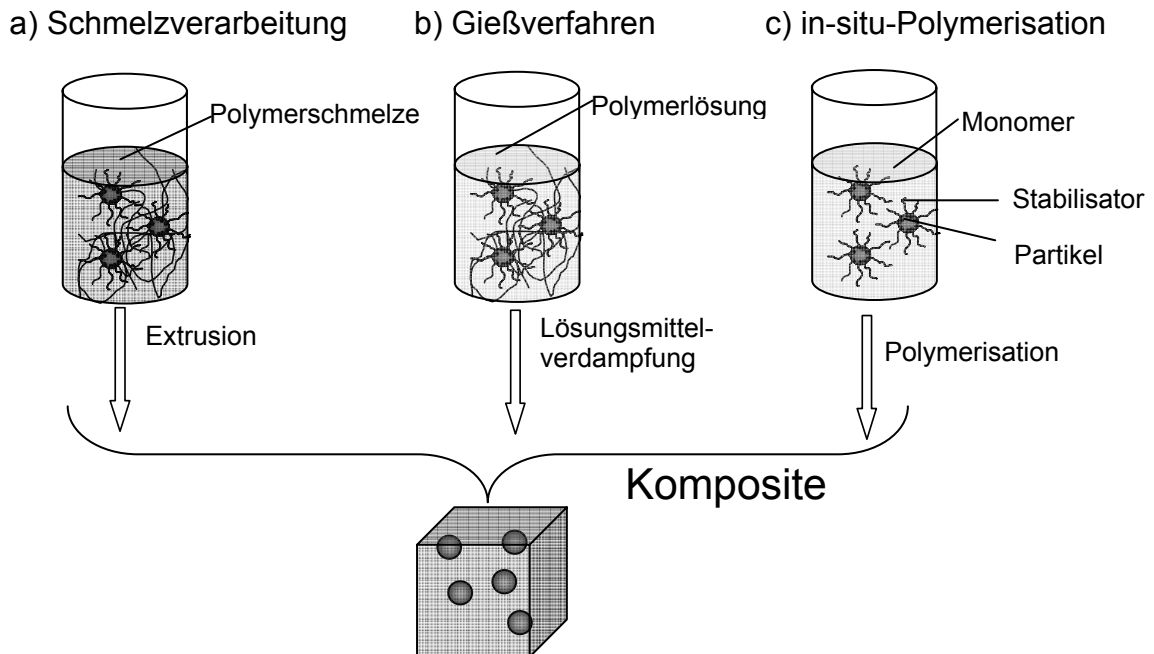


Abbildung 3: Herstellungsmethoden für Nanokomposite in einem schematischen Überblick

Partikeldispersionen in Monomeren und anschließende Polymerisation resultieren in Nanokompositen nach der so genannten in-situ-Polymerisation (Abbildung 3c). Eine hohe Stabilität der Dispersion ist Voraussetzung für diese Methode und daher kommt der Oberflächenmodifizierung der Partikel eine besondere Bedeutung zu. Neben der Dispergierbarkeit in dem Monomeren kann über die Stabilisatoren eine direkte Anbindung an die resultierende Polymermatrix erfolgen.

Im einfachsten Fall werden tensidartige Moleküle eingesetzt, die an der Partikeloberfläche adsorbieren und durch ihren organischen Rest eine hohe Dispergierbarkeit in Monomeren gewährleisten. Während der Polymerisation werden die Partikel dabei homogen in die Matrix eingebaut. So wurden beispielsweise CaCO_3 -Partikel mit Stearinsäure stabilisiert und durch in-situ-Polymerisation in PMMA eingebettet. Die Verwendung von Stearinsäure erhöht dabei deutlich die Kompatibilität mit dem Polymer und führt zu transparenten Nanokompositen ^[63].

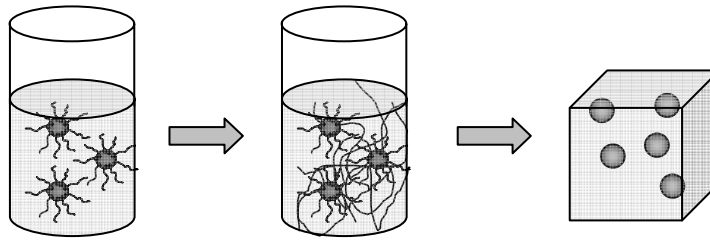


Abbildung 4: In-situ-Polymerisation unter Verwendung tensidartiger Stabilisatoren (so genannte ad-polymerisation)^[64]

So genannte „Pfropf“ (engl.: *grafting*)-Techniken nutzen Moleküle, die an der Partikeloberfläche adsorbieren können und gleichzeitig kovalent mit der Polymermatrix verbunden sind. So können beispielsweise ganze Polymerstränge über funktionelle Gruppen an die Nanopartikel angebunden werden („*grafting to*“). Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von Monomeren, die an der Partikeloberfläche adsorbiert werden können und von dort aus polymerisiert werden („*grafting from*“). Durch diese Techniken werden die dispergierten Nanopartikel während der Polymerisation im entstehenden Polymer eingekapselt und es bleiben keine niedermolekularen Verbindungen, die die Polymereigenschaften beeinflussen könnten, zurück.

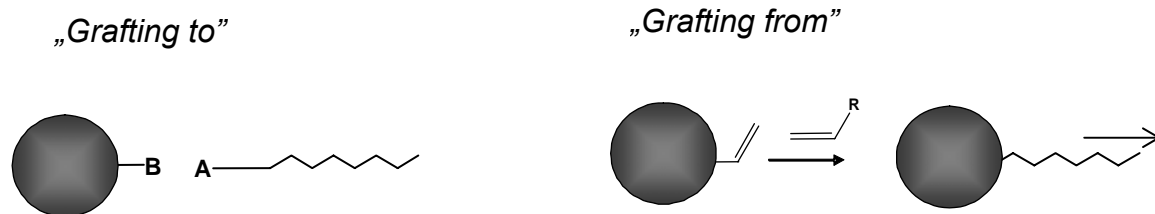


Abbildung 5: Pfropftechniken für die Herstellung von Nanokompositen durch die in-situ-Polymerisation. (A = Ankergruppe des Polymers, B = Reaktive Gruppe auf der Partikeloberfläche)

Die „*grafting from*“ Methode wurde beispielsweise von Lü et al. verwendet, um transparente ZnS/Polymer-Nanokomposite in einer Massepolymerisation mit hohem Partikelanteil zu präparieren. N,N-Dimethylacrylamid (DMAA) diente dabei als koordinierendes Monomer und wurde mit Styrol und Divinylbenzol copolymerisiert [24].

Nach einer weiteren „*grafting from*“ Methode werden die Partikeloberflächen durch Polymerisationsinitiatoren funktionalisiert. So kann die Polymerisationsreaktion von der Partikeloberfläche aus gestartet werden. Je nach Funktionalisierung können so

anionische, kationische oder freie radikalische Polymerisationen durchgeführt werden ^[64].

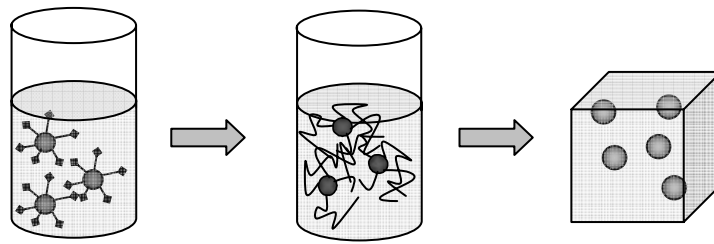


Abbildung 6: In-situ-Polymerisation unter Verwendung adsorbierter Initiatoren auf der Partikeloberfläche („grafting from“)

Kationische Initiatoren wie 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (AIBA) sind in der Lage starke Ladungswechselwirkungen mit negativ geladenen Oberflächen, wie sie viele oxidische Nanopartikel aufweisen, auszubilden. So wurde beispielsweise Polystyrol durch AIBA als Initiator mit dieser Technik von TiO₂-Nanopartikeloberflächen aus polymerisiert ^[65].

Ein kritischer Schritt der bisher beschriebenen Methoden liegt in der Redispergierung der Pulver in Monomeren, Polymerschmelzen oder Polymerlösungen. Dieser Vorgang kann umgangen werden in dem die Partikel in-situ in Gegenwart des Polymers oder dessen Vorstufe generiert werden. Auf diese Art und Weise können Nanokomposite in einem einzigen Schritt erzeugt werden.

Inverse Mikroemulsionen haben sich als geeignetes Reaktionsmedium für die Generierung von anorganischen Nanopartikeln erwiesen ^[66-76]. Diese Systeme bestehen aus Wassertröpfchen mit 2-20 nm Durchmesser (Mizellen), dispergiert durch die Verwendung eines Tensides in einer Ölphase. In diesen Wassertröpfchen können beispielsweise durch die Hydrolyse eines Precursors oxidische Nanopartikel synthetisiert werden. In einer „2-Emulsionsfällungsreaktion“ werden 2 verschiedene Eduktsalze in den wässrigen Phasen zweier verschiedener Mikroemulsionen gelöst. Die Mischung der Emulsionen führt zur Kollision der Mizellen und Austausch der Reaktanden. Auf diese Weise können sehr kontrolliert Fällungsreaktionen durchgeführt werden. Die Mizellen mit Durchmessern im Nanometerbereich beschränken dabei das Wachstum und die Aggregation entstehender Reaktionsprodukte, so dass nanoskalige Materialien erhalten werden. Die Größe der Mizellen ist durch die Zusammensetzung der Mikroemulsion kontrollierbar und bietet

eine hervorragende Einflussmöglichkeit auf die Partikelgröße der anorganischen Materialien. Den größten Einfluss hat dabei der R_w -Wert, das molare Verhältnis von Wasser zu Tensid.

$$R_w = \frac{n(\text{Wasser})}{n(\text{Tensid})} \quad (2)$$

Für die Herstellung von Nanokompositen kann nun die Ölphase durch ein hydrophobes Monomer ersetzt werden, so dass die gesamte Matrix polymerisierbar wird. Auf diese Weise wurden SiO_2 -Nanopartikel in einer Mikroemulsion aus nichtionischen Tensiden, Wasser und MMA als Ölphase durch die Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat hergestellt. Die in-situ-Polymerisation führte zu transparenten Nanokompositen ^[39]. Die „2-Emulsionsfällungstechnik“ wurde von Pavel and Mackay verwendet, um CdS/PMMA-Nanokomposite herzustellen ^[28]. Ein polymerisierbares Tensid diente dabei als Comonomer zu der Ölphase MMA. Neben der Mikroemulsionsmethode gibt es eine Reihe weiterer Verfahren zur in-situ-Partikelgenerierung in Verbindung mit der Nanokompositherstellung. Yang et al. haben beispielsweise ZnS-Nanopartikel in eine PS-Matrix eingebunden, in dem zunächst Zinkmethacrylat mit Styrol in Lösung copolymerisiert wurde. Mit H_2S erfolgte die Bildung der ZnS-Nanopartikel, die in das Polymer eingebunden waren ^[25, 77, 78]. Weitere SiO_2 /Polymer-Komposite wurden durch Sol-Gel-Prozesse unter Verwendung von Monomeren mit Hydroxygruppen und speziell funktionalisierten Silanen hergestellt ^[15, 79, 80].

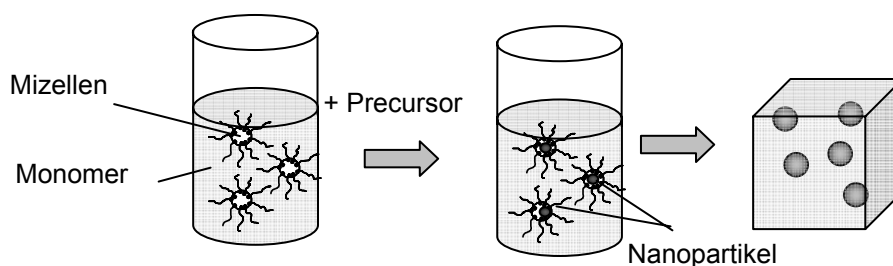


Abbildung 7: In-situ-Partikelgenerierung nach der Mikroemulsionsmethode

2.1.3 Funktionen und Anwendungen von Nanokompositen

Durch den Einbau von anorganischen Nanopartikeln können eine Vielzahl von Funktionen auf Polymere übertragen werden ^[81]. Aufgrund des hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses sind schon bei geringen Nanopartikelanteilen deutliche Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite zu beobachten. In vielen Fällen erhöht sich das E-Modul durch die Zugabe von Nanopartikeln, während sich die Bruchdehnung nur geringfügig ändert ^[47, 82-84]. Große technische Probleme stellen die Entflammbarkeit und die Gasdurchlässigkeit von Polymeren dar. Durch nanoskalige Additive konnten diese Eigenschaften verbessert werden, wobei vor allem Schichtsilikate und Silikanetzwerke positive Einflüsse zeigten ^[4, 11, 85, 86].

Durch die Möglichkeit, Nanopartikel in transparente Polymere ohne Eintrübung einzubringen, können auch optische Funktionen in solche Materialien integriert werden. So kann durch den Zusatz von anorganischen Teilchen der Brechungsindex des Polymers beeinflusst werden. Während die meisten kommerziellen Polymere Brechungsindizes in einem Bereich zwischen 1,3 und 1,7 aufweisen, bieten anorganische Materialien eine größere Variation bis hin zu Werten > 4 (für z.B. PbS). Durch die Integration von PbS-Nanopartikeln in transparente Polymere können demnach Nanokomposite mit erhöhtem Brechungsindex (bis ca. 3) erhalten werden ^[30, 31, 51, 52]. Andererseits können bestimmte anorganische Nanopartikel den Brechungsindex der Polymermatrix erniedrigen. So wurde durch den Zusatz von Goldpartikeln der Brechungsindex in Gelatine auf unter 1 herabgesetzt ^[54].

Des Weiteren können anorganische Nanopartikel als UV-Absorber in Polymeren eingesetzt werden. Das Ziel dabei ist, die Polymermatrix vor strahlungsinduzierter Zersetzung oder Substrate durch die Beschichtung mit UV-absorbierenden Nanokompositen vor UV-Strahlung zu schützen. Anorganische Pigmente haben dabei im Vergleich zu organischen Absorbern den entscheidenden Vorteil eine wesentlich höhere Photostabilität aufzuweisen. Für die meisten Anwendungen sind eine hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und eine steile Absorptionsbande im nahen UV-Bereich notwendig. Die interessantesten Materialien sind dabei ZnO, TiO₂ und CeO₂, also Halbleiter mit Bandlücken von ca. 3 eV (Abbildung 8).

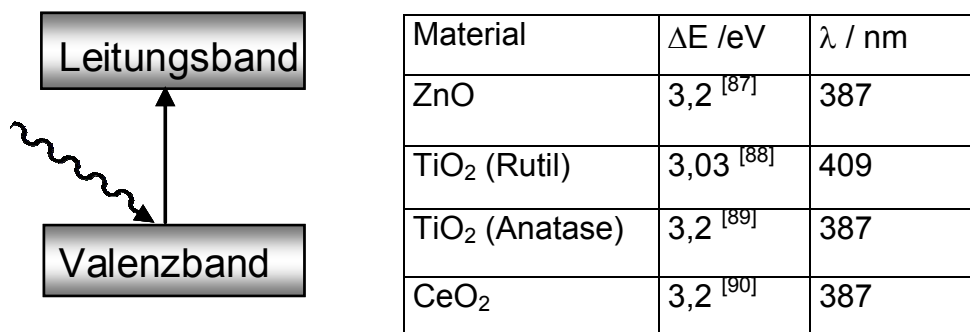


Abbildung 8: Bandlückenenergien und entsprechende Absorptionswellenlängen von anorganischen UV-Absorbern

Viele Synthesemethoden für Nanopartikel dieser Materialien und ihrer Oberflächenmodifizierung wurden bereits entwickelt ^[19, 91, 92]. Nanokomposite auf der Basis von Polyolefinen wurden durch Schmelzkompondieren mit nanoskaligem ZnO und TiO₂ hergestellt ^[82, 93, 94]. Amphiphile Copolymere und Tenside wurden für die Stabilisierung von Partikeln für das Lösungsgießen von Polystyrol, Polycarbonat^[18] und PMMA^[45] verwendet. Um die UV-Stabilität von Polymeren zu erhöhen, werden typischerweise 1-5 Gew% ZnO- oder TiO₂-Nanopartikel eingesetzt. Untersuchungen bezüglich der Stabilität solcher Nanokomposite zeigten einen deutlichen Einfluss der nanoskaligen Additive. So konnte für ZnO/PP- und ZnO/PE-Nanokomposite eine deutliche Abnahme des Carbonylindexes, einem Maß für die Photooxidation des Polymers, im Vergleich zum reinen Polymer beobachtet werden ^[82, 93]. Stabilitätstests mit TiO₂/Polymer-Nanokompositen zeigten einen gegenläufigen Effekt ^[94]. In Polyethylen wiesen die Nanopartikel photokatalytische Aktivität auf, was zu einer schnelleren und stärkeren Zunahme des Carbonylindexes und einer Vergilbung führte. Die Oberflächenaktivität des TiO₂ ist dabei abhängig von dessen Kristallmodifikation, so dass für Rutil eine geringere Photoaktivität als für Anatase beobachtet wurde ^[95]. Anorganische Beschichtungen der TiO₂-Partikel aus Al₂O₃, ZrO₂ oder SiO₂ können die Photoaktivität verringern ^[94].

Nanopartikel aus ZnO, TiO₂ oder CeO₂ sind also effiziente UV-Absorber. Allerdings kommt hier der Partikelsynthese und der Oberflächenchemie eine gesonderte Rolle zu, nicht nur zur Verringerung von Partikelaggregation, sondern auch zur Verminderung unerwünschter photokatalytischer Effekte.

Die Kombination von lumineszierenden Nanopartikeln mit transparenten Polymeren verspricht eine Vielzahl von neuen Anwendungen. Colvin et al. verwendeten CdSe-

Nanopartikel in Verbindung mit halbleitenden Polymeren um lichtemittierende Dioden mit veränderbarer Emissionsfarbe herzustellen ^[96]. Auf ähnliche Weise haben Nir et al InAs/Polymer-LEDs mit Emission im nahen Infrarotbereich konstruiert ^[97]. Eine schematische Darstellung des zugrunde liegenden Bauteilaufbaues ist in Abbildung 9 aufgezeigt. Wie in OLEDs bilden halbleitende Polymere eine lochleitende Schicht, wobei hier die Nanopartikel entweder als emittierender Film oder zusammen mit dem Polymer als Kompositschicht eingebracht werden können. Die Rekombination von Elektron/Loch-Paaren findet in den Halbleiternanopartikeln statt, so dass die Lumineszenz durch die anorganische Komponente bestimmt wird. Dünnschichten auf der Basis von CdTe und Poly(diallyldimethylammonium) als dielektrische Matrix führten durch die schichtweise Aufbringung auf eine transparente Elektrode ebenfalls zu elektrolumineszierenden Bauteilen ^[98, 99].

In einem anderen LED-Aufbau werden Nanokomposite aus lumineszierenden Nanopartikeln und transparenten Polymeren als Lichtkonverter eingesetzt (Abbildung 9c). Kern-Schale-Nanopartikel aus (CdSe)ZnS sind dafür in Laurylmethacrylat eingebracht worden und eine GaN-Diode wurde mit dem resultierenden Nanokompositmaterial beschichtet ^[1]. Durch die Anregung des blauen Lichtes der LED zeigten die Partikel Photolumineszenz, wobei verschiedene Emissionsfarben durch die Variation der Partikelgröße eingestellt werden konnten.

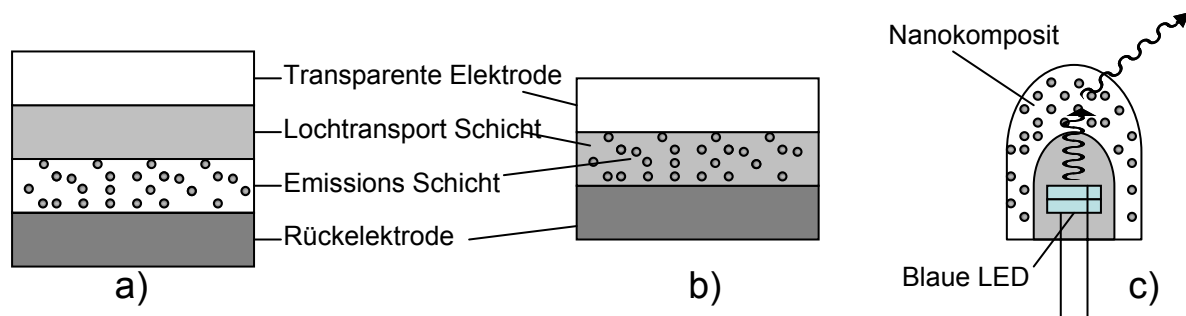


Abbildung 9: Schematische Bauteilaufbau von LEDs mit separaten Schichten (a), mit einer Nanokompositschicht (b) und einem lichtkonvertierenden Nanokomposit auf einer blauemittierenden Diode

Die Verwendung von toxischen Cd-, Se- oder As-Verbindungen beschränkt die Anwendbarkeit dieser Materialien. Zinksulfid basierte Leuchtstoffe bieten eine ungiftige Alternative. Yang et al. haben gezeigt, dass auch ZnS/Polymer-Nanokomposite für die Verwendung in elektrolumineszierenden Bauteilen in Frage kommen ^[25]. Zinkmethacrylat wurde dabei mit Styrol copolymerisiert und durch eine

H₂S-Behandlung resultierten in das Netzwerk eingebundene ZnS-Nanopartikel. Das Komposit wurde aus Lösung als dünner Film auf ein Substrat aufgebracht und ein Aufbau vergleichbar zu Abbildung 9b) gewählt. Ein so produziertes Bauteil zeigt Elektrolumineszenz mit einem Emissionsmaximum bei 440 nm. Aufgrund der einzigartigen Lumineszenzeigenschaften von anorganischen Nanoleuchtstoffen und der guten Prozessierbarkeit ihrer Dispersionen in Polymerlösungen, sind anorganische/Polymer-Nanokomposite vielversprechende Materialien für verschiedene Beleuchtungs- und Displayanwendungen.

2.2 Lumineszierende Nanopartikel - Eigenschaften und Präparation

2.2.1 Allgemein

Durch die Entdeckung des Größenquantisierungseffektes ist den lumineszierenden Halbleiternanopartikeln in den letzten Jahren eine besondere Aufmerksamkeit zu teil geworden ^[100, 101]. Dieser Effekt tritt dann auf, wenn die Ausdehnung der Teilchen in der Größenordnung des Excitonen-Radius des entsprechenden makrokristallinen Materials liegt. In solchen Nanopartikeln können nur Excitonen mit höherer Energie existieren und es kommt zu einer Aufweitung der Bandlücke mit der Verkleinerung der Partikelgröße. Durch die endliche Anzahl von Atomen in Halbleiternanopartikeln können die Energieniveaus nicht mehr mit Bändern beschrieben werden und es resultiert die Diskretisierung der energetischen Zustände.

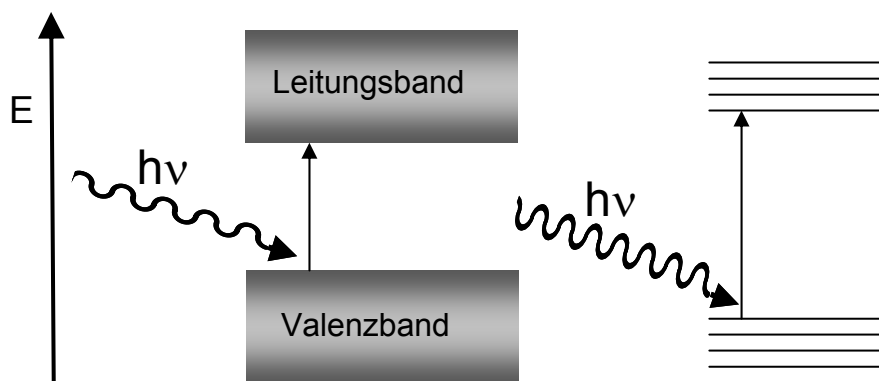


Abbildung 10: Im Vergleich zum Festkörper, kommt es im Nanokristall zur Diskretisierung der Energieniveaus und zur Aufweitung der Bandlücke (Größenquantisierungseffekt). Dadurch wird höherenergetische Strahlung zur Anregung eines Elektrons benötigt.

Damit werden die optischen Eigenschaften der Teilchen wie die Absorptionsbanden und die durch Rekombination von Ladungsträgern ausgelöste Lumineszenz deutlich durch ihre Größe beeinflusst. So gelang es am Beispiel des CdSe verschiedene Emissionsfarben über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereiches durch die Variation der Partikelgröße zwischen 1,2 – 11,5 nm bereit zu stellen ^[102]. Auch weitere II-VI- ^[100, 103], III-V- ^[104], IV- ^[105] Halbleiter wurden nanoskalig dargestellt und ihre Lumineszenzeigenschaften analysiert. Theoretische Arbeiten geben einen Zusammenhang zwischen der energetischen Lage des ersten angeregten Zustand und der Partikelgröße ^[106-109].

So kann die Bandlücke von Halbleiternanopartikel nach dem effektive-Masse-Modell abgeschätzt werden (Gleichung (3)) ^[107, 110].

$$eE = eE_g^{bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0,124e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right)^{-1} \quad (3)$$

Dabei sind E die Bandlücke der Probe in eV, E_g^{bulk} die Bandlücke des entsprechenden mikrokristallinen Festkörpers in eV, r der Partikelradius, $m_e^* m_0$ und $m_h^* m_0$ die effektiven Massen des Elektrons, bzw. des Lochs, m_0 die Masse eines Elektrons im Vakuum ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), e die elektrische Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ die relative Permittivität, ϵ_0 die relative Permittivität des Vakuums ($8,854 \cdot 10^{-12}$ A² s⁴·kg⁻¹·m⁻³) und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum ($1,0546 \cdot 10^{-34}$ kg·m²·s⁻¹). In der vorliegenden Arbeit wurden Berechnungen an ZnO-Nanopartikel mit $E_g = 3,2$ eV, $m_e = 0,26$, $m_h = 0,59$ und $\epsilon = 8,5$ (übernommen aus ^[110]) durchgeführt.

Während die Emission in CdSe durch excitonische Übergänge ausgelöst wird, können auch Dotierstoffe in Halbleiternanopartikeln eingesetzt werden, um die Lumineszenzeigenschaften zu kontrollieren. Gesonderte Aufmerksamkeit haben dabei ZnS:Mn und ZnS:Cu erlangt, die im Folgenden näher besprochen werden (Kapitel 2.2.2).

Neben den Halbleiternanopartikeln sind auch viele andere Leuchtstoffe nanoskalig synthetisiert worden. In vielen Fällen handelt es sich um Seltenerd-dotierte Materialien, die aufgrund der intensiven f-f Übergänge der Dotierstoffe sichtbare Photolumineszenz aufweisen. Verschiedene Oxide ^[111, 112], Fluoride ^[113, 114], Phosphate ^[111, 115-117], Vanadate ^[118, 119] wurden dabei als Wirtsgittermaterial eingesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurden ZnS:Mn, ZnS:Cu, ZnO und YVO₄:Eu zur Funktionalisierung von Polymeren verwendet. Diese Materialien werden daher im Folgenden bezüglich ihrer Eigenschaften, ihrer Herstellungsmethoden und ihre Integration in Nanokomposite genauer vorgestellt.

2.2.2 Zinksulfid

Materialeigenschaften und Lumineszenzmechanismus

Zinksulfid basierte Leuchtstoffe sind weit verbreitet in vielen Anwendungen zu finden. In Fällungsreaktionen bei milden Bedingungen kristallisiert ZnS in der kubischen

Sphaleritstruktur und kann durch Behandlung bei ca. 1000 °C in die hexagonale Wurtzitmodifikation umgewandelt werden. Die Lumineszenz im sichtbaren Wellenlängenbereich wird durch Dotierstoffe hervorgerufen. Der Mechanismus der Fluoreszenz ist unterschiedlich für die verschiedenen Dotierelemente. Die Anregung erfolgt prinzipiell bei allen Materialien durch die Erzeugung eines Excitons (Elektron-Loch-Paar) im ZnS-Wirtsgitter. Für die Emission kann zwischen Zentren- und Donator-Akzeptor-Lumineszenz unterschieden werden. Ein Beispiel für die Zentrenlumineszenz ist Mangan-dotiertes Zinksulfid bei dem Manganatome Zinkatome im Kristallgitter ersetzen. Das angeregte Exciton relaxiert und die damit verbundene Energie wird auf den Dotierstoff übertragen. Am Beispiel Mangan kommt es zur Anregung der d-Zustände. Von dem Grundzustand 6S (6A_1) erfolgt die Anregung in den angeregten Zustand 4G (4T_1). Bei der Relaxation in den Grundzustand wird die Energiedifferenz als Emission frei. Man beobachtet die charakteristische orange Lumineszenz mit einem Emissionsmaximum bei 590 nm.

Bei der Donor-Akzeptor-Lumineszenz sind Zustände von Fremdatomen oder Defekten, die energetisch in der Bandlücke des ZnS liegen, an der Rekombination des Elektron-Loch-Paares beteiligt. Donoren agieren dabei als Haftstellen für Elektronen und Akzeptoren analog als Haftstellen für Löcher. Die Rekombination findet dann zwischen Donor- und Akzeptorzuständen statt und die Energiedifferenz und damit die Emissionsfarbe werden durch die gewählten Dotierstoffe bestimmt. Die Energie E_I des angeregten Zustandes (mit dem Elektron an dem Donorzustand und dem Loch am Akzeptorzustand lokalisiert) ergibt sich damit aus Gleichung (4) mit der Bandlückenenergie E_g , der Ionisierungsenergie des neutralen Donors E_D und der Ionisierungsenergie des neutralen Akzeptors E_A .

$$E_I = E_g - (E_D + E_A) \quad (4)$$

Nach der Rekombination bleiben eine negative, effektive Ladung im Akzeptor und eine positive, effektive Ladung im Donor. Der Zustand nach der Rekombination wird daher durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen Ladungen beeinflusst und ergibt sich aus Gleichung (5).

$$E_f = \frac{-\varepsilon^2}{4\pi\varepsilon r} \quad (5)$$

Dabei ist ε die statische dielektrische Konstante des Kristalles und r der Abstand des Donor-Akzeptorpaares. Für die Energie des Lumineszenzüberganges E_r ergibt sich dadurch Gleichung (6).

$$E_r = E_l - E_f = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (6)$$

Bekannte Donoren für diesen Lumineszenzmechanismus im Zinksulfid ($E_g = 3,8$ eV) sind Aluminium und Chlor. Als Akzeptoren können Kupfer, Silber und Gold eingesetzt werden. Die diskutierten Zusammenhänge und energetische Lagen der Donor- und Akzeptorzustände im Zinksulfid sind in Abbildung 11 dargestellt.

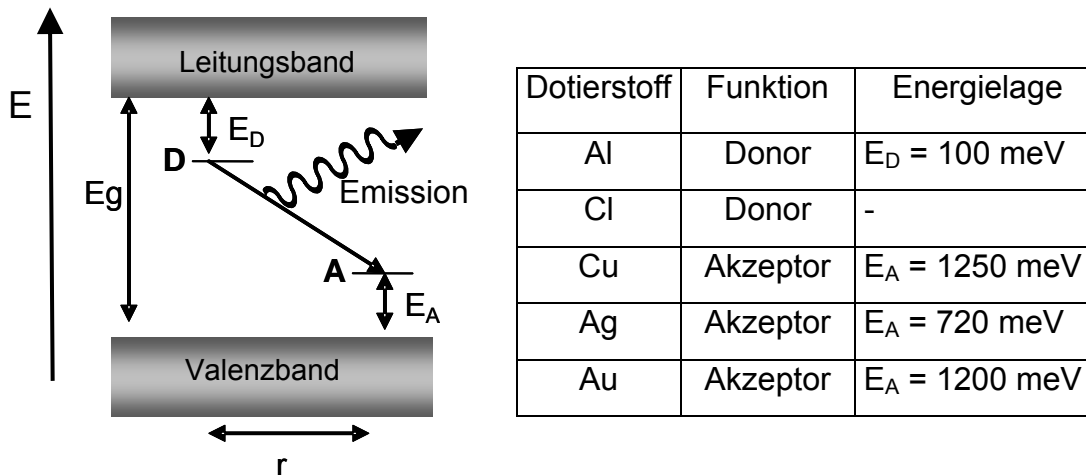


Abbildung 11: Energielagen der Donor und Akzeptorzustände einiger Dotierstoffe im Zinksulfid ^[87]

Darüber hinaus entstehen durch Schwefeldefektstellen (V_S) im Zinksulfidgitter Haftstellen für Elektronen, die ebenfalls an strahlenden Übergängen beteiligt sein können. Diese Haftstellenlumineszenz wird vor allem in nanokristallinen Proben beobachtet. Bei ZnS:Cu-Nanopartikeln kommt es zu Übergängen zwischen den Schwefeldefektstellen und Zuständen der dotierten Kupferatome. Auch im ZnS:Cu ersetzen die Kupferatome die Zinkatome im Kristallgitter. Dotierstoffkonzentrationen liegen für ZnS:Mn und ZnS:Cu typischerweise zwischen 0,1 – 5 mol % bezogen auf Zn. Die optimale Zusammensetzung für die Lumineszenzausbeute ist deutlich von der Synthese der Materialien abhängig. In einer Studie wurde für ZnS:Mn Nanopartikel ein Maximum der Quantenausbeute für Mn Konzentrationen von 1,5 – 5,6 mol% gefunden ^[120]. Die optimale Konzentration ist jedoch stark von den Synthesebedingungen abhängig. Für ZnS:Cu Nanopartikel wurde eine Rotverschiebung der Emissionsbande mit steigender Cu-Konzentration von 472 nm (0,05 mol%) auf 498 nm (1,5 mol%) beobachtet ^[121]. Die beiden grundsätzlich verschiedenen Mechanismen, die zur Lumineszenz im ZnS:Mn und ZnS:Cu führen, sind in Abbildung 12 dargestellt.

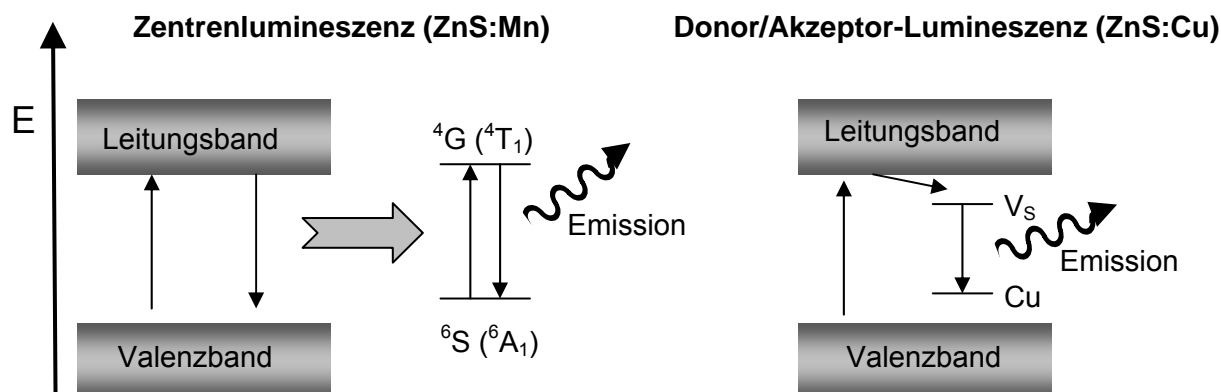


Abbildung 12: Lumineszenzmechanismen im ZnS:Mn und ZnS:Cu

Nanopartikelsynthese

Lumineszierende, Mangan-dotierte ZnS-Nanopartikel wurden erstmals von Barghava synthetisiert und untersucht [122, 123]. Dabei wurden Diethylzink und Diethylmangan mit H_2S in Toluol umgesetzt. Die resultierenden ZnS:Mn-Nanopartikel wiesen eine Quantenausbeute von 18 % auf. In den folgenden Jahren wurden viele verschiedene Präparationsmethoden für ZnS:Mn-Nanopartikel entwickelt, die sich hauptsächlich in der Auswahl des Stabilisators, des Lösungsmittels, der Zink- und Manganvorläuferverbindungen und der Sulfidquelle unterscheiden [69, 124-127]. Auch Kupfer-dotierte ZnS-Nanopartikel sind durch Fällungsreaktionen zugänglich [128-131]. Der Einbau des Dotierstoffes in das ZnS Wirtsgitter erfolgt in allen Fällen durch eine Cofällungsreaktion. Dabei kommt es zunächst zur Adsorption der Dotierstoffatome an der Partikeloberfläche während des Partikelwachstums [132]. Das ist ein deutlicher Unterschied zu den Diffusionsprozessen bei hohen Temperaturen, die für die Dotierung mikrokristalliner Leuchtstoffe eingesetzt werden [133].

ZnS-Nanokomposite

Bisher wurden lumineszierende, dotierte ZnS/Polymer-Nanokomposite nur als dünne Filme für elektrolumineszierende Bauteile dargestellt [77, 78, 134]. Durch die Funktionalisierung mit Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Polymeren wurde ein deutlicher Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften festgestellt [135-137]. Zur

Erhöhung des Brechungsindexes wurden ZnS Nanopartikel in Polyurethan ^[138] und in ein Polystyrol/Poly(N,N-dimethylacrylamid)-Copolymer ^[24] eingebracht.

In der vorliegenden Arbeit wurden alternative Wege zur Darstellung von ZnS/Polymer-Nanokompositen entwickelt. Dabei wurden dotierte ZnS-Nanopartikel eingesetzt, um den resultierenden Nanokompositen neben einer hohen Transparenz eine intensive Photolumineszenz zu verleihen.

2.2.3 Zinkoxid

Materialeigenschaften und Lumineszenzmechanismus

Zinkoxid ist ein Halbleiter, der in der Wurtzitstruktur kristallisiert. Mit einer weiten Bandlücke von 3,37 eV ist ZnO farblos und wird aufgrund der UV-Absorption unterhalb von 380 nm Wellenlänge in vielen Anwendungen als UV-Absorber genutzt. Die Bandlückenenergie und damit die UV-Absorptionsbande verschieben sich für ZnO-Nanopartikel aufgrund des Größenquantisierungseffektes. Des Weiteren ist ZnO ein effizienter Leuchtstoff. In Nanopartikeln beobachtet man neben der excitonischen UV-Emission eine intensive Lumineszenz im sichtbaren Wellenlängenbereich, die auf beteiligte Haftstellen zurückzuführen ist ^[139]. Es gibt deutliche Hinweise darauf, dass Sauerstoffleerstellen im ZnO-Gitter an dem Mechanismus dieser grünen Emission beteiligt sind ^[139, 140]. Diese Defekte agieren demnach als Haftstellen für Löcher, die mit photoangeregten Elektronen aus dem Leitungsband rekombinieren können.

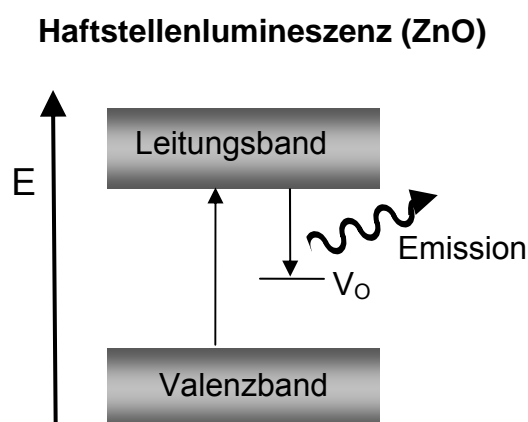


Abbildung 13: Lumineszenzmechanismus der Haftstellenemission im ZnO

Die Energiedifferenz zwischen der Haftstelle und dem Leitungsband erhöht sich mit einer Aufweitung der Bandlücke. Die Lage der sichtbaren Emissionsbande ist daher vom Größenquantisierungseffekt betroffen und verschiebt sich mit der Verringerung der Partikelgröße zu kürzeren Wellenlängen ^[139]. Die sichtbare Haftstellenlumineszenz findet man auch für makrokristallines ZnO, das unter reduzierenden Bedingungen erhitzt wurde und dadurch einen Zinküberschuss aufweist ^[87].

Nanopartikelsynthese

Die Herstellung von nanokristallinem ZnO kann auf verschiedene Weise erfolgen. Eine geeignete Methode basiert auf der Hydrolyse von Zinkacetat in alkoholischer Lösung mit Alkalihydroxiden ^[91, 126, 141, 142]. Ethanol, Methanol und iso-Propanol kommen als Lösungsmittel in Frage. Als Fällungsmittel wurden alkoholische Lösungen von NaOH, LiOH und KOH eingesetzt. Unter solvothermalen Bedingungen kann auch die Veresterung von Acetationen (aus Zinkacetat) mit Ethanol die Hydroxidionen bereitstellen ^[143]. In diesen Ansätzen ergeben sich transparente Dispersionen, in denen die Partikel durch Ostwaldreifung heranwachsen. Thiole wurden eingesetzt, um das Wachstum zu beeinflussen, bzw. zu verlangsamen ^[144]. Mit Poly(vinylpyrrolidon) wurden die ZnO-Nanopartikel während der Herstellung modifiziert, um die Oberfläche zu passivieren ^[145]. Weitere Synthesemethoden verwenden Mikroemulsionen ^[146] oder Polyole ^[19, 147] als Reaktionsmedium.

ZnO-Nanokomposite

Vor allem wegen ihrer Funktion als UV-Absorber wurden ZnO-Nanopartikel bereits als Füllstoff in verschiedenen Polymeren eingesetzt.

In Polyolefinen wurde durch den Zusatz von ZnO ein Schutz gegen UV-induzierte Zersetzung festgestellt ^[93]. In Polymerbeschichtungen bewirkten eingebrachte ZnO Nanopartikel einen Schutz des beschichteten Substrates gegen das Ausbleichen bei Lichteinwirkung ^[17, 148]. Darüber hinaus wurde eine Erhöhung der thermischen Stabilität durch den Zusatz von ZnO in Polymeren festgestellt ^[149]. Abdullah et al. stellten Nanokomposit-Polymer-Elektrolyte auf der Basis von ZnO mit hoher Lumineszenzintensität her ^[26].

Für die Herstellung von ZnO/Polymer-Nanokompositen wurden Methoden zur Oberflächenmodifizierung der Partikel entwickelt. Khrenov et al. modifizierten die ZnO-Nanopartikel mit amphiphilen Copolymeren, um eine Anpassung an eine PMMA Matrix zu gewährleisten^[45]. 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat wurde für die Oberflächenstabilisierung von Nanopartikeln in ZnO/Poly(hydroxyethylmethacrylat)-Kompositfilmen verwendet^[150]. Eine weitere vielversprechende Route ist die in-situ-Generierung von ZnO-Nanopartikeln in der Polymermatrix, wie für Polyethylenglykol demonstriert wurde^[151]. Xiong et al. präparierten ZnO/Poly(styrolbutylacrylat) Nanokomposite durch die Mischung eines Polymerlatexes mit einer wässrigen ZnO-Aufschlämmung. Sie fanden verbesserte UV-Absorption, aber auch signifikante Transparenzverluste mit Erhöhung der Partikelkonzentration (3-9 Gew%) in den Kompositfilmen^[148].

Es hat sich in bisherigen Arbeiten also gezeigt, dass ZnO-Nanopartikel als effektive UV-Absorber, als Leuchtstoffe und als thermische Stabilisatoren in Kunststoffen eingesetzt werden können. Die homogene, aggregatfreie Verteilung der Partikel in der Matrix mit signifikanten Konzentrationen und unter Erhalt der Transparenz bereitet allerdings für viele Systeme Schwierigkeiten. So bestehen die bisher publizierten ZnO-Nanokompositensysteme mit hoher Transparenz entweder aus dünnen Filmen oder Materialien mit geringem ZnO-Anteil (< 1 Gew-%).

In der vorliegenden Arbeit sollten daher neue Methoden zur Herstellung von transparenten Nanokompositen auf der Basis von ZnO und UV-härtbaren Acrylaten entwickelt werden. Als Vorstufe sollte dabei eine transparente Dispersion in Acrylatmonomeren erzeugt werden, die eine Verarbeitung sowohl in dünne Filme, als auch in Massepolymerisate über die in-situ-Polymerisation erlaubt. Die Transparenz der Nanokomposite sollte für Massenanteile > 5 % ZnO demonstriert werden.

2.2.4 Yttriumvanadat

Materialeigenschaften und Lumineszenzmechanismus

Europium-dotiertes Yttriumvanadat ist ein effizienter roter Leuchtstoff und findet Anwendung in Kathodenstrahl-Farbfernsehern und – Displays sowie Hochdruck Quecksilberlampen. $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ kristallisiert in der tetragonalen Zirkon (ZrSiO_4) Struktur. Undotiertes YVO_4 weist eine breite blaue Emissionsbande auf. Die rote Emission im $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ beruht auf f-f Übergängen des Seltenerd-Dotierstoffes. Die Anregung erfolgt in der Regel über Absorption des Yttriumvanadatwirtsgitter und Energietransfer auf den Dotierstoff.

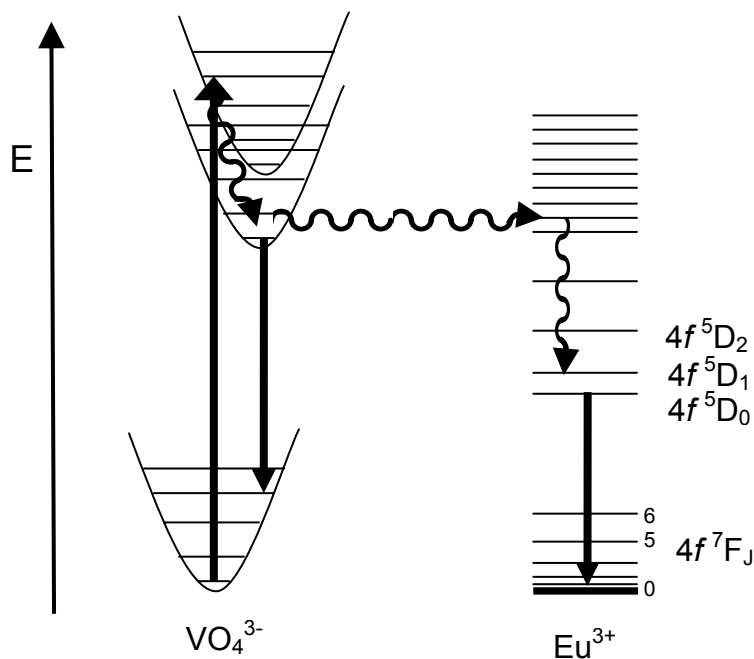


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Lumineszenzmechanismen im $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Im Eu^{3+} ist vor allem der $4f^5D_0 - 4f^7F_2$ Übergang sehr intensiv und entspricht einer Emissionsbande bei 618 nm, also dem roten Farbton ^[87].

Nanopartikelsynthese

In den letzten Jahren wurden auch zur Herstellung von nanokristallinem $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Methoden entwickelt, die auf der Cofällung von Y^{3+} und Eu^{3+} Salzen mit basischen Vanadatlösungen basieren ^[111, 115, 119, 152-158]. Unter hydrothermalen Bedingungen

wurden beispielsweise YVO_4 -Nanopartikel, dotiert mit verschiedenen Seltenerdelementen, mit Partikelgrößen zwischen 10 und 30 nm kristallisiert. Die resultierenden Pulver zeigen intensive Photolumineszenz basierend auf den f-f Übergängen der Dotierstoffe und sind redispergierbar in Wasser ^[119]. Sun et al verwendeten Mikroemulsionen für die Synthese von undotierten YVO_4 -Nanopartikeln. Dabei konnten die Partikeldurchmesser zwischen 5 und 90 nm durch die Variation des pH-Wertes und des Wasser / Tensid Verhältnisses (Rw-Wert) kontrolliert werden ^[159]. Für die Fällungsreaktion in Wasser kann Natriumcitrat als Ligand eingesetzt werden, um die Partikel zu stabilisieren. Auf diese Weise wurden transparente, wässrige Dispersionen von ca. 10 nm großen $YVO_4:Eu$ -Partikeln erhalten ^[155].

$YVO_4:Eu$ -Nanokomposite

$YVO_4:Eu$ -enthaltende Nanokompositmaterialien sind bisher nicht bekannt. Darüber hinaus liefern die bekannten Präparationsmethoden Nanopartikel, die hydrophile Eigenschaften haben und dadurch in Wasser, aber nicht in unpolaren Lösungsmitteln oder Monomeren dispergierbar sind.

In dieser Arbeit sollten Methoden zur Hydrophobisierung der $YVO_4:Eu$ -Nanopartikel und zur Herstellung transparenter $YVO_4:Eu$ /Polymer-Nanokomposite entwickelt werden.

3. Methoden und Experimentelles

3.1 Strukturelle Charakterisierung von Nanopartikeln und Nanokompositen

Zur Charakterisierung von Strukturen im Nanometerbereich stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Auch wenn die hier aufgeführten Verfahren auf verschiedenen Prinzipien beruhen, liefert jedes Informationen über Partikelgrößen von nur wenigen Nanometern.

3.1.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die DLS ist zur Charakterisierung von flüssigen Dispersionen und Emulsionen geeignet und liefert Informationen über die Größe und die Größenverteilung von Partikeln in einer Größenordnung von 0,6 nm und 6 μm . Während der Messung wird mit einem Laser auf die Probe gestrahlt. Streulicht wird in einem bestimmten Rückstreuwinkel (typischerweise 90° , bzw. 173°) mit einem Detektor (Photomultiplier oder Avalanche Photo Diode (APD)) zeitabhängig aufgezeichnet. Durch die Bewegung der Streuzentren, also der Partikel in Lösung, unterliegt die detektierte Streuintensität einer Fluktuation über die Zeit. Die Geschwindigkeit der Fluktuationen ist abhängig von der Geschwindigkeit mit der sich die Teilchen in Lösung bewegen, also ihrem Diffusionskoeffizienten. Der Zusammenhang zwischen Partikelgröße d und Diffusionskoeffizient D ist über die Stokes-Einstein-Beziehung gegeben und ist von der Viskosität des Lösungsmittels η abhängig.

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (7)$$

Das statistisch schwankende Signal wird mit einem Korrelator in eine Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ der Form

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau)dt \quad (8)$$

mit der Zeit t , dem Zeitintervall τ und der Intensität I umgewandelt. Der Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und experimentell ermittelter

Korrelationsfunktion ist für monodisperse, nicht-wechselwirkende Teilchen gegeben durch:

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_i c_i e^{-D_i K^2 \tau} \quad (9)$$

$$\text{und } g^{(2)}(\tau) = 1 + [g^{(1)}(\tau)]^2 \quad (10)$$

Dabei sind c_i der normierte Intensitätsanteil und D_i der Diffusionskoeffizient der Partikelfraktion i und K der Streuvektor. Für ein monodisperses System ist $\log(g^{(1)})$ eine lineare Funktion der Form $a+b\tau$, wobei b proportional zum Partikeldurchmesser ist. Da es sich bei realen Proben in der Regel nicht um monodisperse Systeme handelt, liegt einer Dispersion von Nanopartikeln immer eine Größenverteilung zugrunde.

Die experimentell ermittelte Korrelationsfunktion setzt sich daher aus einer Vielzahl verschiedener Funktionen zusammen und $\log(g)$ kann durch eine quadratische Funktion näherungsweise beschrieben werden:

$$\log(g^{(1)}(\tau)) = a + b\tau + c\tau^2 \quad (11)$$

Aus b kann ein Mittelwert des Partikeldurchmessers (z-average) und aus $2c/b^2$ der Polydispersitätsindex (PDI) der Größenverteilung bestimmt werden (Kumulantenanalyse).

Um auch komplexere Größenverteilungen (z.B. multimodal) beschreiben zu können, arbeiten moderne Auswertemodelle mit so genannten Größenklassen. Dabei wird die experimentell ermittelte Korrelationsfunktion durch eine Kombination theoretisch ermittelter Korrelationsfunktionen für bestimmte Größenklassen angefitet. Das Fitting basiert dabei in der Regel auf einem NNLS- (**N**on-**N**egative-**L**east-**S**quare) Algorithmus.

Durch die starke Abhängigkeit der Streuintensität von der Partikelgröße (siehe Gleichung (1)), unterscheidet sich die mit der DLS ermittelte intensitätsgewichtete Größenverteilung deutlich von Anzahl- oder Volumenverteilungen. Umrechnungen sind zwar möglich, aber auch potentiell mit Fehlern behaftet. Weiterhin gilt die Stokes-Einstein-Beziehung nur für kugelförmige Partikel. Bestimmt wird der hydrodynamische Durchmesser, in den auch an Partikeloberflächen haftende Moleküle u.ä. eingehen.

3.1.2 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Mit SAXS wird an einer Probe gestreute Röntgenstrahlung ($\lambda = 0,1 - 0,2 \text{ nm}$) für Streuwinkel kleiner als 5 Grad detektiert. Aufgetragen wird typischerweise die Streuintensität I über den Streuvektor q , der sich nach Gleichung (12) aus dem Streuwinkel θ und der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung ergibt.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{4\pi\theta}{\lambda} \quad (12)$$

Die winkelabhängige Streuintensität enthält Informationen über Form und Größe nanoskaliger Strukturen. Die Ursache für Kleinwinkelstreuung liegt in der positiven Interferenz von Sekundärwellen, welche von angeregten Elektronen des streuenden Objektes, die sich durch ihre Elektronendichte von der Umgebung unterscheiden, emittiert werden. Typische Proben sind daher Nanopartikeldispersionen, aber auch Makromoleküllösungen, Mikroemulsionen und Nanokomposite. Bei sehr kleinen Streuwinkeln kann die Form der Streukurve Informationen über den Streumassenradius (R_g) der Streuobjekte liefern (Guinierbereich). R_g ergibt sich aus der Steigung der Streukurve für die logarithmische Darstellung der Intensität über q^2 entsprechend dem Guinier Gesetz (Gleichung 13).

$$I(q) = I_0 e^{-q^2 R_g^2 / 3} \quad (13)$$

Dabei ist I_0 die Streuintensität bei einem Streuwinkel von $\theta = 0$. Bei bekannter Partikelform kann die Partikelgröße mit dem Streumassenradius abgeschätzt werden. Für den Radius R einer Kugel ergibt sich beispielsweise:

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot R_g \quad (14)$$

Die Streufunktion bei höheren Winkeln kann Informationen über die Form der Objekte liefern. Im Porodbereich bei noch höheren Streuwinkeln sind Aussagen zu dem Oberfläche/Volumen-Verhältnis enthalten.

Mit direkten Analyseverfahren können die Streukurven bezüglich der Größe, Form und Grenzfläche der Streuobjekte interpretiert werden. Darüber kann die Streukurve mittels Fourier-Transformation in den realen Raum projiziert werden. Als Ergebnis erhält man eine Paarabstandsverteilungsfunktion ($P(R)$), die proportional zur Anzahl der Elektronenpaare mit dem Abstand R innerhalb der streuenden Probe ist. Zur Analyse der Streudaten sind verschiedene Modelle und Programme entwickelt worden.

3.1.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrie wird verwendet, um Informationen über die Kristallstruktur eines Materials zu erhalten. Die Bragg-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Beugungswinkel θ und Netzebenenabstand d eines Röntgenreflexes für ganze Zahlen n und mit der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (15)$$

Darüberhinaus können bei nanokristallinen Proben Informationen über die Kristallitgröße aus den Diffraktogrammen gewonnen werden. In diesem Fall tragen nur wenige Netzebenen pro Kristallit zum Reflex bei und es kommt zur Verbreiterung der Reflexe. Der Zusammenhang zwischen Reflexbreite und Kristallitgröße wurde durch eine empirische Gleichung von Scherrer beschrieben:

$$D_{\text{Kristallit}} = \frac{K\lambda}{B_{\text{Kristallit}} \cos \theta} \quad (16)$$

Danach berechnet sich der Kristallitdurchmesser D aus der Halbwertsbreite B (in Radianten) eines bestimmten Reflexes (bei dem Beugungswinkel θ). Der Formfaktor K hat einen Wert zwischen 0,87 und 1,39 und ist 0,9 für kugelförmige Kristallite. Außer der Kristallitgröße können auch Spannungen im Kristall zu einer Reflexverbreiterung führen.

$$B_{\text{Spannung}} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (17)$$

Dabei sind B_{Spannung} die Reflexverbreiterung, die durch Spannungen verursacht wird, ε die Spannung im Kristallit und θ der Beugungswinkel des ausgewählten Reflexes. Des Weiteren können geräteabhängige Parameter (Auflösung, Spalt/Collimator-Einstellung) zur Reflexverbreiterung beitragen, die durch die Messung einer Referenzprobe (LaB_6) ermittelt und berücksichtigt wird. Die so korrigierte, gemessene Reflexverbreiterung setzt sich aus größen- und spannungsbedingten Anteilen zusammen und kann als lineare Funktion dargestellt werden.

$$B_{\text{korr.}} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D_{\text{Krist.}}} + 16\varepsilon \frac{\sin^2 \theta}{B_{\text{korr.}} \cos \theta} \quad [160] \quad (18)$$

Trägt man $B_{\text{korr.}} \cos \theta$ über $\sin^2 \theta / B \cos \theta$ auf (Williamson-Hall-Plot), kann die Kristallitgröße $D_{\text{Krist.}}$ aus dem y-Achsenabschnitt und die Spannung ε aus der Steigung der Funktion ermittelt werden.

3.1.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine feine Spitze (z.B. aus Siliziumnitrid) mit einem Spitzenradius von nur wenigen Nanometern in einem Abstand von nur wenigen Ångström über die zu untersuchende Oberfläche gerastert. Die Spitze ist somit repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen mit der Oberfläche ausgesetzt. Der Abstand zwischen Spitze und Probe wird durch einen Rückkopplungs-Mechanismus konstant gehalten. Dabei werden die Auslenkung und die Bewegung des Cantilevers, dem Plättchen an dessen Ende die Spitze befestigt ist, mit einem Laser, der auf die Rückseite des Cantilever gerichtet ist und in einen Detektor reflektiert wird, aufgezeichnet. Im so genannten Kontaktmodus wird durch den Rückkopplungs-Mechanismus die Auslenkung des Cantilevers konstant gehalten. Kommt es in Folge der Oberflächentopographie zu einer abweichenden Auslenkung des Cantilevers, wird durch ein Piezoelement der Abstand zwischen Sonde und Probe in z-Richtung nachreguliert. Diese Bewegung des Piezoelementes kann aufgezeichnet werden und liefert als Höhenbilddarstellung die Topographie der Oberfläche mit einer Auflösung im Ångström-Bereich. Im sogenannten Tapping-Modus wird die Spitze in Schwingung versetzt und eine bestimmte Stauchung der Schwingung durch die Wechselwirkung mit der Probe durch den Rückkopplungs-Mechanismus konstant gehalten. Neben der Höhendarstellung können auch Amplitude und Phasenkontrast zur Bildgebung genutzt werden. Aus der Höhendarstellung kann über eine Fläche die Rauigkeit R_a der Oberflächentopographie ermittelt werden. Dabei ist R_a das arithmetische Mittel der Höhenabweichungen Z_j von der gemittelten Ebene mit der Anzahl N der Messpunkte (Pixel).

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (19)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde das AFM eingesetzt, um Schichtdicken und Rauigkeiten von Nanokompositfilmen zu bestimmen.

3.1.5 Vergleich

Da die diskutierten Methoden auf verschiedenen Prinzipien beruhen, liefern sie auch unterschiedliche Informationen. So kann mit DLS der hydrodynamische Durchmesser

von Nanopartikeln in Dispersion bestimmt werden. Dieser kann sich aber deutlich von den Partikelgrößen unterscheiden, die von der gleichen Probe mit SAXS oder XRD bestimmt wurden. Zum einen erhöhen adsorbierte Moleküle an der Partikeloberfläche den hydrodynamischen Durchmesser, zum anderen ist die mit DLS bestimmte Größenverteilung intensitätsgewichtet. Durch den verhältnismäßig größeren Streubeitrag der größeren Teilchen (siehe Gleichung (1)) ist dabei für eine Probe mit nicht monodisperser Verteilung der mittlere Durchmesser größer, als bei einer anzahlgewichteten Verteilung. Durch die Analyse von Röntgendiffraktogrammen mit der Scherrerformel können mittlere Kristallitdurchmesser bestimmt werden. Die Anwendbarkeit der Scherrerformel ist allerdings auf kristalline und kugelförmige Partikel beschränkt. Anisotrope Strukturen können zwar an unterschiedlich stark verbreiterten Reflexen im Pulverdiffraktogramm erkannt, aber kaum quantitativ ausgewertet werden. Partikelaggregation kann durch Röntgendiffraktometrie nicht erkannt werden. Kleinwinkelröntgenstreuung kann neben der Partikelgröße auch die Form bestimmen. Die Anwendung beschränkt sich allerdings auch auf enge Größenverteilungen und aggregatfreie Dispersionen.

Für die strukturelle Charakterisierung von Nanokompositen stehen vor allem SAXS und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Auswahl. Für die TEM Untersuchungen werden dabei spezielle Dünnschnitte (Ultramikrotom) mit Dicken < 100 nm benötigt. Hochauflösungsaufnahmen sind nicht möglich, da bei hohen Beschleunigungsspannungen die Polymermatrix zersetzt wird.

3.2 Optische Charakterisierung von Nanokompositen

3.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Durch die UV-Vis-Spektroskopie können Absorptions-, Reflexions- oder Transmissionsspektren von flüssigen und festen Proben ermittelt werden. Transparente Polymerproben können in Transmission gemessen werden. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht durchstrahlt und die Transmission mit einem Detektor aufgezeichnet. Durch die Verwendung zweier verschiedener Lampen (UV- und Vis-Bereich) und einen dahinter geschalteten, variablen Monochromator kann ein breiter Wellenlängenbereich durchlaufen werden. Das Lambert-Beersche Gesetz

liefert einen Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität I , der Konzentration c der Probe und der Weglänge l durch die Probe.

$$E_\lambda = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = c \cdot \varepsilon_\lambda \cdot l \quad (20)$$

Flüssige Proben (Lösungen, Dispersionen) werden in der Regel in Quarzküvetten vermessen. Als Referenz dient dabei das Lösungsmittel in der gleichen Messküvette. Bei Transmissionsmessungen von Polymerscheiben ist zu berücksichtigen, dass es durch Reflexion an Grenzflächen zu Transmissionsverlusten kommt, die nicht auf Absorption oder Streuung zurückzuführen ist. Der Reflexionsgrad R ergibt sich dabei aus den Brechungsindizes für Luft n_1 und für das verwendete Polymer n_2 .

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \quad (21)$$

Eine hochtransparente PMMA-Scheibe ($n_D^{20} = 1,49$) weist beispielsweise eine Transmission von ca. 92 % im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. An jeder der beiden Grenzflächen kommt es zum Verlust von ca. 4 % des eingestrahlt Lichtes durch Reflexion. Andere Verluste im Transmissionsspektrum können auf Lichtstreuung und Absorption zurückgeführt werden.

3.2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Mit der Fluoreszenzspektroskopie können Anregungs- und Emissionsspektren, aber auch Abklingverhalten der Emission von flüssigen und festen Proben detektiert werden. In Kombination mit der UV-Vis-Spektroskopie kann die Fluoreszenzintensität quantitativ als Quantenausbeute ermittelt werden. Zur Anregung dient eine Lampe mit einem breiten Spektrum, die vor einen Monochromator (M1) geschaltet ist. Aus dem M1 trifft monochromatisches Licht auf die Probe. Im 90° Winkel ist ein zweiter Monochromator (M2) angeordnet und dahinter befindet sich der Detektor. Wird M1 auf eine Wellenlänge fixiert und mit M2 ein bestimmter Wellenlängenbereich gescannt, erhält man ein Emissionsspektrum der Probe. Wird M2 auf die Emissionswellenlänge der Probe fixiert, kann durch die Variation von M1 ein Anregungsspektrum erhalten werden.

Die Fluoreszenzquantenausbeute ergibt sich aus dem Quotienten von emittierten Photonen und absorbierten Photonen und ist aus Absorptionsspektren und

Emissionsspektren der Probe im Vergleich zu einer Referenzprobe mit bekannter Quantenausbeute bestimmbar.

3.2.3 Trübungsmessung (Haze)

Die Trübungsmessung dient zur Beurteilung der Transparenz von festen Proben. Mit einer Lampe der Normlichtart CIE-C oder CIE-A wird die Probe durchstrahlt und transmittiertes Licht trifft auf eine Ulbrichtkugel. Mit einem Detektor kann Licht aus der Ulbrichtkugel detektiert werden. Für die Trübungsmessung wird der Primärstrahl, sowie Streustrahlung bis $2,5^\circ$ davon abweichend mit einer Lichtfalle ausgekoppelt. Zum Trübungswert trägt also Streustrahlung hinter der Probe mit einem Streuwinkel größer als $2,5^\circ$ bei. Der gemessene Wert wird mit dem gesamt transmittierten Licht, das durch Verschließen der Lichtfalle erfasst werden kann, in Beziehung gesetzt. Mit dem Streulicht für Winkel $> 2,5^\circ$ T_{dif} und der Gesamttransmission T_T ergibt sich Gleichung (22).

$$\text{Trübung} = \frac{T_{dif}}{T_T} \cdot 100\% \quad (22)$$

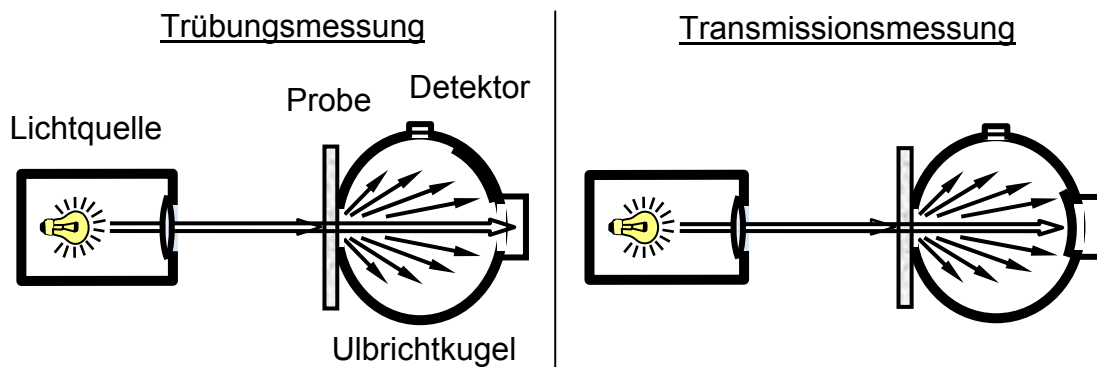


Abbildung 15: Messprinzip für Trübung und Gesamttransmission

3.3 Synthesevorschriften

3.3.1 Verwendete Chemikalien

Salze

Chemikalie	Formel	Reinheit	Anbieter
Zinkacetat-Dihydrat	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>99%	Riedel de Haen
Manganacetat-Tetrahydrat	$\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	>99%	Fluka
Kupferacetat-Dihydrat	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>99%	Grüssing
Natriumhydroxid	NaOH	>99%	Merck
Natriumsulfid (60-62 %)	Na_2S	60-62%	Acros
Yttriumchlorid-Hexahydrat	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Europiumchlorid-Hexahydrat	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%	Aldrich
Yttriumnitrat-Hydrat	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,9%	chempur
Europiumnitrat-Hydrat	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,9%	chempur
Ammoniumvanadat	NH_4VO_3	99%	VEB
Natriumcitrat-Dihydrat	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck

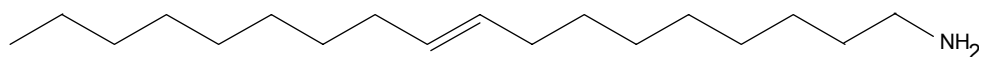
Lösungsmittel

Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99%	AHK Berkel
Methanol	CH_3OH	99,9%	Biesterfeld
Pentan	C_5H_{12}	99,9%	Biesterfeld
pH-Puffer (pH = 8)	Borat/HCl		Merck

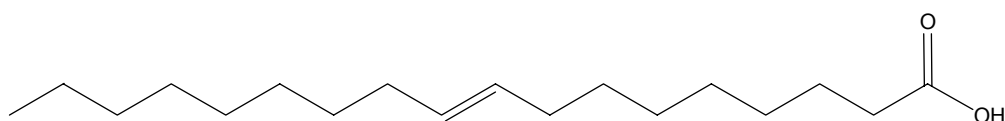
Tenside und Liganden

Oleylamin	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$	80-90%	Acros
Ölsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	65-88,9%	Merck
3-Mercaptopropionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$	99%	Acros
1-Octylamin	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	99%	Acros
Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$	99%	Acros
Natriumdi(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT)	$\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{SNa}$	98%	Fluka
Lutensol AOX	s.u.		BASF
Marlophen NPX	s.u.		Sasol

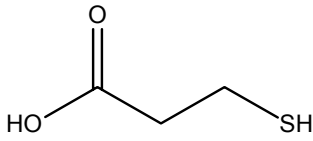
Oleylamin



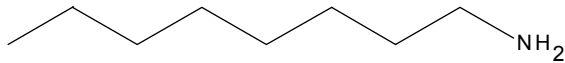
Ölsäure



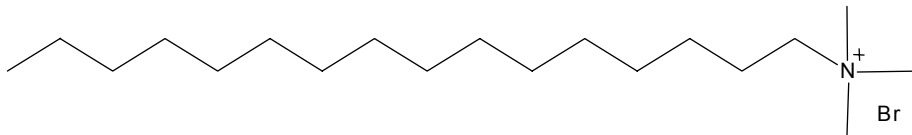
3-Mercaptopropionsäure



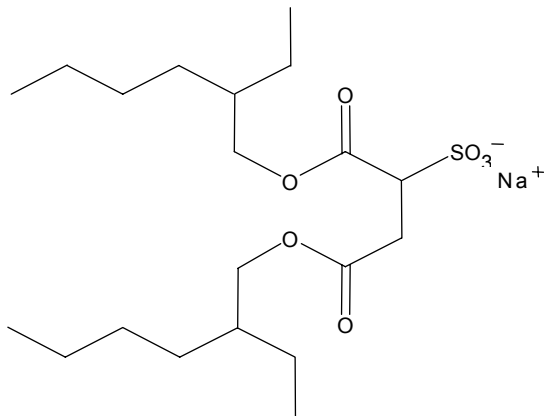
1-Octylamin



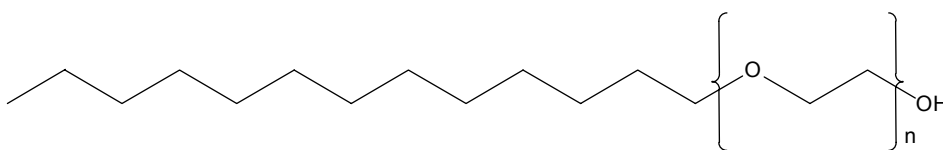
CTAB



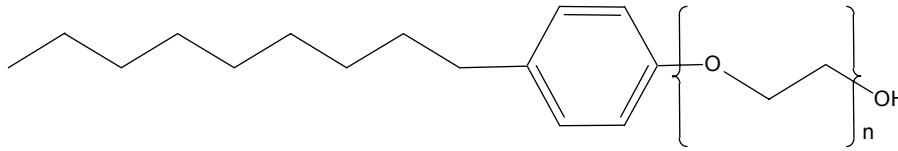
AOT



Lutensol AOn: Bei den nicht nichtionischen Tensiden der Marke Lutensol AOn handelt es sich um ethoxylierte C₁₃/C₁₅-Alkohole. Die Zahl n beschreibt die mittlere Anzahl an Ethylenoxideinheiten.



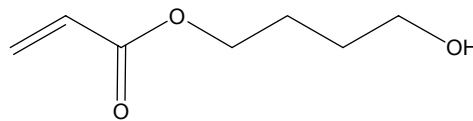
Marlophen NPn: Bei den nicht ichtionischen Tensiden der Marke Marlophen NPn handelt es sich um ethoxylierte Nonylphenole. Die Zahl n beschreibt die mittlere Anzahl an Ethylenoxideinheiten.



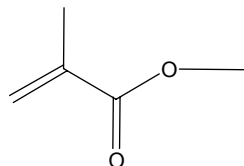
Monomere

Butandiolmonoacrylat (BDMA)	$C_7O_3H_{12}$	>94%	BASF
Methylmethacrylat (MMA)	$C_5O_2H_8$	99%	Acros
Laurylacrylat (LA)	$C_{15}O_2H_{28}$	>95%	BASF
Trimethylolpropanetriacrylat (TMPTA)	$C_{12}O_6H_{15}$	>95%	BASF
Acrylsäure (AA)	$C_3O_2H_4$	99%	Aldrich

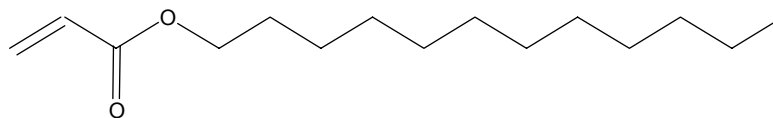
BDMA



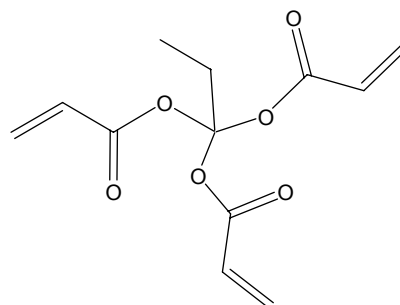
MMA



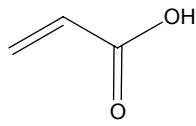
LA



TMPTA



AA

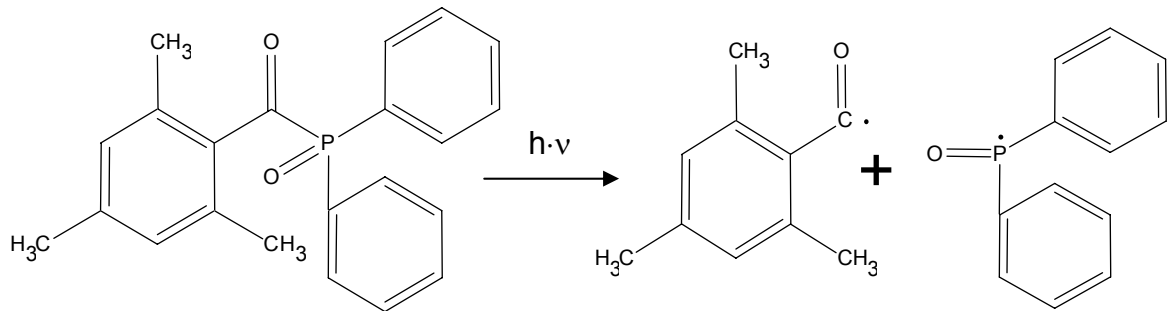


Initiatoren

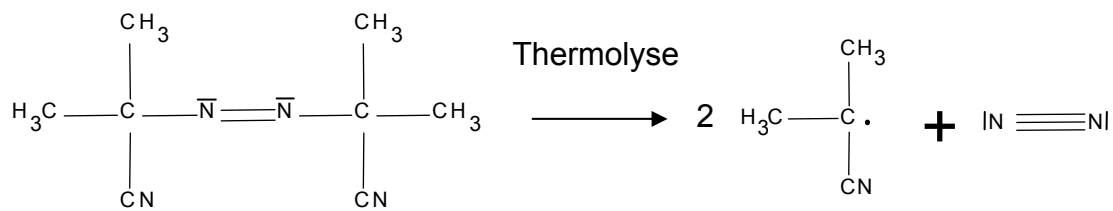
2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin TPO)
Azodiisobutyronitril (AIBN)

>95% BASF
Acros

2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin TPO): Struktur und Radikalbildung



Azodiisobutyronitril (AIBN): Struktur und Radikalbildung



Polymer

Polymethylmethacrylat (PMMA)

Formmasse 7N

Röhm

3.3.2 Herstellung der ZnS:Mn/PAA/PMMA-Nanokomposite

Herstellung einer ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure

22,8 mmol (5 g) Zinkacetatdihydrat und 0,49 mmol (0,12 g) Manganacetattetrahydrat wurden in 150 ml Methanol gelöst. Eine Lösung von 22,9 mmol (3 g) Na₂S (60 %) in einer Mischung von 40 ml Wasser und 40 ml Methanol wurde hinzugefügt und für 15 min gerührt. Es entsteht ein weißer Zinksulfid-Niederschlag mit einer Ausbeute von 108 % (berechnet aus der Masse des gewaschenen und getrockneten Pulvers). Die erhöhte Ausbeute ist auf anhaftende Acetationen zurückzuführen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert (4000 Upm, 5 min) und ohne Trocknungsschritt in Acrylsäure dispergiert (10 g in 30 ml Acrylsäure). Eine Temperaturbehandlung von 16 h bei 90 °C an Luft liefert eine transparente Partikeldispersion, die zur Herstellung von Kompositmaterialien eingesetzt wurde.

Herstellung der ZnS:Mn/Polymer-Nanokomposite

Beispiel ZnS:Mn/P1: 3 g der ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure wurde mit 1 g TMPTA vermischt und mit 0,05 g TPO versetzt. 0,05 g Oleylamin wurden zur Erhöhung der Stabilität zugesetzt. Die Mischung wurde gerührt bis sich der Initiator gelöst hat und anschließend zwischen zwei Glasscheiben (100 x 100 x 2 mm) mit einem 1,2 mm dicken Abstandshalter aus Polyvinylchlorid gefüllt. Die Polymerisation wurde in einem UV Cube Inert (Hoenle AG) mit UV-Bestrahlung (200 W/cm, LAMP FOZFR 100 D22 U150 E3S9) für 5 min durchgeführt.

Beispiel ZnS:Mn/P2: 3 g der ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure wurde mit 2 g MMA und 1 g TMPTA vermischt und mit 0,03 g TPO versetzt. Die Mischung wurde gerührt bis sich der Initiator gelöst hat und anschließend zwischen zwei Glasscheiben (100 x 100 x 2 mm) mit einem 2,2 mm dicken Abstandshalter aus Polyethylen gefüllt. Die Polymerisation wurde in einem UV Cube Inert mit UV-Bestrahlung für 5 min durchgeführt.

Beispiel ZnS:Mn/P3: In 2 g der ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure wurde 1 g Zinkacetat gelöst, um die Stabilität gegenüber MMA zu erhöhen (alternativ können

zur Erhöhung der Stabilität 0,1 g Octylamin zugesetzt werden). Danach wurden 4 g MMA zugegeben und in der resultierenden Mischung 0,03 g AIBN gelöst. Die Dispersion wurde in eine Glasampulle gefüllt, in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter Vakuum aufgetaut und anschließend mit Argon gespült. Unter leichtem Unterdruck wurde die Ampulle abgeschmolzen. Alternativ wurde die Monomermischung zwischen 2 Glasplatten mit einem 2,2 mm dicken PE-Kabel als Abstandhalter gefüllt und die Kabelenden wurden mit einer Verschlussmasse verdichtet. Die Polymerisation erfolgte in einem thermostatisierten Wasserbad bei 45 °C für 2 Tage. Anschließend wurde eine Nachbehandlung bei 90 °C für 3 h im Trockenschrank durchgeführt.

Beispiel ZnS:Mn/P4: Zu 5 g der ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure wurden 1 g Octylamin gegeben, um die Stabilität gegenüber MMA zu erhöhen. Danach wurden 20 g MMA zugegeben und in der resultierenden Mischung 0,125 g AIBN gelöst. Die Dispersion wurde in eine Glasampulle gefüllt, in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter Vakuum aufgetaut und anschließend mit Argon gespült. Unter leichtem Unterdruck wurde die Ampulle abgeschmolzen. Alternativ wurde die Monomermischung zwischen 2 Glasplatten mit einem 2,2 mm dicken PE-Kabel als Abstandhalter gefüllt und die Kabelenden wurden mit einer Verschlussmasse verdichtet. Die Polymerisation erfolgte in einem thermostatisierten Wasserbad bei 45 °C für 2 Tage. Anschließend wurde eine Nachbehandlung bei 90 °C für 3 h im Trockenschrank durchgeführt.

3.3.3 Tintenstrahldrucken der ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure

3 g der ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure aus 3.3.2 wurde mit 1 g TMPTA vermischt und mit 0,02 g TPO versetzt. Die Mischung wurde gerührt bis sich der Initiator gelöst hat und anschließend in eine mit Ethanol gespülte Tintenstrahlpatrone des Typs: *HP 45* gefüllt. Die Dispersion wurde anschließend mit einem Tintenstrahldrucker (*HP Deskjet 970 cxi*) auf transparente Folien gedruckt. Die Polymerisation der gedruckten Schichten wurde in einem UV Cube Inert mit UV-Bestrahlung für 5 min durchgeführt.

3.3.4 Herstellung der ZnS:Mn/PLA-Nanokomposite

Hydrophobe Modifizierung der ZnS:Mn-Nanopartikel

Die ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure aus 3.3.2 wurde durch die Zugabe von 200 Vol% Methanol destabilisiert und der entstehende, weiße Niederschlag abzentrifugiert (ca. 3 Gew% Feststoff, bezogen auf die Ausgangsdispersion). Die Partikel wurden redispersiert in Pentan (ca. 1 g in 20 ml) und mit Oleylamin versetzt bis die Lösung aufklart. Die Dispersion wurde mit 200 Vol% Aceton erneut destabilisiert und der Niederschlag durch Zentrifugation abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Das resultierende Pulver (ZnS:Mn/OA) ist redispersierbar in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Pentan, Tetrahydrofuran oder Monomeren wie Laurylacrylat oder Methylmethacrylat.

Herstellung der ZnS:Mn/PLA-Nanokomposite

Eine Dispersion von 0,1 g des Pulvers oleylaminstabilisierten ZnS:Mn-Pulvers (ZnS:Mn/OA) in 2 g Laurylacrylat wurde mit 0,5 g TMPTA und 0,025 g TPO versetzt. Die Mischung wurde gerührt bis sich der Initiator gelöst hat und anschließend zwischen zwei Glasscheiben (100 x 100 x 2 mm) mit einem 0,7 mm dicken Abstandhalter aus Polyvinylchlorid gefüllt. Die Polymerisation wurde in einem UV Cube Inert mit UV-Bestrahlung für 5 min durchgeführt.

3.3.5 Herstellung der ZnS:Cu/PLA-Nanokomposite

Herstellung der wässrigen ZnS:Cu-Dispersion

6 mmol (1,32 g) Zinkacetatdihydrat, 0,06 mmol (0,012 g) Kupferacetat u. 18 mmol (1,57 ml) 3-Mercaptopropionsäure wurden in 30 ml H₂O gegeben und mit 2 M NaOH auf pH 7,9 eingestellt. Man erhält eine klare Lösung. 0,02 mol (1,52 g) Thioharnstoff wurden in 120 ml H₂O gelöst und mit 4 ml Pufferlösung (Borat/Salzsäure) (pH 8) versetzt. Die Zinkacetat-Lösung mit der Mercaptopropionsäure und dem Kupferacetat wurde in die heiße (95°C) Thioharnstoff-Lösung getropft. Die Mischung

wurde 22 Stunden in einem 95°C warmen Ölbad gerührt. Man erhält eine klare Dispersion der ZnS:Cu-Nanopartikel in Wasser.

Phasentransfer der ZnS:Cu-Nanopartikel mit Octylamin

Zu 100 ml der wässrigen ZnS:Cu-Dispersion wurden 2 g Octylamin hinzugefügt. Nach kräftigem Rühren für 5 min wurden 20 ml Pentan hinzugefügt und die Temperatur auf 60°C angehoben, bis eine klare Phasentrennung eintritt. Die obere Pentanphase wurde von der wässrigen Phase abgetrennt. Das Pentan wurde verdampft und die Partikel mit Aceton aus der Dispersion in Octylamin ausgefällt. Der weiße Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Herstellung der ZnS:Cu/PLA-Nanokomposite

0,5 g des weißen Pulvers wurden in 10 ml Pentan redispergiert durch die Zugabe von 0,25 g Mercaptopropionsäure und 0,25 g Oleylamin. Zu der klaren Dispersion wurden 2 g Laurylacrylat zugegeben und Pentan wurde durch Temperaturerhöhung verdampft. Es wurde eine klare Dispersion der ZnS:Cu-Nanopartikel in Laurylacrylat erhalten. Durch den Zusatz von 0,5 g TMPTA und 0,025 g TPO erhält man eine photopolymerisierbare Mischung. Die Mischung wurde gerührt, bis sich der Initiator gelöst hat, und anschließend zwischen zwei Glasscheiben (100 x 100 x 2 mm) mit einem 0,7 mm dicken Abstandshalter aus Polyvinylchlorid gefüllt. Die Polymerisation wurde in einem UV Cube Inert mit UV-Bestrahlung für 5 min durchgeführt.

3.3.6 Herstellung der ZnS:Mn/PMMA- und ZnS:Cu/PMMA- Nanokompositdünnschichten

Die hydrophob modifizierten ZnS:Mn- (Kapitel 3.3.3) und ZnS:Cu-Nanopartikel (Kapitel 3.3.5) wurden in Toluol dispergiert und diese Dispersionen mit PMMA-Lösungen desselben Lösungsmittels vermischt.

Eine typische Zusammensetzung wären 25 mg PMMA und 12,5 mg ZnS Nanopartikel in 1 ml Toluol. Zur Variation der Schichtdicke wurde diese Zusammensetzung bis zu 100 % mit Toluol verdünnt.

Die Mischungen wurden als dünner Film mit einem Spincoater (APT-SPIN150-NPP, SPS-Europe) (3000 Upm, 1 min) auf ITO-beschichtete Floatglassubstrate (CEC005S; 5 Ohm/sq.; 20 x 20 mm) aufgebracht.

3.3.7 Herstellung der ZnO/PBDMA-Nanokomposite

Herstellung der ethanolischen ZnO-Dispersion

20 mmol (4,39 g) Zinkacetatdihydrat wurden in 200 ml Ethanol (99 %) 10 min unter Rückfluss gekocht und dadurch gelöst. Die Lösung wurde auf 40°C abgekühlt und 70 ml einer 0,2 molaren, ethanolischen NaOH Lösung hinzugefügt. Nach 30 min wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und 24 Stunden gealtert. Man erhält eine klare Dispersion von ZnO-Nanopartikeln in Ethanol.

Herstellung der ZnO-Dispersion in BDMA

Zu 100 ml der ethanolischen ZnO-Dispersion aus wurden 10 ml BDMA zugefügt und anschließend wurde Ethanol am Rotationsverdampfer bei 30 °C entfernt. Es wurden ca. 10 ml einer Dispersion in BDMA erhalten, die für weitere 24 h bei Raumtemperatur gealtert wurde. Der gebildete, weiße Niederschlag (Natrium- und Zinkacetat) wurde durch Zentrifugation von der klaren Dispersion abgetrennt. Eine Konzentrationsreihe wurde erhalten, indem das BDMA-Volumen, das zur ethanolischen ZnO-Dispersion gegeben wurde, variiert wurde.

Herstellung der ZnO/PBDMA-Nanokomposite

Die klare ZnO-Dispersion in BDMA kann durch den Zusatz von TMPTA und TPO photopolymerisiert werden. In einem typischen Experiment wurden 3 g der ZnO Dispersion mit 1 g TMPTA und 0,02 g TPO vermischt. Die Mischung wurde gerührt bis sich der Initiator gelöst hat und anschließend zwischen zwei Glasscheiben (100 x 100 x 2 mm) mit einem 0,7 mm (1,2 mm) dicken Abstandhalter aus Polyvinylchlorid gefüllt. Die Polymerisation wurde in einem UV Cube Inert mit UV-Bestrahlung für 5 min durchgeführt.

3.3.8 Herstellung der ZnO/PLA-Nanokomposite

Hydrophobe Modifizierung der ZnO-Nanopartikel

Zu der ZnO-Dispersion in Ethanol nach 3.3.7 wurde Oleylamin (ca. 4 Vol%) zugegeben bis eine Eintrübung eintrat. Der entstehende weiße Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das resultierende Pulver ist redispersierbar in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Pentan, Tetrahydrofuran oder Monomeren wie Laurylacrylat oder Methylmethacrylat.

Herstellung der ZnO/PLA-Nanokomposite

Eine Dispersion von 0,1 g des Pulvers in 2 g Laurylacrylat wird durch die Zugabe von 0,5 g TMPTA und 0,025 g TPO zu einer photopolymerisierbaren Mischung. Die Mischung wurde gerührt bis sich der Initiator gelöst hat und anschließend zwischen zwei Glasscheiben (100 x 100 x 2 mm) mit einem 0,7 mm dicken Abstandshalter aus Polyvinylchlorid gefüllt. Die Polymerisation wurde in einem UV Cube Inert mit UV-Bestrahlung für 5 min durchgeführt.

3.3.9 Herstellung der YVO₄:Eu/PMMA-Nanokomposite

Herstellung der YVO₄:Eu-Dispersion in MMA nach der Mikroemulsionsmethode

5,6 g MMA wurden mit 0,3 g CTAB und 0,4 g BDMA vermischt. 0,25 ml einer wässrigen Salzlösung von 0,09 mol/l Y(NO₃)₃ und 0,01 mol/l Eu(NO₃)₃ wurde hinzugefügt um bei 50 °C eine klare Mikroemulsion zu erzeugen (ME 1). Eine zweite Mikroemulsion wurde auf gleiche Weise durch die Zugabe von 0,25 ml einer 0,1 mol/l Na₃VO₄ Lösung (pH = 12.5) als wässrige Phase hergestellt (ME 2). Die beiden Mikroemulsionen wurden vermischt und für 10 min bei 50°C gerührt.

Herstellung der YVO₄:Eu/PMMA-Nanokomposite

5 g der resultierenden Mischung wurden mit 1,5 g BDMA, 1,5 g TMPTA und 0,08 TPO vermischt, um eine photopolymerisierbare Flüssigkeit zu erhalten. In einem weiteren Experiment wurden YCl₃ und EuCl₃ anstelle der Nitratsalze eingesetzt. Die Mischung wurde gerührt, bis sich der Initiator gelöst hat, und anschließend zwischen zwei Glasscheiben (100 x 100 x 2 mm) mit einem 0,7 mm dicken Abstandhalter aus Polyvinylchlorid gefüllt. Die Polymerisation wurde in einem UV Cube Inert mit UV-Strahlung für 5 min durchgeführt.

3.3.10 Herstellung der YVO₄:Eu/PLA-Nanokomposite

Herstellung der wässrigen YVO₄:Eu-Dispersion

Die Synthese der Citrat-stabilisierten YVO₄:Eu-Nanopartikel wurde angelehnt an eine von Huignard ^[155] beschriebende Methode. 100 ml einer wässrigen Lösung von 0,09 mol/l Y(NO₃)₃ und 0,01 mol/l Eu(NO₃)₃, wurden mit 75 ml einer 0,1 mol/l Natriumcitrat Lösung vermischt. 75 ml 0,1 mol/l Na₃VO₄-Lösung wurde durch die Zugabe von NaOH Lösung zu einer wässrigen NH₄VO₃-Lösung hergestellt bis ein pH von 12,5 erreicht wurde. Die beiden Lösungen wurden vermischt und 30 min bei 60 °C gerührt. Es entsteht eine transparente Dispersion von YVO₄:Eu-Nanopartikeln.

Phasentransfer der YVO₄:Eu-Nanopartikel mit Octylamin

Zu 100 ml der wässrigen YVO₄:Eu-Dispersion wurden 2 g Octylamin hinzugefügt. Nach kräftigem Rühren (5 min) wurden 20 ml Pentan hinzugefügt und die Temperatur auf 60°C angehoben, bis eine klare Phasentrennung eintritt. Die obere Pentanphase wurde von der wässrigen Phase abgetrennt. Das Pentan wurde verdampft und die Partikel mit Aceton aus der Dispersion in Octylamin ausgefällt. Der weiße Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Herstellung der $YVO_4:Eu/PLA$ -Nanokomposite

0,5 g des weißen Pulvers wurden durch die Zugabe von 0,25 g Ölsäure in 10 ml Pentan redispergiert. Zu der klaren Dispersion wurden 2 g Laurylacrylat zugegeben und Pentan wurde durch Temperaturerhöhung verdampft. Es wurde eine klare Dispersion der $YVO_4:Eu$ -Nanopartikel in Laurylacrylat erhalten. Durch den Zusatz von 0,5 g TMPTA und 0,025 g TPO erhält man eine photopolymerisierbare Mischung. Die Mischung wurde gerührt bis sich der Initiator gelöst hat und anschließend zwischen zwei Glasscheiben (100 x 100 x 2 mm) mit einem 0,7 mm (1,2 mm) dicken Abstandhalter aus Polyvinylchlorid gefüllt. Die Polymerisation wurde in einem UV Cube Inert mit UV-Bestrahlung für 5 min durchgeführt.

3.3.11 Erstellung von ternären Phasendiagrammen

Phasengrenzen für 1-Phasenbereiche von inversen (Wasser-in-Öl, w/o) Mikroemulsionen wurden folgendermaßen ermittelt. Für jedes Tensidsystem wurden ca. 10 verschiedene Tensidlösungen in der jeweiligen Ölphase im Bereich zwischen 0 und 30 Gew% hergestellt. Die Mischungen wurden entweder bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) oder im Wasserbad bei 45, bzw. 50 °C gerührt. Es wurde Wasser tropfenweise (ca. 1 Gew%-Schritte) zugegeben und nach jedem Schritt mindestens eine Minute gerührt. Die Wasservolumina, bei denen Phasenübergänge zwischen trüb / klar und klar / trüb auftraten wurden visuell beurteilt und notiert.

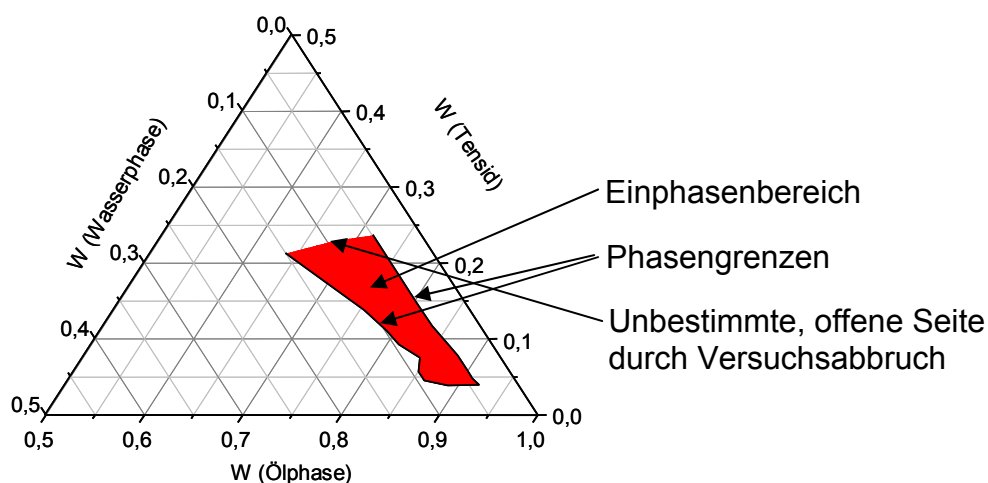


Abbildung 16: Darstellungsweise der Phasengrenzen von w/o Mikroemulsionen in ternären Phasendiagrammen

Die Zusammensetzungen der Mikroemulsionen, bei denen Phasenübergänge auftraten, wurden als Massenanteile w der einzelnen Komponenten in ein ternäres Diagramm aufgetragen. Die Darstellung ist auf einen Ausschnitt der ölreichen Seite des Phasendiagramms beschränkt. Die flächig dargestellten Einphasenbereiche sind seitlich durch die experimentell ermittelten Phasengrenzen umrandet. Die Untersuchungen wurden in der Regel für Tensidanteile $> 25\%$ abgebrochen, so dass die Einphasenbereiche eine offene Seite aufweisen (Abbildung 16).

3.4 Verwendete Geräte und Einstellungen

Dynamische Lichtstreuung und Zetapotenzial

Ein Zetasizer Nano ZS (Malvern) Instrument wurde für die Bestimmung der intensitätsgewichteten Partikelgrößenverteilungen von Partikeldispersionen und Mikroemulsionen verwendet. Die Proben wurden vor der Messung durch einen Membranfilter (Porendurchmesser $< 200\text{ nm}$) gefiltert. Durchschnittliche Teilchengrößen (z-average) und Polydispersitätsindizes wurden durch die Kumulantenanalyse bestimmt. Größenverteilungskurven wurden mit dem General-Purpose-Modell der Malvernsoftware ermittelt.

Der Zetasizer wurde weiterhin für die Bestimmung des Zetapotenzials von Partikeldispersionen eingesetzt. Die Messungen von wässrigen Dispersionen wurden in DTS1060 Einweg-Messzellen durchgeführt. Für organische Lösungsmittel wurden Glasküvetten mit dem Malvern-Zetamesskopf verwendet. Die Berechnung erfolgte nach dem Smoluchowski-Modell.

Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktogramme von Pulverproben wurden in Transmissionsgeometrie mit einem Stoe Stadi-P-Diffraktometer und $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0.15405\text{ nm}$) vermessen. Kristallitgrößen wurden für die Hauptreflexe mit der Stoe size/strain Software, basierend auf der Scherrerformel, bestimmt. Als Referenzmaterial wurde eine LaB_6 -Standard-Pulverprobe verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Philips CM200 FEG\ST Lorenz Elektronenmikroskop mit einer Feldemissionsquelle erhalten. Für die Untersuchung von Nanopartikeln wurden die Teilchen aus einer stabilen Dispersion als Tropfen auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetzchen aufgebracht. Für die Aufnahmen von Nanokompositproben wurden Ultramikrotom-Dünnschnitte (Dicke < 100 nm) angefertigt und diese auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetzchen gegeben. Die Messungen wurden am MPI für chemische Physik fester Stoffe Dresden (Dr. P. Simon) und an der Universität Halle (Dr. G.-M. Kim) durchgeführt. Weitwinkel-Dunkelfeld-Aufnahmen (HAADF) wurden mit einem VG HB501UX Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) erhalten. Die Durchführung erfolgte am MPI für Metallforschung in Stuttgart (Dr. W. Sigle).

Rasterkraftmikroskopie

Ein Dimension 3100 mit Nanoscope IV SPM Controller von Veeco Instruments wurde für die Rasterkraftmikroskopie verwendet. Die Messungen wurden im *tapping*-Modus durchgeführt. Die eingesetzten Spitzen waren von Veeco (RTESP (TAP300 Metrology Probes, $k = 40 \text{ N/m}$, $l = 125 \text{ }\mu\text{m}$, $\nu = 300 \text{ kHz}$). Rauigkeiten R_a wurden mit der Gerätesoftware für $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ Flächen ermittelt.

UV-Vis-Spektroskopie

Ein UV-Vis-Spektrometer 1650 PC (Shimadzu) wurde zur Messung der Absorptions- und Transmissionsspektren von Komposit- und Dispersionsproben verwendet.

Trübungsmessungen

Trübungsmessungen wurden mit einem Haze-Gard plus (BYK-Gardner) durchgeführt.

Fluoreszenzspektroskopie

Für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren wurde ein Varian Cary Eclipse Instrument verwendet. Polymerproben wurden auf einem Festprobenhalter fixiert. Für die Messungen wurde für Emissions- und Anregungsspalt eine spektrale Bandbreite von 5 nm gewählt.

Die Quantenausbeute eines 2 mm dicken ZnS:Mn/PMMA-Komposits und eines ZnS:Mn-Pulvers wurden aus den Emissionsspektren zwischen 500 und 700 nm mit einer Anregungswellenlänge von 331 nm ermittelt. Sowohl das Komposit als auch das Pulver wurden gegen LumogenRot F 300 (BASF) (150 ppm in PMMA (1,6 mm Dicke) und als Pulver) als Referenz mit bekannter Quantenausbeute (Q.A: = 42 %) bewertet. Für die Messungen wurde ein Aufbau mit einer 450 W Xe Lampe, Acton Monochromatoren (300 mm Brennweite und 1200 g/mm Gitter) und einem Acton Photomultiplier (P2). Die Polymerproben wurden in Transmission und die Pulver in Reflexion (Praying Mantis Aufbau) vermessen. Zur Korrektur der Reflexionsspektren wurde BaSO₄ (als Weißstandard) und ein kommerzieller Schwarzstandard (Labsphere) verwendet. Die unterschiedliche Dicke der Polymerproben wurde bei der Berechnung der Absorption berücksichtigt. Die Bestimmungen der Quantenausbeute wurden an der Fachhochschule Steinfurt (Prof. Dr. U. Kynast) durchgeführt.

IR-Spektroskopie

FTIR-Spektren von Pulverproben wurden durch KBr-Tabletten für einen Wellenzahlbereich von 4000-400 cm⁻¹ mit einem Nicolet Instrument (Magna IR 750) erhalten.

Kleinwinkelröntgenstreuung

Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) wurde mit einem Bruker Nanostar Instrument gemessen. 1,2 mm dicke Kompositproben wurden mit einem Probe-Detektor-Abstand von 64 cm und einem entsprechenden Streuvektorbereich von 0.2-3 nm⁻¹ untersucht. Für die Hintergrundkorrektur wurde das reine Polymer auf gleiche Weise vermessen. Die Streuintensitäten der reinen Polymerprobe wurden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Transmission von den Messdaten der

Kompositproben abgezogen. Für die Ermittlung von Paarabstandsverteilungen wurde das Programm GNOM ^[161, 162] verwendet.

Zugversuche

Zugversuche wurden nach ISO 527-2/5B/13 mit einem Zwicki Instrument und einem pneumatischen Probenhalter durchgeführt. Probenkörper mit 13 mm Länge und 1,8 mm Breite wurden ausgestanzt. Die Zuggeschwindigkeit betrug 13 mm/min. Die Durchführung erfolgte am Institut für Polymerforschung (Dr. P. Pötschke).

Brechungsindex

Der Brechungsindex von Lösungen und Dispersionen wurde mit einem Refraktometer DR 6100-T der Firma Krüss bei 20 °C unter Verwendung von monochromatischem Licht ($\lambda = 589,1$ nm) gemessen

Thermogravimetrie

Ein Netzsch Instrument (STA 409) wurde zur gravimetrischen Bestimmung von Verbrennungsrückständen von Polymeren und Pulvern verwendet. Die Temperatur wurde an Luft von 25 °C auf 800 °C mit 5 °C/min erhöht. Das Gewicht des Verbrennungsrückstandes wurde auf die jeweiligen anorganischen Bestandteile zurückgeführt. Für ZnS- und ZnO-enthaltene Materialien wurde der Rückstand als ZnO, für YVO₄:Eu als YVO₄:Eu gewertet.

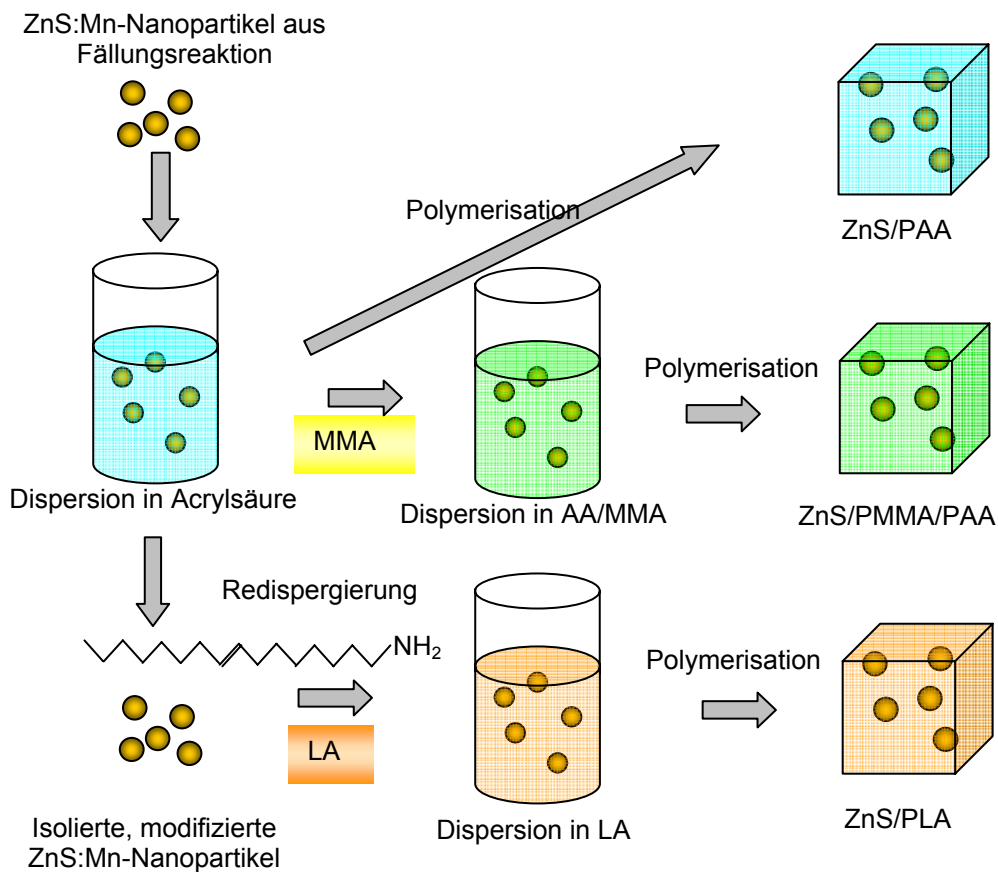
Elementaranalyse

Für die quantitative Bestimmung von Metallionen mit ICP-OES wurde ein Varian Instrument (Vista RL) verwendet. Für die Probenpräparation wurden ca. 50 mg der Pulverproben in 3 ml konzentrierter Salzsäure aufgelöst und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die Analysen wurden am MPI für chemische Physik fester Stoffe in Dresden (Frau G. Auffermann) durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 ZnS/Polymer-Nanokomposite

Ein Hauptziel dieser Arbeit war die Modifizierung von lumineszierenden Nanopartikeln für die Verwendung in transparenten Nanokompositmaterialien. In Kapitel 4.1.1 wird eine neue Methode vorgestellt, mit der eine stabile Dispersion von Mangan-dotierten Zinksulfidnanopartikeln in Acrylsäure erhalten werden kann. Diese Dispersion eignet sich in vielfältiger Weise zur Herstellung von Kompositmaterialien auf Polymerbasis.

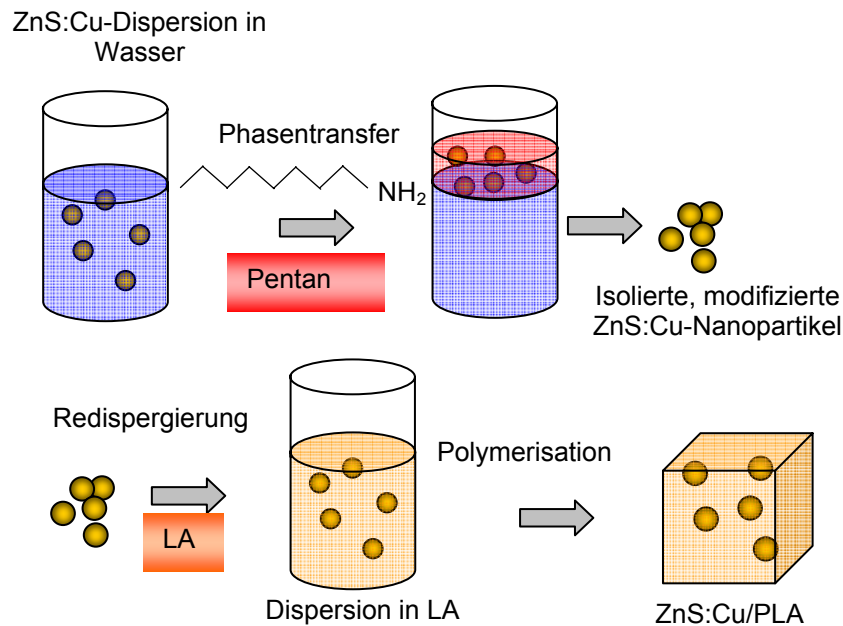


Schema 1: Verschiedene Darstellungswege von ZnS: Mn/Polymer-Nanokompositen, ausgehend von der Dispersion in Acrylsäure

Nanokomposite können beispielsweise durch direkte in-situ-Polymerisation der Partikeldispersion in Acrylsäure, oder deren Mischung mit anderen Monomeren synthetisiert werden (Kapitel 4.1.2). Ein anderer Weg führt über die Isolierung und Modifizierung der Nanopartikel. Man erhält ein Pulver, das in unpolaren Monomeren redispergierbar ist. Eine Dispersion in Laurylacrylat kann anschließend wiederum für

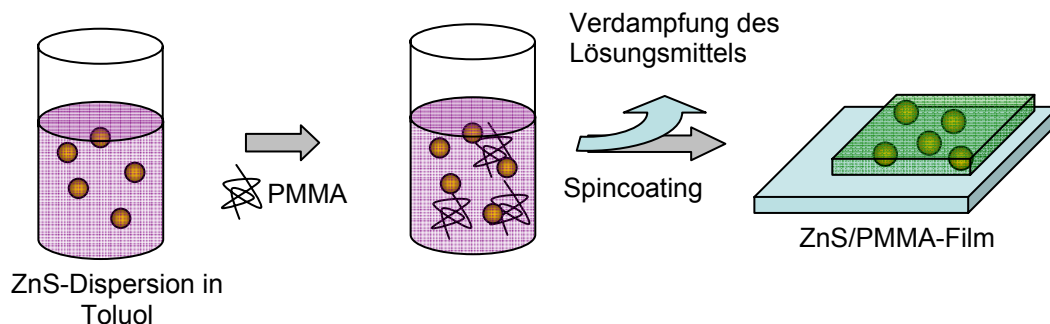
die in-situ-Polymerisation zur Herstellung von Kompositmaterialien verwendet werden (Kapitel 4.1.3).

In Kapitel 4.1.4 wird die Synthese und Charakterisierung von ZnS:Cu/Polymer-Nanokompositen dargestellt. Kupfer-dotiertes Zinksulfid kann durch eine Fällungsreaktion in Wasser hergestellt werden. Durch einen Phasentransfer werden die ZnS:Cu-Nanopartikel für den Einbau in Polymere modifiziert.



Schema 2: Darstellung von ZnS:Cu/PLA-Nanokompositen

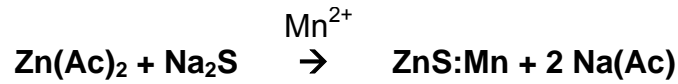
Abschließend wird in Kapitel 4.1.6 eine Methode vorgestellt, mit der ZnS:Mn- und ZnS:Cu/PMMA-Filme erzeugt werden können. Unpolar modifizierte Nanopartikel werden dabei in einem Lösungsmittel dispergiert und mit einer Polymerlösung vermischt. Die erhaltene Dispersion eignet sich zur Herstellung von dünnen Nanokompositfilmen durch Spincoating.



Schema 3: Darstellung von ZnS/PMMA-Nanokompositfilmen

4.1.1 ZnS:Mn-Nanopartikel

ZnS:Mn-Nanopartikel wurden durch eine Fällungsreaktion aus Zinkacetat und Natriumsulfid in methanolischer Lösung dargestellt.



Das Produkt fällt dabei nanokristallin als weißer Feststoff aus und wurde mittels Zentrifugation (4000 Upm, 10 min) abgetrennt und bei 90 °C getrocknet. Es wurden verschiedene Proben durch die Variation des Zn:S-Verhältnisses synthetisiert und mit Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 17). Alle Materialien zeigen das erwartete Beugungsmuster der Zinkblendestruktur.

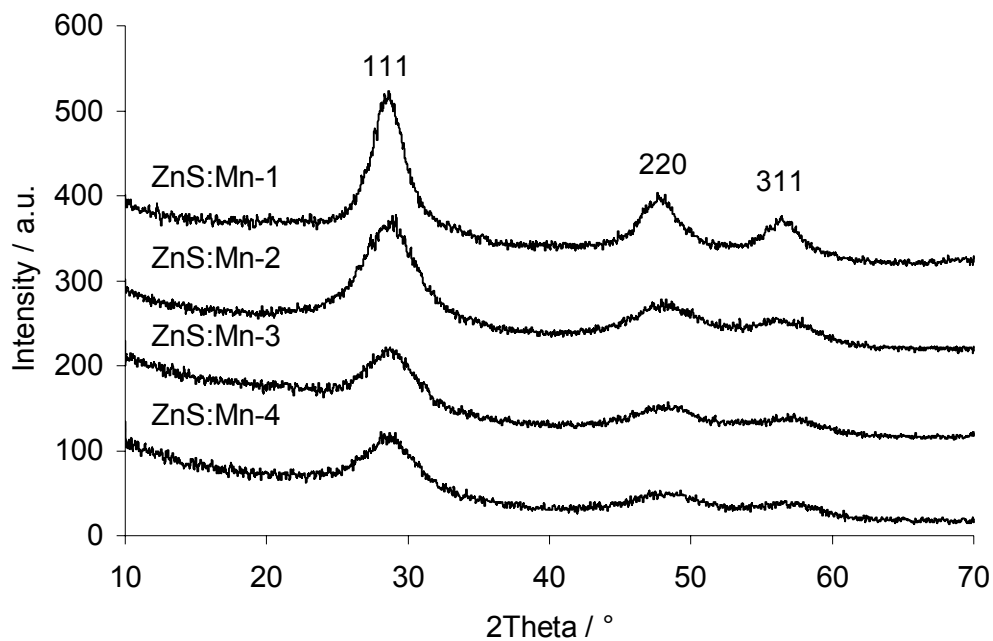


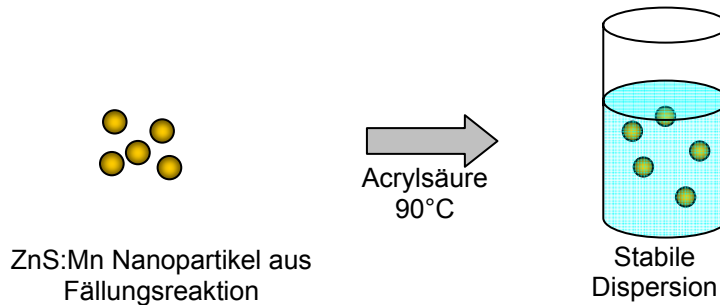
Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme der Proben ZnS:Mn-1, -2, -3 und -4

Die Kristallitgrößen der 4 Proben wurden aus der Reflexverbreiterung des 111-Reflexes ermittelt und variieren zwischen 1 und 2 nm (Tabelle 2). Probe ZnS:Mn-1, die mit stöchiometrischem Zn:S-Verhältnis hergestellt wurde, zeigt die schmalsten Reflexe und besteht aus 2 nm großen Primärkristalliten.

Tabelle 2: Kristallitgrößen, normierte Lumineszenzintensität und Anregungsmaxima der ZnS:Mn Pulver (Fluoreszenzspektroskopie erfolgte an den Dispersionen in Acrylsäure)

Probe	n(Zn):n(S)	Kristallitgröße (Scherrer)	Rel. Lumineszenzintensität bei 590 nm	Anregungsmaxima ($\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$)
ZnS:Mn-1	1	2 nm	1	345 nm
ZnS:Mn-2	1,5	1,3 nm	0,68	337 nm
ZnS:Mn-3	2	1,3 nm	0,55	327 nm
ZnS:Mn-4	4	1 nm	0,37	323 nm

Der weiße ZnS:Mn Feststoff aus der Fällungsreaktion wurde 16 h mit Acrylsäure bei 90 °C behandelt. Dabei bildet sich eine transparente, stabile Dispersion von ZnS:Mn Nanopartikeln in der umgebenden Acrylsäure.

**Schema 4:** Herstellung der ZnS:Mn/Acrylsäure-Dispersion

Dispergierversuche in anderen Flüssigkeiten wie Ethanol oder Heptan führten zu keinem vergleichbaren Ergebnis. Der Grund dafür liegt darin, dass die Primärkristallite nach der Fällungsreaktion stark aggregiert vorliegen und durch die hohe Oberflächenenergie zusammengehalten werden. Die Acrylsäure hingegen kann hier als koordinierendes Lösungsmittel betrachtet werden. Die Koordination der Carboxylatfunktion an der ZnS-Oberfläche wurde mit Infrarotspektroskopie nachgewiesen (Abbildung 18). Dazu wurde ZnS:Mn in Pulverform aus der Acrylsäuredispersion durch Ausfällen und Waschen mit Methanol isoliert. Neben einer Bande der freien Carboxylsäure (C=O Valenzschwingung: 1770 cm^{-1})^[135] findet man die symmetrische Valenzschwingung (1437 cm^{-1})^[135] und die asymmetrische Valenzschwingung (1547 cm^{-1})^[135] der deprotonierten Carboxylsäure als intensivste Banden im IR Spektrum. Acrylsäuremoleküle befinden sich also adsorbiert an der Partikeloberfläche, zu einem großen Anteil in der deprotonierten Form, woraus sich schließen lässt, dass sie an oberflächliches Zn^{2+} koordinieren. Die Anwesenheit von Zinkacrylat in der Pulverprobe kann durch dessen Löslichkeit in Methanol (Fällungs- und Waschflüssigkeit) ausgeschlossen werden. Das Fehlen entsprechender Reflexe

in Röntgendiffraktogrammen des isolierten Pulvers ist ein weiterer Hinweis, dass kein Acrylsalz entstanden ist.

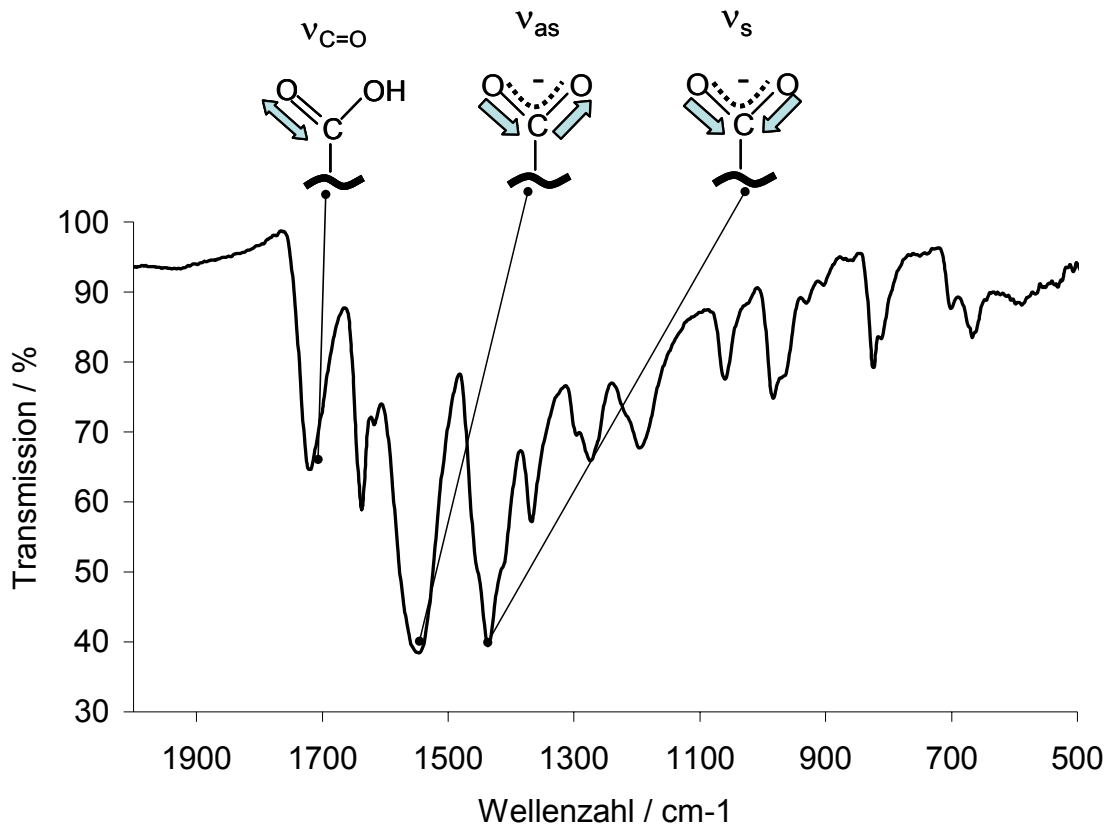


Abbildung 18: IR-Spektrum von ZnS:Mn-Pulver, isoliert aus der Dispersion in Acrylsäure

Die Fällungsprodukte ZnS:Mn-(1-4) wurden auf die beschriebene Weise mit Acrylsäure behandelt. Für die Probe ZnS:Mn-4 war bereits nach einer Temperaturbehandlung von einer Stunde eine Aufklärung der Dispersion zu erkennen. Probe ZnS:Mn-3 wurde nach 3 Stunden, Probe ZnS:Mn-2 nach 5 Stunden und Probe ZnS:Mn-1 nach 8 Stunden transparent. Der Überschuss an Zinkionen während der Fällung beeinflusst also deutlich die Dispergierbarkeit in Acrylsäure. ZnS:Mn ist ein bekannter Leuchtstoff und die Lumineszenzeigenschaften wurden in Kapitel 2.2 bereits diskutiert. Auch die Dispersionen der Nanoteilchen in Acrylsäure zeigen eine intensive, orange Emission bei Bestrahlung mit UV-Licht. Die Dispersionen der Proben ZnS:Mn-(1-4) wurden mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 19 dargestellt.

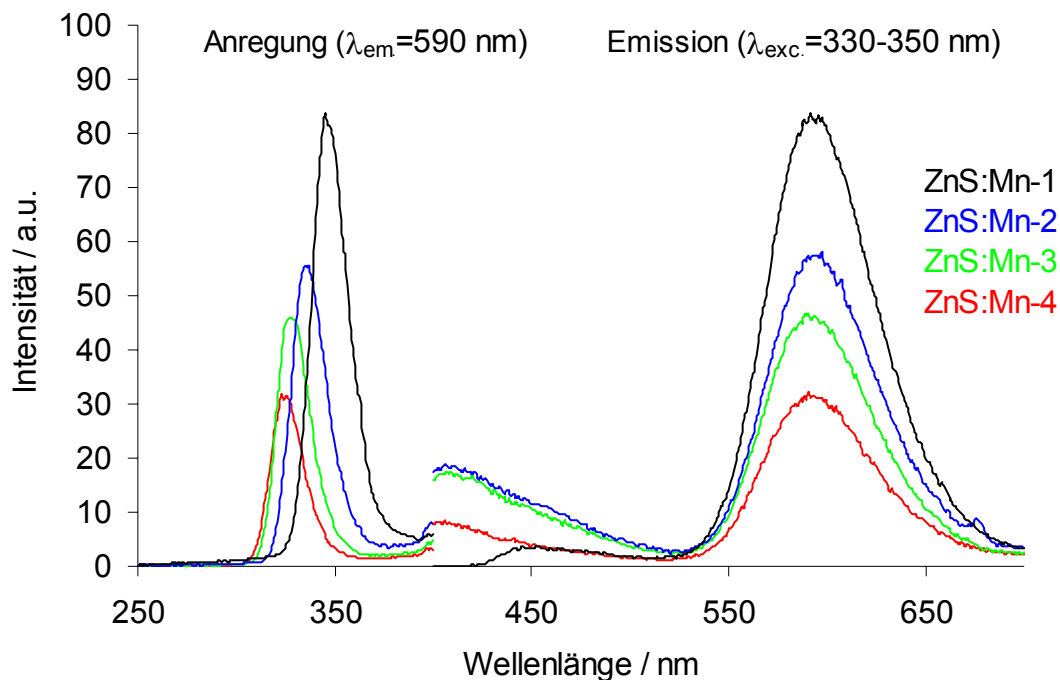


Abbildung 19: Fluoreszenzspektren der ZnS:Mn Dispersionen in Acrylsäure (Proben ZnS:Mn-(1-4)). Für die Anregung der Emissionsspektren wurden die Wellenlängen der jeweiligen Anregungsmaxima (Tabelle 2) ausgewählt.

Mit steigendem Zn:S-Verhältnis nimmt die Fluoreszenzintensität deutlich zu. Des Weiteren kann eine deutliche Verschiebung der Anregungsbande für die 4 Proben erkannt werden. Probe ZnS:Mn-4 hat ein Anregungsmaximum bei 323 nm, ZnS:Mn-3 bei 327 nm, ZnS:Mn-2 bei 337 nm und Probe ZnS:Mn-1 bei 345 nm. Diese systematische Verschiebung ist durch den Größenquantisierungseffekt zu erklären. Mit Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass die Kristallitdurchmesser mit steigendem Zn:S-Verhältnis zunehmen. Die Energie der Halbleiterbandlücke nimmt daher von Probe (1) zu Probe (4) hin ab. Dieser Zusammenhang wirkt sich auf die Anregungsspektren aus und führt zu einer Rotverschiebung der Anregungsbande mit zunehmendem Partikeldurchmesser. Die Emissionsbande, die auf dem d-d Übergang des Mangans beruht, ist vom Größenquantisierungseffekt nicht betroffen und zeigt daher keine systematische Verschiebung.

Aufgrund der hohen Fluoreszenzintensität der Probe (1) wurde für die weitere Vorgehensweise zur Herstellung lumineszierender Kompositmaterialien ein stöchiometrisches Verhältnis von Zn:S verwendet. Die Partikelkonzentration in Acrylsäure betrug 3 Gew% und konnte nur geringfügig variiert werden. Bei dem Versuch, größere Konzentrationen des ZnS:Mn-Niederschlags in der Acrylsäure zu dispergieren, konnte keine Aufklärung der Dispersion beobachtet werden.

Eine Dispersion der Probe ZnS:Mn-1 wurde mit dynamischer Lichtstreuung untersucht. Es konnte ein hydrodynamischer Durchmesser von 19 nm ermittelt werden. Ein Polydispersitätsindex von 0,21 weist auf eine recht breite Größenverteilung hin. Neben Primärteilchen liegen offenbar auch Partikelaggregate

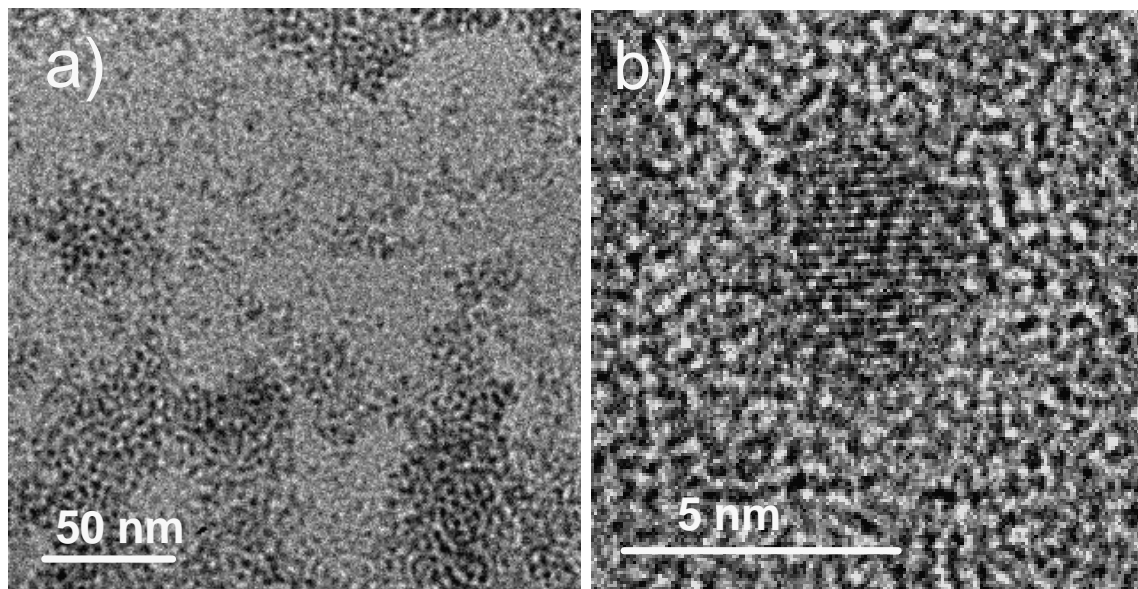


Abbildung 20: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von ZnS:Mn-Nanokristallen aus der Acrylsäure-Dispersion. Übersicht a) und Hochoföung eines einzelnen Nanokristalls b).

in der Acrylsäure vor. Es ist zu beachten, dass mit der DLS eine intensitätsgewichtete Verteilung bestimmt wird und dass wenige Aggregate gegenüber den Primärpartikeln eine stärkere Gewichtung erhalten. Auffällig ist jedoch die hohe Stabilität der Dispersion. Die bestimmte Größenverteilung ändert sich nicht in einem Zeitraum von Wochen und Monaten. Dispersionen, die über 2 Jahre aufbewahrt wurden, erscheinen unverändert transparent und zeigen die orange Lumineszenz der ZnS:Mn-Teilchen.

Für transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurde ein Kupfernetzchen mit der ZnS:Mn-1-Dispersion benetzt. Eine Übersichts- und eine Hochoföungsaufnahme sind in Abbildung 20 dargestellt. Es sind hauptsächlich Primärteilchen mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern (< 5 nm) zu erkennen. Die Aufnahmen mit Hochoföung zeigen, dass diese Primärteilchen vollständig kristallin sind (Abbildung 20b).

Der Einbau von Mangan konnte durch Elementaranalysen bestätigt werden. Die Zugabe von 2,2 mol% Mn^{2+} bezogen auf Zn^{2+} in Lösung im Ansatz ZnS:Mn-1, führte demnach zum Einbau von 2,2 mol % Mangan in dem erhaltenen Fällungsprodukt.

Partikel, die nach der Acrylsäurebehandlung isoliert wurden, wiesen einen deutlich geringeren Mn^{2+} -Anteil von nur 0,62 mol%, bezogen auf Zn^{2+} , auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das primäre Fällungsprodukt anhaftende Manganionen enthält und dass tatsächlich nur 0,62 mol% Mn in das ZnS-Gitter eingebaut wurden.

Die beschriebene Art der Herstellung von Nanopartikel-Dispersionen ist neuartig und unterscheidet sich von dem Ansatz die Teilchen direkt während der Fällungsreaktion durch Liganden oder koordinierende Lösungsmittel zu stabilisieren, um zu Dispersionen der Teilchen zu gelangen. Die Acrylsäure ist des Weiteren durch ihre Vinylfunktion in einer radikalischen Polymerisationsreaktion polymerisierbar und eignet sich daher in besonderer Weise zur Herstellung von Nanokompositmaterialien.

4.1.2 ZnS:Mn/PAA(PMMA)-Nanokomposite

Als Ausgangsverbindung zur Herstellung von ZnS:Mn/Polymer-Kompositmaterialien wurde jeweils die Partikeldispersion der Probe ZnS:Mn-1 in Acrylsäure verwendet, die in Kapitel 4.1.1 ausführlich diskutiert wurde. Wie bereits erwähnt, kann Acrylsäure in einer radikalischen Polymerisation zu Polyacrylsäure reagieren. Für die UV-Polymerisation wurden der Dispersion TMPTA und TPO zugemischt.

Durch die Polymerisation dieser Mischung zwischen 2 Glasscheiben konnten feste, transparente Plättchen hergestellt werden (Probe ZnS:Mn/P-1). Für die Herstellung von Nanokompositmaterialien auf der Basis von PMMA wurde die Ausgangsdispersion in Acrylsäure mit MMA verdünnt. Obwohl beide Flüssigkeiten unbegrenzt mischbar sind, kommt es zu einer Destabilisierung der Dispersion bei Zugabe höherer MMA-Konzentrationen. Die Stabilität der dispergierten Teilchen gegen Aggregation ist sehr stark von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen abhängig. In Kapitel 4.1.1 wurde bereits erwähnt, dass es durch die Zugabe von Methanol zum Ausfällen der Teilchen kommt. Bei der Zugabe von Aceton im volumetrischen Mischungsverhältnis 5:1, kommt es im Zeitraum von Stunden zur Eintrübung. Mit dynamischer Lichtstreuung lässt sich dieser Vorgang verfolgen (Abbildung 21). In Röntgendiffraktogrammen ist kein Wachstum der Kristallite zu erkennen und das Ansteigen des hydrodynamischen Durchmessers ist auf Aggregation der Teilchen zurückzuführen.

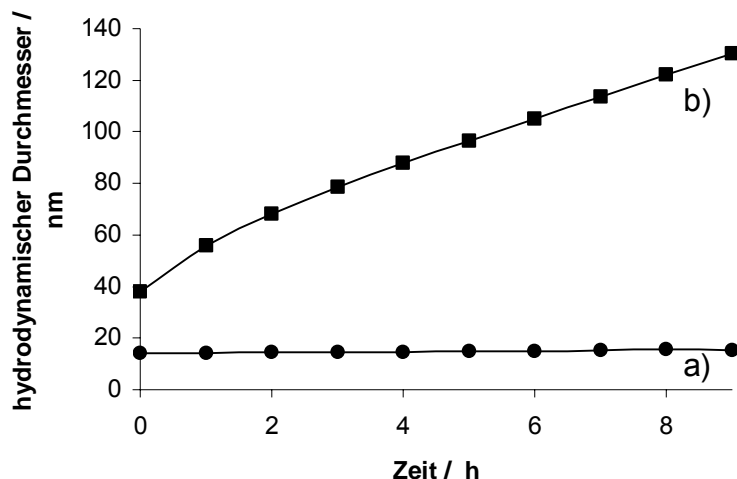


Abbildung 21: Partikeldurchmesser über die Zeit einer ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure unverdünnt (a), 5:1 verdünnt mit Aceton (b)

Um die Stabilität der Dispersion gegenüber MMA zu erhöhen, wurden verschiedene Substanzen zugesetzt. Zu 0,5 ml der Zinksulfid-Dispersion in Acrylsäure wurden je 0,2 mmol verschiedener Stabilisatoren gegeben und durch Titration von MMA wurde visuell der Trübungspunkt bestimmt, ab dem die Zugabe von MMA zur Destabilisierung der Mischung führt (Tabelle 3). Auffällig ist die stabilisierende Wirkung, die von Aminen ausgeht. Der Stabilisierungsmechanismus wird deutlich, wenn man Ergebnisse von Zetapotenzialmessungen hinzuzieht. Das Zetapotenzial einer ZnS:Mn-Dispersion in einer Acrylsäure/Aceton-Mischung nimmt von -15 mV durch die Zugabe von Oleylamin deutlich zu (Abbildung 22).

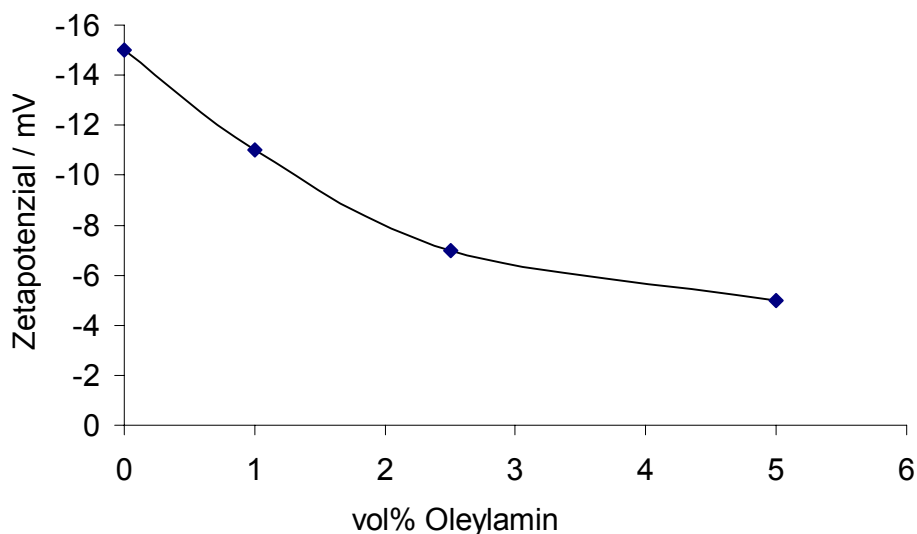


Abbildung 22: Zetapotenzial der ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure in Abhängigkeit der Oleylaminkonzentration

Erklärt werden kann diese Beobachtung durch eine Adsorption von Ammoniumionen an der Partikeloberfläche. Oleylamin wird durch die Acrylsäure protoniert und kann mit der negativ geladenen Oberfläche elektrostatisch wechselwirken. In der Acrylsäure/Aceton-Dispersion nimmt die Stabilität der Partikel mit höheren Oleylaminkonzentrationen ab. Nahe dem Ladungsnullpunkt kommt es zur Ausflockung der Teilchen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die negative Oberflächenladung für die Stabilität der Dispersion notwendig ist. Geringe Mengen Oleylamin erhöhen jedoch die Stabilität gegenüber unpolaren Lösungsmitteln erheblich. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch die elektrostatisch adsorbierten Oleylaminmoleküle die Partikeloberfläche eine hydrophobe Modifizierung erhält. Eine Dispersion in Pentan beispielsweise bleibt auch bei Erhöhung der Oleylaminkonzentration stabil, so dass in diesem Fall die elektrostatischen Effekte eine untergeordnete Rolle spielen, während die hydrophoben Liganden für die Stabilität verantwortlich sind. Ein destabilisierender Effekt wurde für Ethylendiamin festgestellt. Es ist denkbar, dass dieses Molekül an zwei verschiedenen Nanopartikeln adsorbiert, diese miteinander verbindet und damit zur Ausflockung führt. Stabilisierende Wirkung wurde auch für Zinkacetat, -acrylat und -methacrylat festgestellt. Magnesiumacetat und Natriumacetat hingegen führten zur Abnahme der Stabilität gegenüber MMA.

Tabelle 3: Titrationsversuche: Zugabe von MMA zu 0,5 ml ZnS:Mn Dispersion in Acrylsäure bis zur Eintrübung bei Anwesenheit verschiedener Substanzen (je 0,2 mmol)

Stabilisator	V(MMA) bis Trübung
Magnesiumacetat	0,6 ml
Zinkacetat	1 ml
Natriumacetat	0,7 ml
Zinkmethacrylat	1 ml
Zinkacrylat	1 ml
Octylamin	>5 ml
Oleylamin	>5 ml
Tripropylamin	1,5 ml
Ölsäure	1,4 ml
Ethylendiamin	0,7 ml
ohne Zusatz	0,9 ml

Es wurden Monomermischungen mit verschiedenen Verhältnissen für Polymerisationsversuche hergestellt. Hohe Acrylsäureanteile haben sich für die thermische Massepolymerisation aufgrund starker Haftung an der Glaswand als ungünstig erwiesen. Ein leicht ablösbares Kompositmaterial konnte mit einem MMA/ Acrylsäuredispersion-Verhältnis von 4:1 erhalten werden (ZnS:Mn/P-4). Für die UV-Polymerisation wurden auch Proben mit höheren Anteilen der Acrylsäuredispersion hergestellt.

Alle erhaltenen Kompositmaterialien zeichnen sich durch eine hohe Transparenz aus. Für die Probe ZnS:Mn/P-4 wurde beispielsweise eine Gesamttransmission von 92,9 % und eine Trübung von 1,26 % bestimmt.

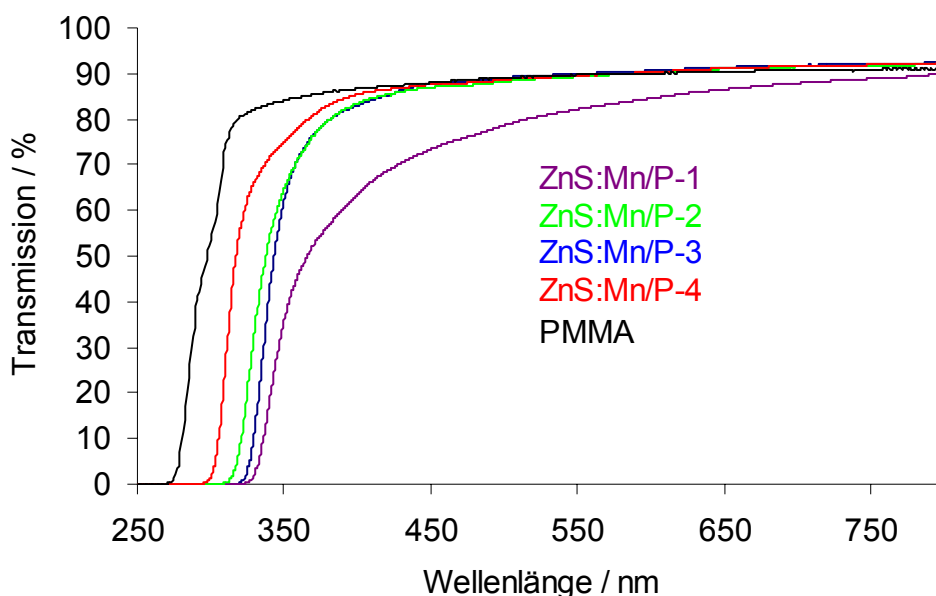


Abbildung 23: Transmissionsspektren verschiedener ZnS:Mn-Nanokomposite (vergl. Tabelle 4)

Die Transmissionsspektren der Kompositproben bestätigen die hohe Transparenz (Abbildung 23). Im sichtbaren Wellenlängenbereich ist nur ein geringer Unterschied zu der Vergleichsprobe aus reinem Polymer zu erkennen. Die UV-Absorption der Kompositproben unterhalb von 330 nm ist auf die Absorption der Halbleiternanoteilchen zurückzuführen. Lediglich die Probe ZnS:Mn/P-1 weist deutliche Transmissionsverluste auf, die auf Lichtstreuung an Teilchen zurückzuführen ist. Diese Annahme wird durch den vergleichsweise großen Trübungswert von 6,8 % bestätigt.

Tabelle 4: Zusammensetzung und optische Eigenschaften verschiedener Kompositmaterialien (Feststoffanteile sind gravimetrisch aus ZnS:Mn-Pulvern bestimmt worden, die aus den Dispersionen durch Destabilisierung isoliert wurden)

Probe	Dicke / mm	Verhältnis MMA/AA/TMPTA	Feststoffan- teil / Gew%	Trübung / %	Transmission (600 nm) / %
ZnS:Mn/P-1	1,2	0/3/1	2,2	6,8	84,5
ZnS:Mn/P-2	2,2	2/3/1	1,5	0,58	90,6
ZnS:Mn/P-3	2,2	2/1/0	1	0,77	90,2
ZnS:Mn/P-4	2,2	4/1/0	0,6	1,26	90,3

Die hohe Transparenz und die geringen Trübungswerte in den Nanokompositen, sind durch eine sehr homogene Partikelverteilung in dem Polymer zu erklären.

Diese Annahme konnte durch strukturelle Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt werden. Abbildung 24 zeigt eine Dunkelfeldaufnahme des Kompositmaterials ZnS:Mn/P-3, die mit einem STEM an einem Ultramikrotomdünnschnitt aufgenommen wurde.

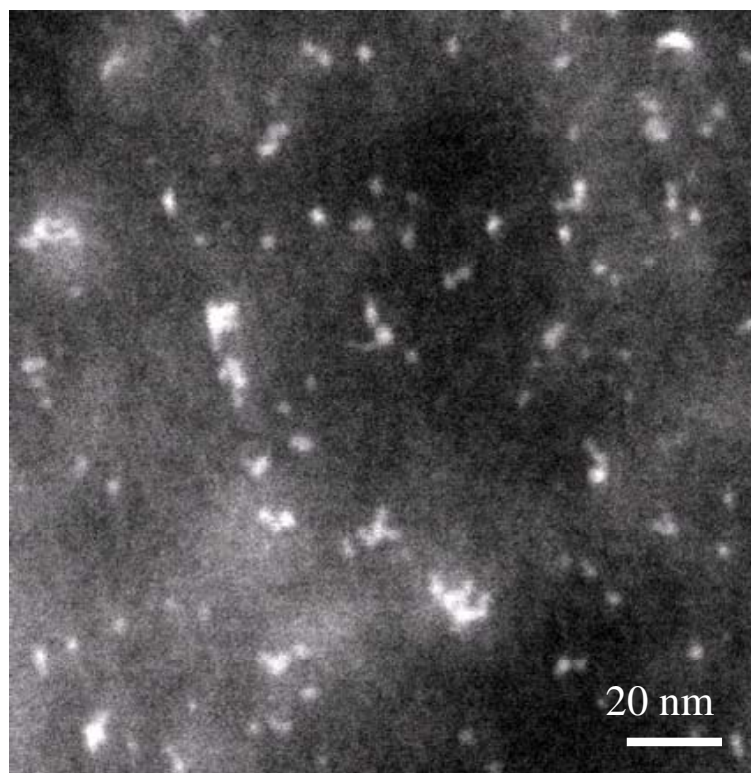


Abbildung 24: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (HAADF) eines Ultramikrotomdünnschnittes der Probe ZnS:Mn/P-3

Die Bildgebung erfolgte durch rückgestreute Elektronen, die einen guten Kontrast zwischen ZnS-Partikeln und Polymermatrix ermöglichen. Es sind einzelne Primärpartikel und kleine Aggregate bis zu einer Größe von ca. 20 nm zu erkennen (weiße Punkte).

Die Nanokomposite weisen eine intensive, orange Photolumineszenz auf (Abbildung 25). Die Emissionsspektren der Pulverprobe ZnS:Mn-1 und des Kompositmaterials ZnS:Mn/P-3 sind nahezu identisch (Abbildung 26). Die Funktion der eingebrachten

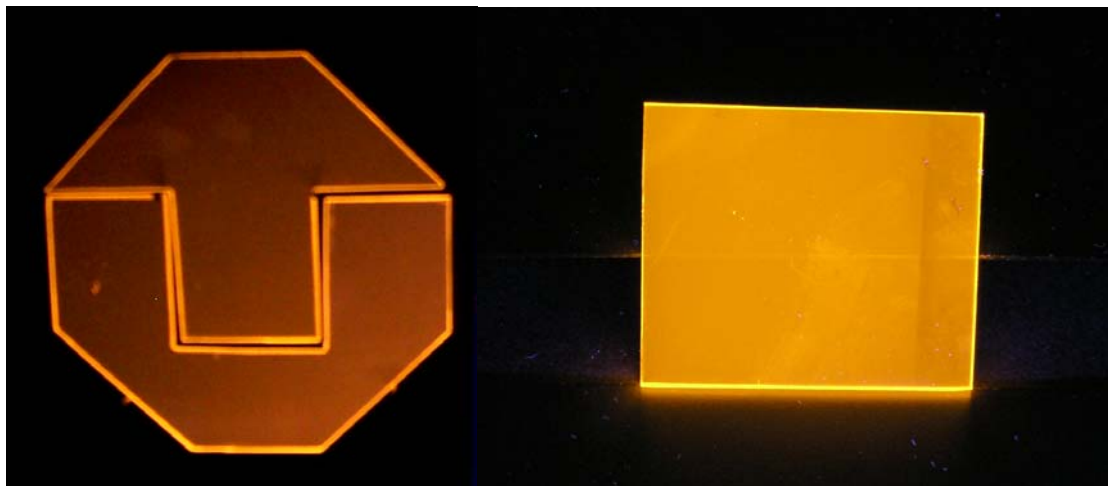


Abbildung 25: ZnS/PMMA Nanokomposite (links: ZnS:Mn/P-2; rechts: ZnS:Mn/P-3) unter UV-Anregung ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

lumineszierenden Nanopartikel bleibt also vollständig erhalten und wird homogen auf das Polymer übertragen.

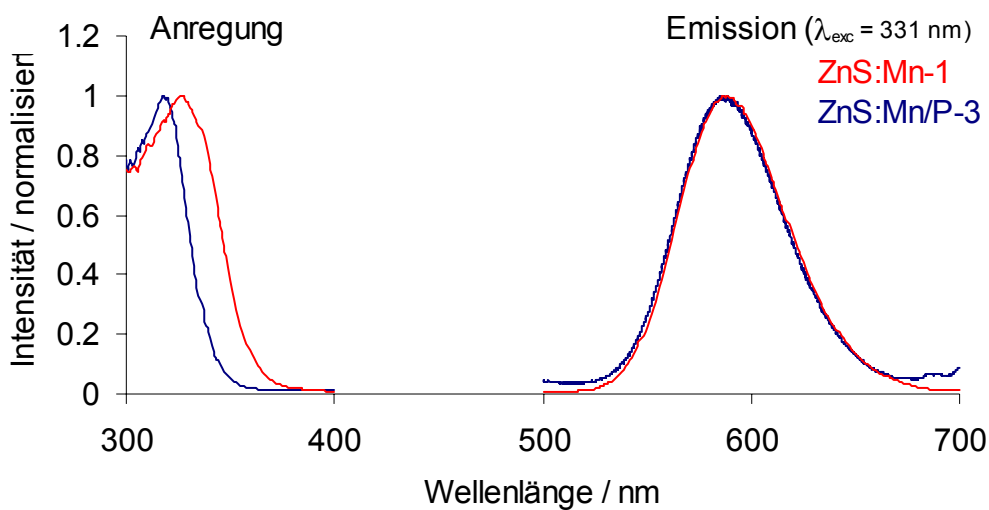


Abbildung 26: Anregungs- und Emissionsspektren der Pulverprobe ZnS:Mn-1 und des Kompositmaterials ZnS:Mn/P-3

Für die Pulverprobe ZnS:Mn-1 und das Komposit ZnS:Mn/P-1 wurden Quantenausbeuten bestimmt (Referenz: LumogenRot F 300). Für das Pulver ergab sich eine Quantenausbeute von 38 %, für das Komposit von 29,8 %. Die Abweichung kann auf eine Messungenauigkeit bei den Reflexionsspektren der Pulverproben durch die geringe Reflexion der Referenzprobe zurückgeführt werden. Ein Wert von 30 % ist deutlich höher als die bisher publizierten Werte für nanokristallines ZnS:Mn. So wurden in den Arbeiten von Bhargava et al. 18 % und von Bol et al. bis zu 10 % Quantenausbeute erreicht ^[120, 122, 123, 163]. Die erhöhte Fluoreszenzintensität ist unter anderem auf die adsorbierte Acrylsäure zurückzuführen, für die bereits ein verstärkender Effekt festgestellt wurde ^[135].

Um die gute Prozessierbarkeit der äußerst stabilen ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure zu demonstrieren, wurden Versuche unternommen, die Dispersion zu drucken. Dazu wurde die flüssige Dispersion in herkömmliche Tintenstrahldruckerpatronen gefüllt. So konnten auf einfache Weise Schriftzüge auf transparente Folien gedruckt werden. Anschließende Photopolymerisation führte zur Fixierung der gedruckten Flüssigkeit. In Abbildung 27 sind Fotos einer so bedruckten Folie dargestellt. Man erkennt die hohe Transparenz der Kompositschicht und die intensive Photolumineszenz bei UV Anregung.

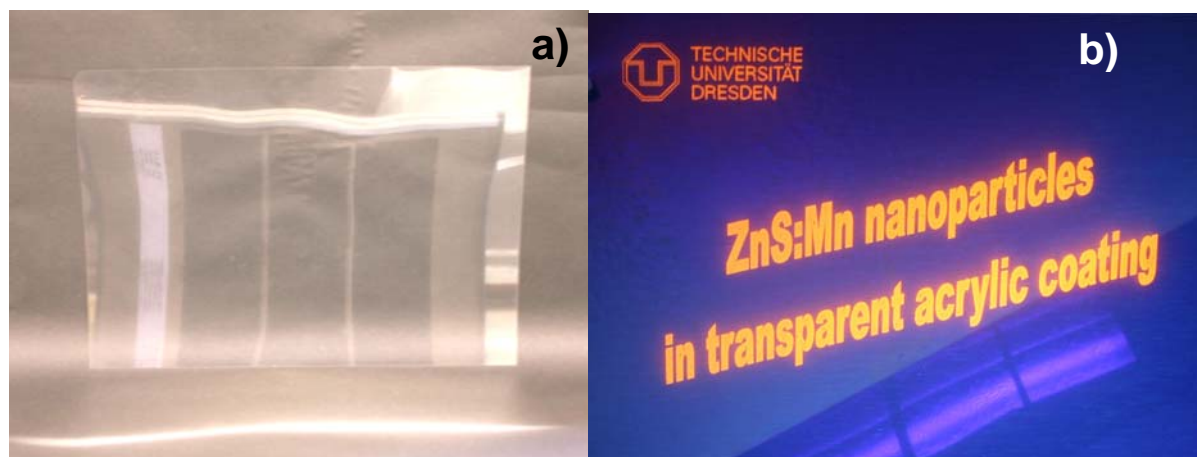


Abbildung 27: Fotoaufnahmen einer Folie, bedruckt mit ZnS:Mn-Dispersion in Acrylsäure bei Tageslicht (a) und unter UV-Anregung ($\lambda=254$ nm) (b).

4.2.2 ZnS:Mn/PLA-Nanokomposite

Wie in Kapitel 4.2.1 aufgeführt, bewirken langkettige Amine durch Adsorption auf der Partikeloberfläche eine unpolare Modifizierung der ZnS:Mn-Nanopartikel. Aus der Dispersion in Acrylsäure (ZnS:Mn-1) wurden die Teilchen mit 200 Vol% Methanol ausgefällt. Der weiße Niederschlag wurde anschließend mit Oleylamin in Pentan redispersiert. Man erhält eine transparente Dispersion. Untersuchungen mit dynamischer Lichtstreuung belegen, dass die Partikel vollständig redispersiert wurden (Abbildung 28). Die Größenverteilung in Pentan ist nahezu identisch mit der in der Ausgangsdispersion in Acrylsäure (z-average = 19 nm). Analog kann der Niederschlag mit Methylamin in Wasser redispersiert werden (Abbildung 28 (c)). Die ZnS:Mn-Nanopartikel können also sowohl hydrophob als auch hydrophil modifiziert werden.

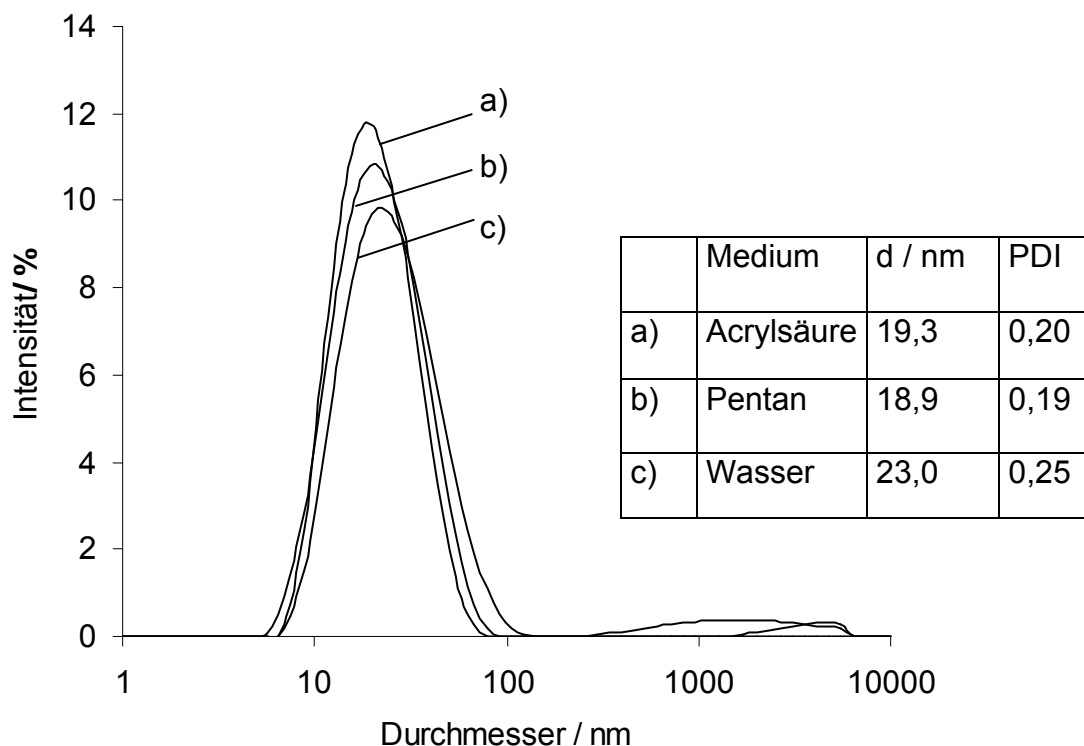
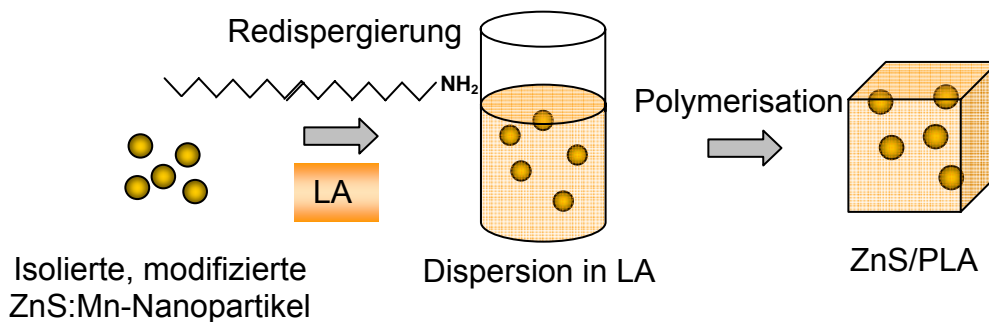


Abbildung 28: Größenverteilung der ZnS:Mn-Nanopartikeldispersion in Acrylsäure (a), in Pentan (b) und in Wasser (c), bestimmt mit DLS. Durchmesser und PDI wurden durch die Kumulantenanalyse bestimmt.

Aus der Dispersion in Pentan wurden die Partikel wieder mit Methanol ausgefällt, abgetrennt und getrocknet. Man erhält ein weißes Pulver, das mit Oleylamin modifiziert ist (ZnS:Mn/OIA). Das erhaltene, weiße Pulver hat einen ZnS:Mn-Anteil

(Verbrennungsanalyse) von 64,4 Gew% und ist leicht in unpolaren Lösungsmitteln redispergierbar.

So gelingt beispielsweise die Dispergierung in Laurylacrylat oder MMA. Dispersionen in Monomeren wurden zur Herstellung von Kompositmaterialien durch in-situ-Polymerisation verwendet.



Schema 5: Herstellung der ZnS/PLA-Nanokomposite

Während Nanokomposite auf der Basis von Laurylacrylat auch mit hohen Partikelkonzentrationen eine hohe Transparenz aufweisen, führte die Polymerisation von Dispersionen in MMA in allen Fällen zur Eintrübung. Es wurden ZnS:Mn/PLA-Nanokompositproben mit verschiedenen Partikelkonzentrationen hergestellt (Tabelle 5). Die Transmissionsspektren der verschiedenen ZnS:Mn/PLA-Proben sind in Abbildung 29 dargestellt.

Tabelle 5: Feststoffanteile* und optische Eigenschaften der ZnS:Mn/PLA-Nanokomposite.

Probe	Probendicke / mm	Feststoffanteil / Gew%	Haze / %	Transmission (600 nm) / %
PLA	0,7	0	0,47	91,5
ZnS:Mn/P-5	0,7	1	0,89	91,2
ZnS:Mn/P-6	0,7	5	2,63	90,1
ZnS:Mn/P-7	0,7	10	23,7	66,3
ZnS:Mn/P-8	0,7	20	102	0,54

*Masseanteil des eingesetzten Pulvers ZnS:Mn/OIA (enthält 64,4 Gew% ZnS:Mn)

Proben mit einem Feststoffanteil bis 5 Gew% weisen eine sehr hohe Transparenz (> 90 %) im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. 10 % ZnS:Mn führt bereits zur

deutlichen Eintrübung, während die Probe mit 20 Gew% Füllgrad nahezu undurchsichtig ist. Die UV-Absorptionsbande der Proben ZnS:Mn/P-5 und -6 kann auf die Absorption der ZnS-Teilchen zurückgeführt werden. Alle Kompositmaterialien weisen die erwartete, intensive Photolumineszenz mit oranger Farbe auf.

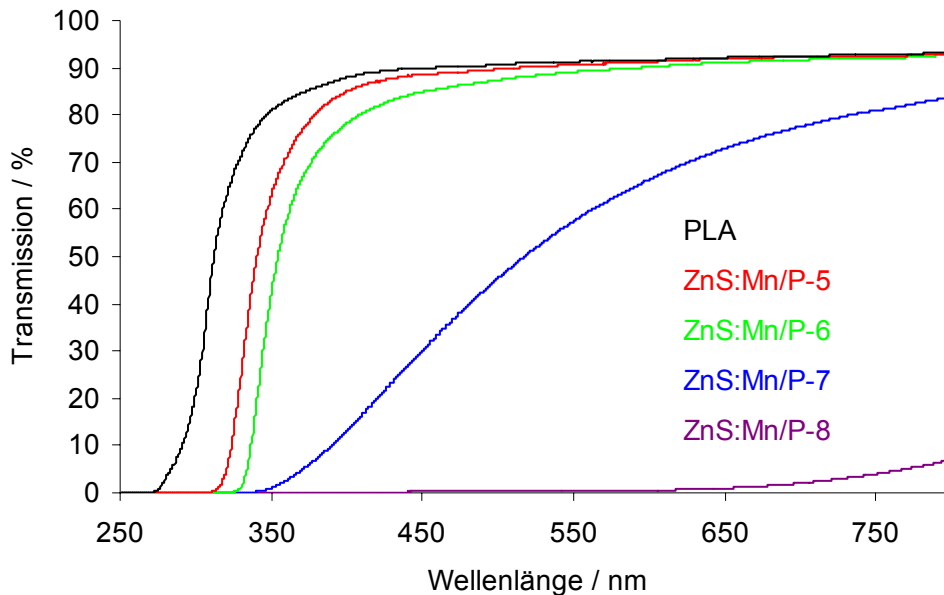


Abbildung 29: Transmissionsspektren der ZnS/PLA-Nanokompositproben mit unterschiedlichen Feststoffanteilen (vergl. **Tabelle 5**)

Für Messungen des Brechungsindex wurden 0,3 g der oleylamin stabilisierten ZnS:Mn-Partikel (Kapitel 3.3.4) in einer Lösung von 0,1 g Oleylamin in 1 g Heptan redispergiert. Die entstehende Dispersion wies einen Brechungsindex von 1,4749 auf, wobei die reine Oleylaminlösung in Heptan einen Wert von 1,4475 besaß. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die ZnS:Mn-Nanopartikel zur Erhöhung des Brechungsindex in Polymeren geeignet sind. Für den Brechungsindex n_{komp} von Kompositmaterialien gilt folgender Zusammenhang:

$$n_{komp} = \phi_p n_p + \phi_{org} n_{org} \quad (23)$$

Mit den Brechungsindex der Partikel n_p , der organischen Matrix n_{org} und den jeweiligen Volumenanteilen ϕ_p und ϕ_{org} . Für das beschriebene Beispiel wurden die Dichten der Oleylaminlösung mit $\delta_{org} = 0,8697$ g/ml und der Partikeldispersion (1,1 g Lösung + 0,3 g ZnS:Mn/OIA) mit $\delta_{disp} = 0,9657$ g/ml experimentell ermittelt. Mit dem Massenanteil $w_{org} = 0,786$ ergibt sich aus $\delta_{disp} \cdot w_{org}$ die Masse an Oleylaminlösung in einem Milliliter Dispersion. Teilt man diesen Wert durch die Dichte der Oleylaminlösung δ_{org} erhält man den Volumenanteil der Oleylaminlösung in der

Dispersion. Aus (24) ergibt sich dann der Volumenanteil des ZnS-Pulvers ϕ_p in der Dispersion:

$$\phi_p = 1 - \frac{\delta_{disp} \cdot W_{org}}{\delta_{org}} \quad (24)$$

Die Dichte der Partikel lässt sich dann berechnen aus:

$$\delta_p = \frac{\delta_{disp} \cdot W_p}{\phi_p} \quad (25)$$

Es ergibt sich für die Dichte der Partikel $\delta_p = 1,643 \text{ g/cm}^3$ (zum Vergleich: $\delta(\text{ZnS}) = 4,1 \text{ g/cm}^3$). Die Partikeldispersion mit 0,3 g ZnS in 1,1 g Lösung hat damit einen Volumenanteil von $\phi_p = 0,1276$ an Partikeln und von $\phi_{org} = 0,8724$ an Lösungsmittel. Aus (23) folgt dann durch Umformen für n_p ein Wert von 1,66.

In einem weiteren Experiment wurde für eine Dispersion mit geringerem Partikelanteil aus 1 g Laurylacrylat, 0,1 g Oleylamin und 0,2 g ZnS:Mn-Pulver ein Brechungsindex von 1,4655 gemessen. Durch die Anwendung der Gleichungen ergibt sich auch hier ein Brechungsindex der Partikel $n_p = 1,66$.

Die Abweichung zum Literaturwert von ZnS ($n_D^{20} = 2,3$) und auch der Unterschied in der Dichte können durch die organische Oberflächenmodifizierung der Teilchen^[24] erklärt werden. Auf der Partikeloberfläche haften sowohl Acrylsäure als auch Oleylamin zu einem Gesamtmassenanteil von 35,6 %, deren Brechungsindizes bei 1,42 (Acrylsäure) und 1,46 (Oleylamin) liegen. Eine weitere Erklärung für den geringeren Brechungsindex ist die intrinsische Abnahme des Brechungsindex mit der Partikelgröße für Nanopartikel^[30]. Trotz des vergleichsweise geringen Brechungsindex können die Partikel verwendet werden, um den Brechungsindex von Standardpolymeren wie PMMA mit einem Brechungsindex von 1,49 zu erhöhen. Für einen deutlichen Einfluss sind jedoch hohe Volumenanteile der Partikel notwendig.

4.2.3 ZnS:Cu-Nanopartikel

Kupfer-dotierte Zinksulfid-Nanopartikel wurden in Wasser mit Mercaptopropionsäure als Stabilisator synthetisiert. Nach 22 h Reaktionszeit bei 95 °C erhält man eine Dispersion von 16 nm großen Teilchen, die eine intensive Photolumineszenz aufweisen. In der vorliegenden Arbeit stehen die Modifizierung der Nanopartikel und das Einbringen in Nanokompositmaterialien im Vordergrund. Die Partikel der

wässrigen Dispersion sind aufgrund ihrer hydrophilen Oberfläche zunächst ungeeignet für die homogene Verteilung in unpolaren Polymeren. Daher wurde in dieser Arbeit eine Methode entwickelt mit der die Partikel durch einen Phasentransfer in unpolare Lösungsmittel überführt werden können. Hier dient Octylamin zur Modifizierung der Partikel. Nach der Zugabe von Octylamin zur wässrigen

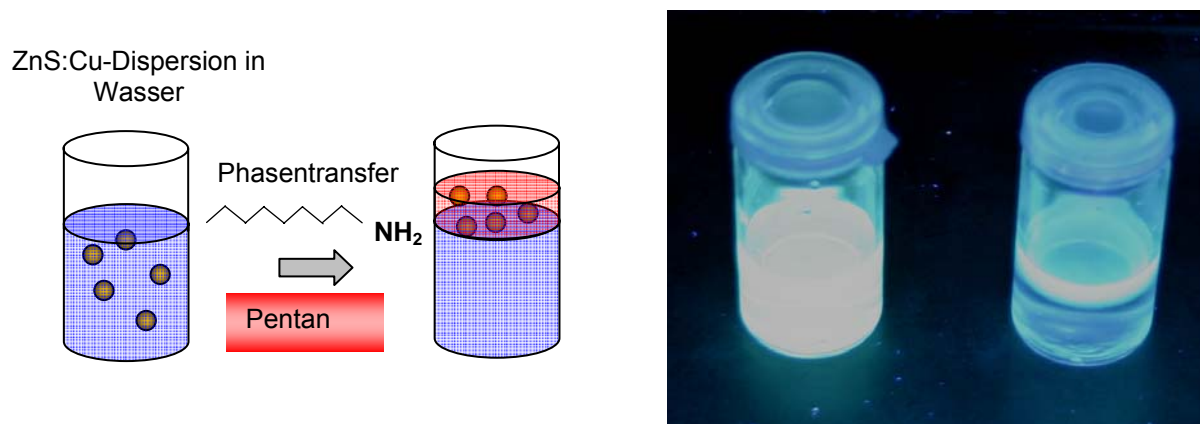


Abbildung 30: Phasentransfer der ZnS:Cu-Nanopartikel. Schematische Darstellung und Fotos der Dispersion vor und nach dem Transfer (Fluoreszenz durch UV-Bestrahlung ($\lambda = 366 \text{ nm}$))

Partikeldispersion kommt es zur Eintrübung. Durch den Zusatz von Pentan und anschließendes Erhitzen, trennt sich eine unpolare Phase von der wässrigen Phase ab. Im UV-Licht erkennt man, dass die lumineszierenden Nanopartikel vollständig in die unpolare Phase übergegangen sind (Abbildung 30).

Verantwortlich für die starke Adsorption von Octylamin auf den Partikeln sind auch hier elektrostatische Wechselwirkungen. Das Zetapotenzial der wässrigen Ausgangsdispersion beträgt $-18,5 \text{ mV}$. Exemplarisch wurde das wasserlösliche Methylamin zugesetzt, worauf eine systematische Zunahme des Zetapotenzials erfolgte. So war bei der Zugabe von 2 ml Methylamin (40% in Wasser) zu 10 g wässriger Ausgangsdispersion ein Zetapotenzial von $-6,3 \text{ mV}$ erreicht. Der pH erhöhte sich dabei von 10 auf $12,4$. Ähnlich wie an modifizierten Goldpartikeln beobachtet^[60], findet hier eine Wechselwirkung des protonierten Amins mit der Carboxylgruppe des Oberflächenliganden (Mercaptopropionsäure) statt. Die Adsorption von Octylamin führt dann zu einer Hydrophobisierung der Nanopartikel und dadurch zum Phasentransfer in die unpolare Pentanphase. Die beschriebene Methode unterscheidet sich von dem Phasentransfer der Halbleiternanopartikel durch langkettige Thiole, wie sie von Gaponik et al. beschrieben wurde^[29]. Dabei

verdrängen und ersetzen die unpolaren Thiole die hydrophilen Thiole, die zur Stabilisierung der Partikel in Wasser eingesetzt wurden.

Die ZnS:Cu-Partikel wurden aus der Pentanphase ausgefällt, mit Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Das erhaltene Pulver hat einen ZnS:Cu-Anteil von 56 Gew% (bestimmt aus der Verbrennungsanalyse) und ist durch Zugabe geringer Mengen von Oleylamin und Mercaptopropionsäure in unpolaren Lösungsmitteln redispergierbar. Auf diese Weise wurde eine Dispersion in Pentan hergestellt und mittels dynamischer Lichtstreuung mit der wässrigen Ausgangslösung verglichen (Abbildung 31). Die Größenverteilungen sind nahezu identisch, was darauf schließen lässt, dass es durch den Phasentransfer, die Isolation, das Waschen und das Redispergieren der Partikel nicht zu irreversibler Aggregation oder zum Partikelwachstum kommt.

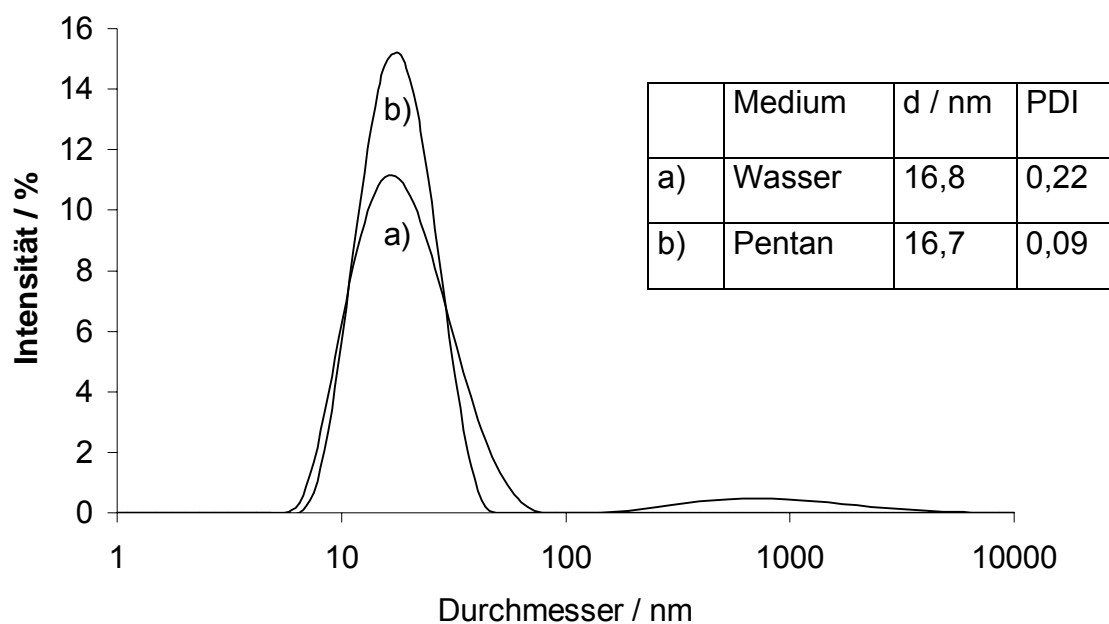


Abbildung 31: Größenverteilungskurven (DLS) der ZnS:Cu-Nanoteilchen in wässriger Dispersion (a) und in Pentan (b). Durchmesser und PDI wurden durch die Kumulantenanalyse bestimmt.

ZnS:Cu-Nanopartikel wurden nach dem Phasentransfer mit Röntgendiffraktometrie untersucht. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 32 dargestellt und zeigt die verbreiterten Reflexe und das Beugungsmuster der Zinkblendestruktur. Es konnte eine Kristallitgröße von 3,5 nm bestimmt werden. Eine Elementaranalyse des Pulvers ergab einen Dotierungsgrad von 0,72 mol% Cu, bezogen auf Zn.

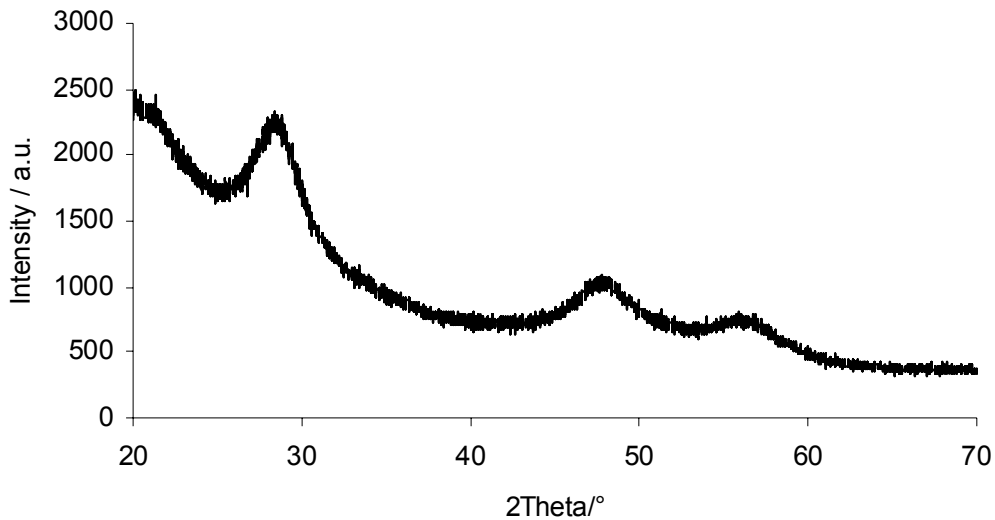


Abbildung 32: Röntgendiffraktogramm der ZnS:Cu-Pulverprobe

Unter UV-Anregung zeigen die ZnS:Cu-Dispersionen eine intensive, blau-grüne Lumineszenz. Die Fluoreszenzspektren der wässrigen Ausgangsdispersion und der Dispersion in Pentan sind in Abbildung 33 dargestellt. Auffällig ist eine deutliche Verschiebung der Anregungsbande zu höheren Wellenlängen bei der Pentandispersion. Eine kleinere Verschiebung ist auch in den Emissionsspektren zu erkennen. Die Lage der Anregungsbande ist in diesem Fall nicht direkt mit der Bandlückenenergie und damit mit der Teilchengröße verknüpft. Die Bandlücke von Zinksulfid hat eine Energiedifferenz von 3,7 eV, was einer Wellenlänge von 335 nm entspricht.

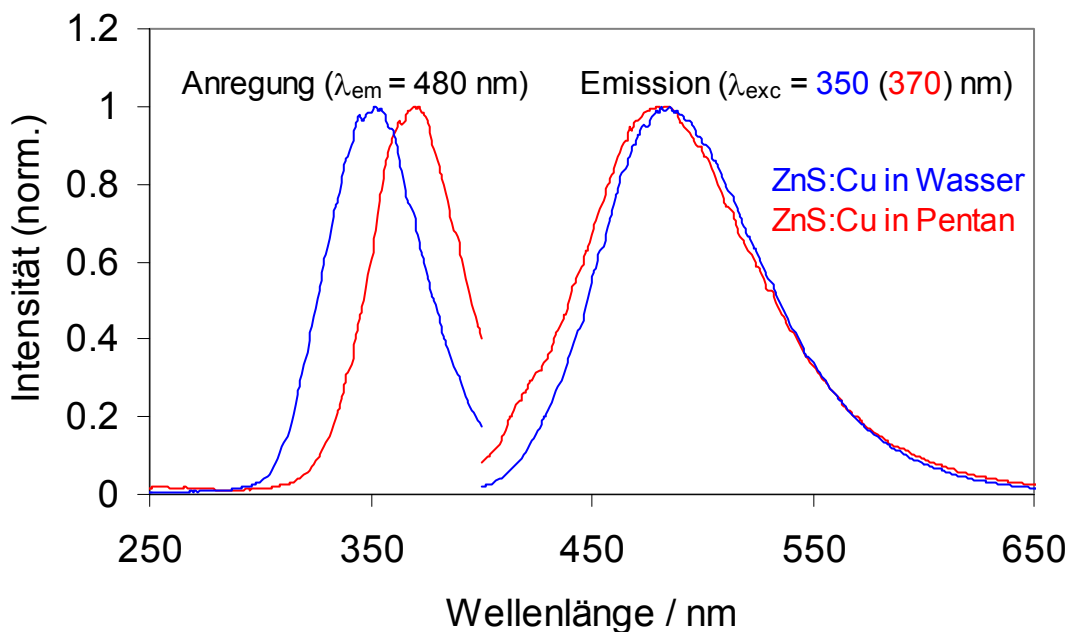


Abbildung 33: Fluoreszenzspektren der ZnS:Cu-Dispersionen vor dem Phasentransfer in Wasser und nach dem Phasentransfer Pentan

Aufgrund des Größenquantisierungseffektes kann es zu einer Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen bei Nanopartikeln kommen. Die Anregungsspektren der ZnS:Cu-Dispersionen sind aber zu größeren Wellenlängen verschoben.

Der Grund dafür kann nur sein, dass Zustände in der Bandlücke bei dem Anregungsmechanismus beteiligt sind. Mazoor et al. haben für nanokristallines ZnS:Cu,F festgestellt, dass Zustände, die durch die Dotierstoffe hervorgerufen werden, für ein Anregungsmaximum bei 375 nm verantwortlich sind.

Neben dem Dotierstoff Kupfer können hier auch die Oberflächenliganden (Mercaptopropionsäure + Octylamin) möglicherweise zu zusätzlichen elektronischen Zuständen in der Bandlücke beitragen. Eine weitere mögliche Ursache für die Verschiebung der Anregungsbande ist die überlagerte UV-Absorption des Amins.

Die modifizierten ZnS:Cu-Nanopartikel wurden in verschiedenen Konzentrationen unter Zugabe von Oleylamin und Mercaptopropionsäure in Laurylacrylat dispergiert. Durch UV-Polymerisation konnten Nanokomposite erhalten werden (Tabelle 6). Probe ZnS:Cu/P-4, bei der 20 Gew% Pulver eingesetzt wurden, konnte durch die UV-Bestrahlung nicht vollständig ausgehärtet werden. Offenbar stören die Zusätze der Stabilisatoren in höheren Konzentrationen den Polymerisationsprozess. Dieser Einfluss ist auch bei Probe ZnS:Cu/P-3 zu beobachten. Das erhaltene Polymer ist transparent, aber wesentlich weicher als die Vergleichsprobe PLA und weist eine stark haftende Oberfläche auf. Oberflächliche Kratz- und Ablagerungsspuren sind dabei für Lichtstreuung verantwortlich, die sich in einem erhöhten Trübungswert und der geringeren Transmission der Probe ZnS:Cu/P-3 widerspiegelt.

Tabelle 6: Feststoffanteile* und optische Eigenschaften der ZnS:Cu/PLA-Nanokomposite

Probe	Probendicke / mm	Feststoffanteil / wt%	Trübung / %	Transmission (600 nm) / %
PLA	0,7	0	0,47	91,6
ZnS:Cu/P-1	0,7	1	0,51	91,9
ZnS:Cu/P-2	0,7	5	1	89,2
ZnS:Cu/P-3	0,7	10	2,3	83,2
ZnS:Cu/P-4	0,7	20	-	-

* Masseanteil des eingesetzten Pulvers ZnS:Cu/OA (enthält 56 Gew.% ZnS:Cu)

Die Transmissionsspektren der Kompositproben sind in Abbildung 34 dargestellt. Bis zu einem Feststoffanteil von 10 % weisen die Proben eine sehr hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. Die Transmissionsverluste für ZnS:Cu/P-2 sind genau wie für ZnS:Cu/P-3 hauptsächlich auf Streuverluste an Oberflächenartefakten zurückzuführen.

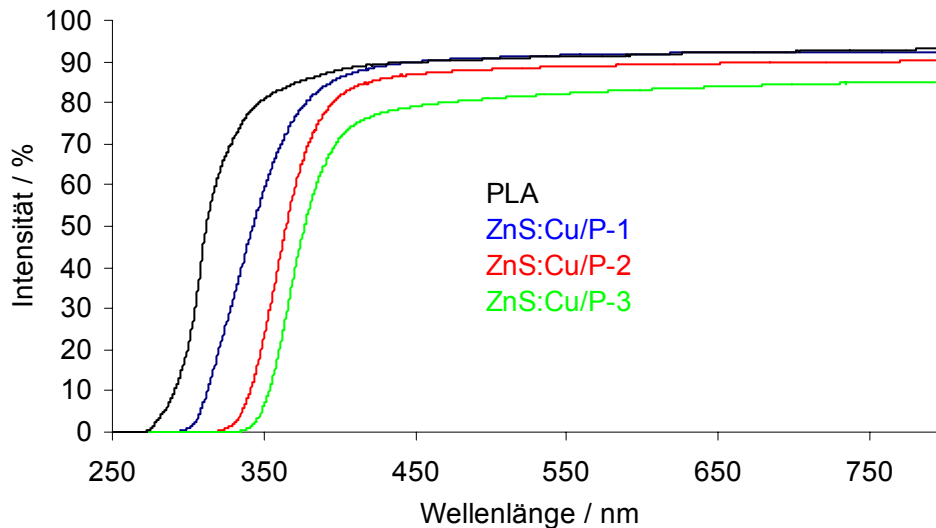


Abbildung 34: Transmissionsspektren der ZnS:Cu/PLA-Nanokomposite

Die Nanokompositmaterialien weisen die Lumineszenzeigenschaften der ZnS:Cu-Nanopartikel auf. Fluoreszenzspektren der Probe ZnS:Cu/P-2 sind in Abbildung 35 dargestellt.

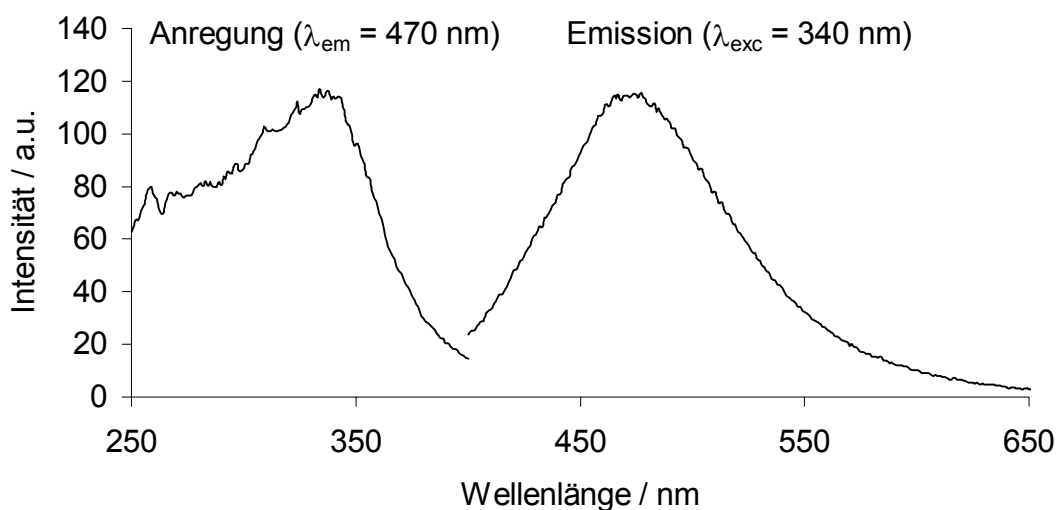


Abbildung 35: Fluoreszenzspektren der Probe ZnS:Cu/P-2

4.2.4 ZnS:Mn- und ZnS:Cu/PMMA-Filme

Hydrophob modifizierte ZnS:Mn (Kapitel 3.3.4) und ZnS:Cu (Kapitel 3.3.5) Nanopartikel wurden in unpolaren Lösungsmitteln dispergiert und diese Dispersionen mit PMMA-Lösungen desselben Lösungsmittels vermengt. Die Mischungen wurden als dünner Film mit einem Spincoater (3000 Upm, 1 min) auf Substrate aufgebracht. Variation des Lösungsmittels zeigte, dass Toluol, Chloroform und THF geeignet sind, PMMA zu lösen und eine stabile Partikeldispersion zu bilden. Während bei Filmen, die aus Chloroform und THF präpariert wurden, Unebenheiten und Löcher mittels Mikroskopie und AFM festgestellt wurden, konnten mit Toluol homogene Filme mit geringer Rauigkeit erhalten werden.

Durch die Variation der Konzentration von PMMA und ZnS:Mn in Toluol konnte die Schichtdicke der resultierenden Filme eingestellt werden (bei konstanten Spincoaterbedingungen und Polymer/Partikel-Verhältnis). Schichtqualität und -dicke wurden mit AFM beurteilt. In Abbildung 36 sind die Profile und Ansichten der Höhenbilder drei verschiedener ZnS:Mn/PMMA Schichten auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat dargestellt, die aus verschiedenen konzentrierten Lösungen in Toluol hergestellt wurden.

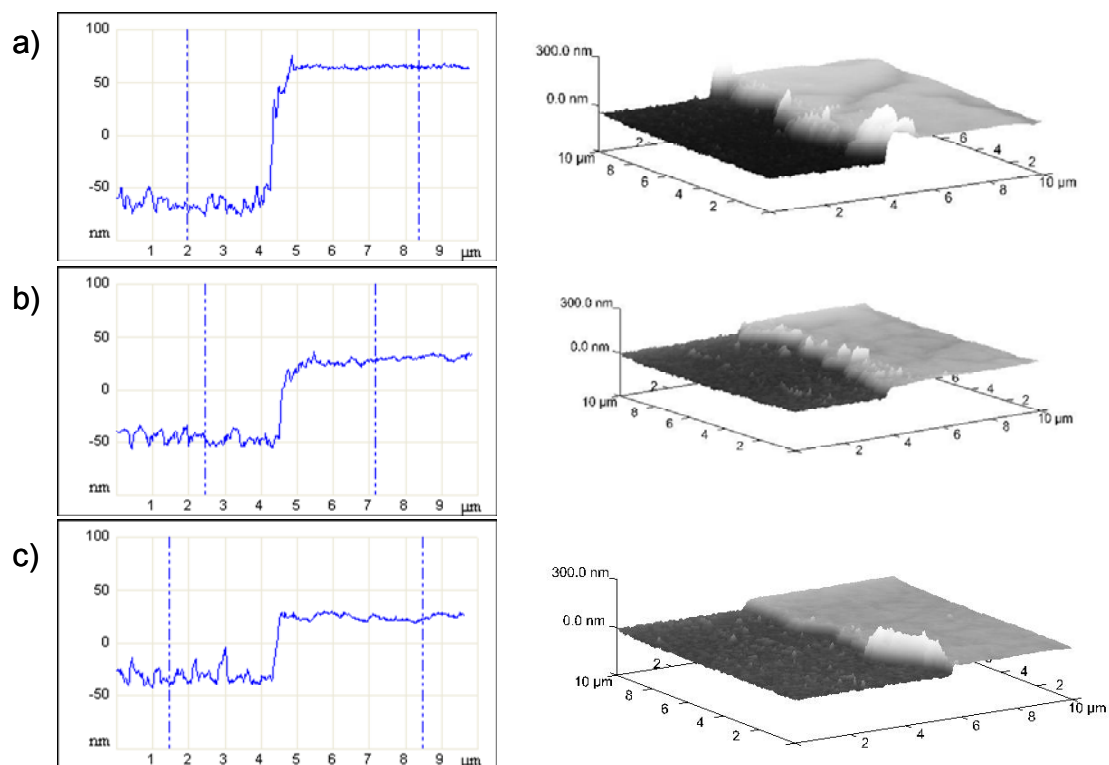
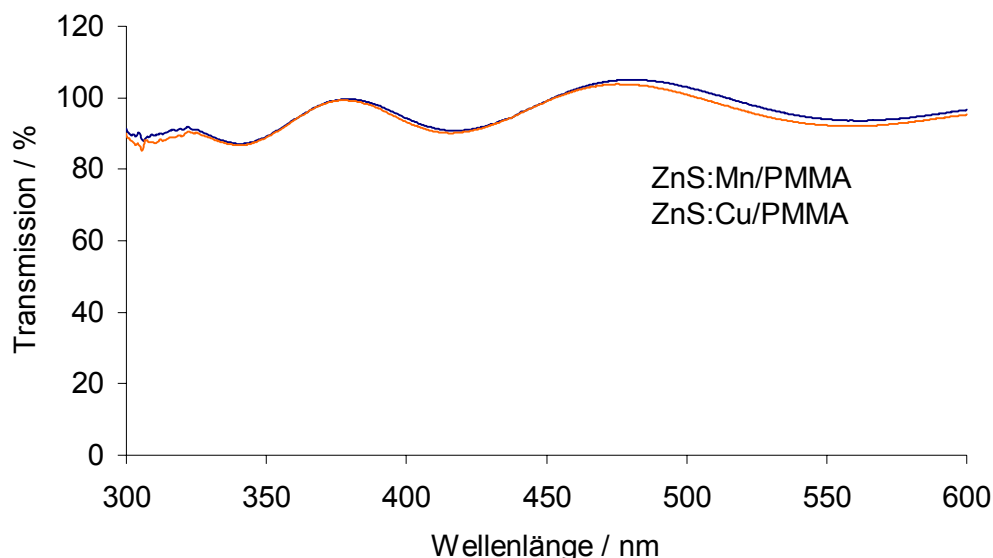


Abbildung 36: Profile und Ansichten der Höhenbilder drei verschiedener ZnS:Mn/PMMA-Schichten auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat (s. **Tabelle 7**)

Tabelle 7: Zusammensetzung der verschiedenen ZnS:Mn(Cu)/PMMA-Beschichtungslösungen und resultierende Schichtdicke

Probe	Konzentration in mg/ml Toluol		Schichtdicke	Rauhigkeit
	Polymer	Partikel		
a)	25	12,5 (ZnS:Mn)	133 nm	-
b)	16,6	8,3 (ZnS:Mn)	72 nm	2,12 nm
c)	12,6	6,3 (ZnS:Mn)	60 nm	-
d)	16,6	8,3 (ZnS:Cu)	80 nm	0,69 nm

Mit der Zusammensetzung des Ansatzes b) wurden sowohl mit ZnS:Mn als auch mit ZnS:Cu (Ansatz d)) Nanokompositschichten hergestellt und untersucht. Für die ZnS:Cu/PMMA-Schicht wurde mit dem AFM eine Dicke von 80 nm bestimmt. Beide Schichtsysteme wurden auf ihre Rauigkeit untersucht. Dafür wurden mit dem AFM 10 μm x 10 μm große Flächen der Polymerbeschichtung vermessen und mit der Gerätesoftware die Rauigkeit bestimmt. Für die ZnS:Cu/PMMA-Schicht ergibt sich eine Rauigkeit von 0,69 nm und für die ZnS:Mn/PMMA-Probe ein höherer Wert von 2,12 nm.

**Abbildung 37:** Transmissionsspektren von ZnS:Mn/PMMA (b) und ZnS:Cu/PMMA (a) Dünnschichten auf Glassubstrat

So hergestellte Kompositschichten sind hochtransparent, wie Transmissionsspektren von dünnen Filmen auf Glassubstraten belegen (Abbildung 37). Die ausgeprägte Wellenform der Spektren ist auf Interferenzerscheinungen an den Schichten

zurückzuführen. Grundsätzlich sind dünne Filme aus ZnS-Nanokompositen interessant für die Herstellung von elektrolumineszierenden Bauteilen und die hergestellten Systeme sollen in weiterführenden Arbeiten auf ihre Eignung für diese Anwendung getestet werden. Eine geringe Rauigkeit und eine hohe Homogenität, wie sie für die vorgestellten Systeme demonstriert wurden, sind für die Verwendung in Dünnschichtbauteilen erforderlich.

4.2.5 Schlussfolgerung ZnS/Polymer-Nanokomposite

In diesem Kapitel wurden Methoden vorgestellt, mit denen transparente, lumineszierende Kompositmaterialien auf der Basis von dotierten ZnS-Nanopartikeln und Polymeren hergestellt werden können.

Mangandotierte ZnS-Pulver konnten in eine äußerst stabile Dispersion in Acrylsäure überführt werden. Die Methode bietet Einflussmöglichkeiten auf die Partikelgröße und damit auf die optischen Eigenschaften der Materialien. Die Partikel weisen eine Quantenausbeute für die orange Manganemission von 30 % auf, welches die bisher publizierten Werte für nanokristallines ZnS:Mn deutlich übertrifft. Die vielseitige Verwendbarkeit der Dispersion wurde durch das Tintenstrahldrucken und die thermisch-, bzw UV-initiierte Copolymerisation mit Methylmethacrylat demonstriert. Darüber hinaus wurden die ZnS:Mn-Nanopartikel mit Oleylamin oberflächenmodifiziert. Die unpolare Hülle der Teilchen ermöglicht die Dispersion in unpolaren Lösungsmitteln und Monomeren. Über die in-situ-Polymerisation konnten so Nanokomposite auf der Basis von Polylaurylacrylat hergestellt werden.

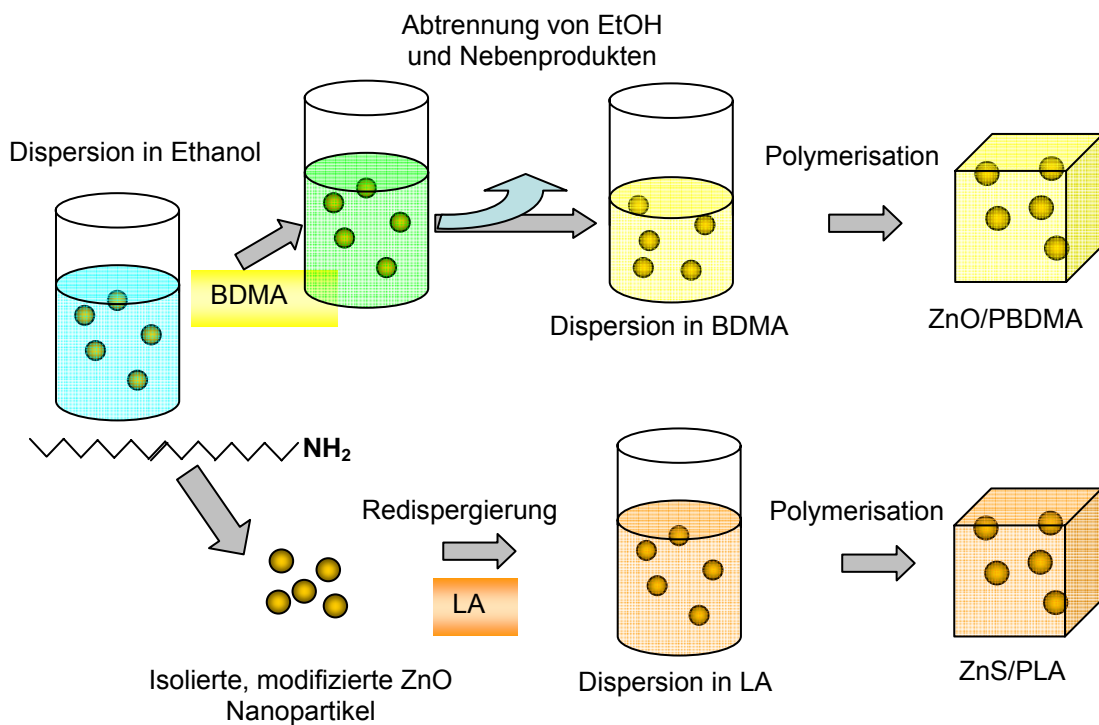
ZnS:Cu-Nanopartikel wurden durch einen Phasentransfer mit Octylamin aus einer wässrigen Dispersion in eine unpolare Phase übertragen. Die so modifizierten Teilchen konnten in Laurylacrylat dispergiert werden. Analog zu ZnS:Mn/PLA wurden Nanokomposite durch in-situ-Polymerisation erhalten.

Die unpolare modifizierten ZnS:Mn- und ZnS:Cu-Nanopartikel wurden des Weiteren in unpolaren Lösungsmitteln dispergiert und mit PMMA-Lösungen vermischt. Durch Spincoating dieser Mischungen wurden Kompositfilme erhalten.

Bis zu einem bestimmten Füllgrad sind die Kompositmaterialien hochtransparent. Die Lumineszenzeigenschaft der Nanopartikel konnte als Funktion in die resultierenden Polymere integriert werden.

4.2 ZnO/Polymer-Nanokomposite

Zinkoxid-Nanopartikel wurden in einer ethanolischen Dispersion synthetisiert. Aus dieser Lösung wurden die Teilchen mit verschiedenen Methoden in Monomerdispersionen überführt. Diese Herangehensweise erlaubt eine gute Kontrolle über Partikelgröße und -konzentration.



Schema 6: Darstellungswege für die Herstellung von ZnO/Polymer-Nanokompositmaterialien

In Kapitel 4.2.1 wird die Herstellung einer ZnO-Dispersion in BDMA beschrieben, die für die Nanokompositsynthese durch in-situ-Photopolymerisation geeignet ist. Eine Methode zur Isolierung und gleichzeitiger Modifizierung der ZnO-Nanopartikel aus der Dispersion in Ethanol wird in Kapitel 4.2.3 vorgestellt. Die modifizierten Teilchen eignen sich zur Redispersierung in unpolaren Monomeren und ihre Verwendung in PLA-Nanokompositen wird in Kapitel 4.2.4 diskutiert.

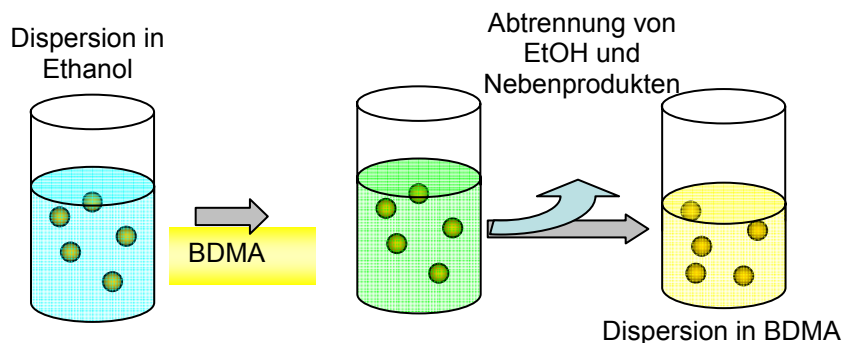
Die optischen und mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Materialien wurden untersucht und mögliche Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

4.2.1 ZnO-Nanopartikel - Dispersion in BDMA

ZnO-Nanopartikel wurden in Ethanol durch die Reaktion von Zinkacetat mit NaOH hergestellt.



Die Synthese von ZnO-Nanopartikeln in alkoholischer Lösung wurde erstmals von Spanhel ^[91] vorgeschlagen und wurde in der vorliegenden Arbeit bezüglich einer höheren Ausbeute optimiert. Aus der ethanolischen Dispersion wurden die ZnO Nanopartikel in BDMA übertragen. Dazu wurde 10 % BDMA zugegeben und Ethanol durch Verdampfung am Rotationsverdampfer entfernt. Gelöste Salze (Acetat, Natrium, Zink) kristallisieren in diesem Schritt aus und können durch Zentrifugation abgetrennt werden. Man erhält eine hochkonzentrierte Dispersion der Nanopartikel in dem Monomer BDMA.



Schema 7: Darstellung der ZnO-Dispersion in BDMA

Aus der resultierenden Dispersion wurde mit Aceton ein weißer Niederschlag ausgefällt. Dieser wurde mit Zentrifugation abgetrennt, getrocknet und mit Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 39). Zu sehen ist das Beugungsmuster von hexagonalem ZnO in der Wurtzitstruktur. Die Reflexe sind stark verbreitert und es konnte nach der Scherrer-Methode ein Kristallitdurchmesser von 5 nm bestimmt werden. Das abgetrennte Nebenprodukt wurde ebenfalls untersucht. Die Reflexe entsprechen keiner bekannten Verbindung aus der Datenbank. Zinkoxid bleibt in BDMA quantitativ in Dispersion, während die gelösten Ionen aus der Ausgangslösung in Form des Nebenproduktes quantitativ abgetrennt werden können.

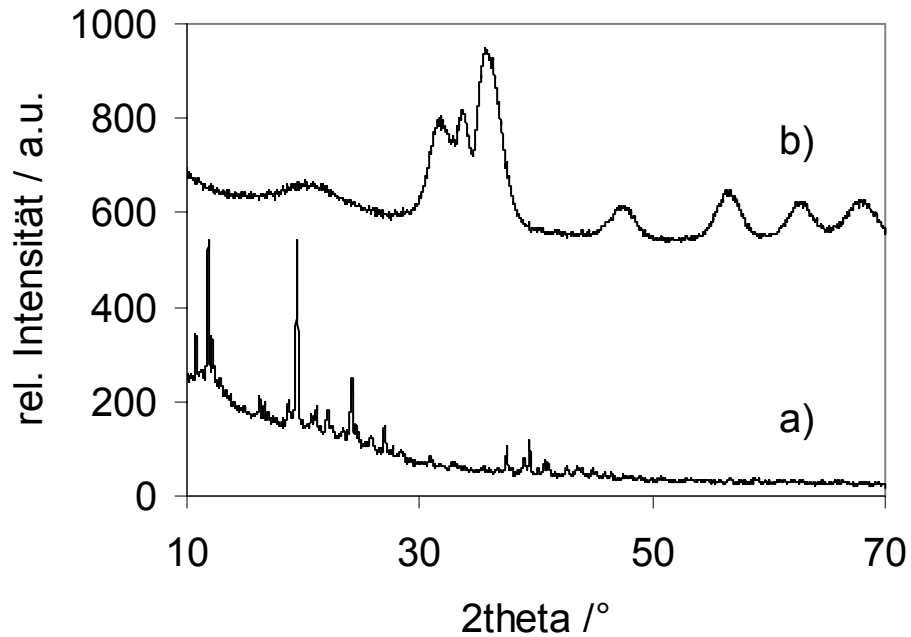


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme des kristallinen Nebenproduktes a) und der ZnO-Nanopartikel b).

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Partikeln, die aus der Dispersion in BDMA auf ein Kupfernetzchen aufgebracht wurden, sind in Abbildung 38 dargestellt. Man erkennt eine enge Größenverteilung von nichtaggregierten, wenige Nanometer großen Teilchen. Hochauflösungsaufnahmen und Elektronenbeugungsexperimente bestätigen, dass es sich um kristalline ZnO-Nanopartikel in der Wurzitstruktur handelt.

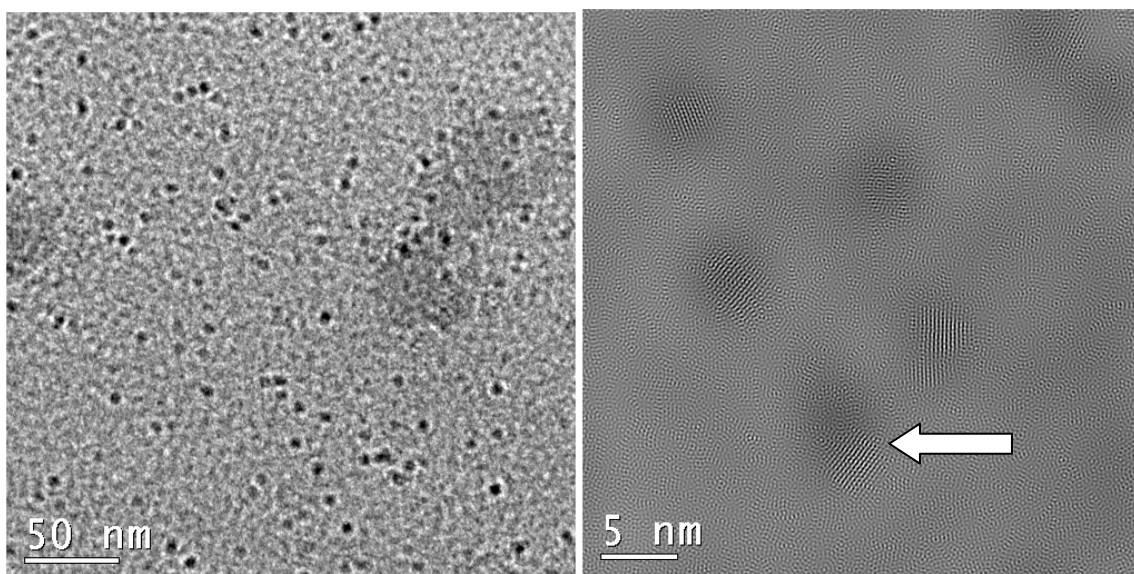


Abbildung 38: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der ZnO-Nanopartikel aus der BDMA Dispersion. Links: Übersicht; Rechts: Hochauflösung (gefiltert). Der Pfeil markiert einen einzelnen Nanopartikel, für den ein Netzebenenabstand von 0,247 nm (entspricht der (101) Ebene) bestimmt wurde.

Es ist bekannt, dass die entstehenden ZnO-Teilchen in ethanolischer Dispersion einem Wachstumsprozess unterliegen, der auf Ostwaldreifung zurückzuführen ist [144]. Mit dynamischer Lichtstreuung wurde das Partikelwachstum einer ethanolischen Dispersion bei 40°C verfolgt (Abbildung 40). Die Teilchen wachsen von 5,5 nm (z-average) auf 11,5 nm innerhalb von 24 Stunden. Der PDI ist dabei zu Beginn der Reaktion relativ groß (0,1-0,2) nimmt dann innerhalb von einer Stunde stark ab (auf 0,03) und steigt dann stetig bis auf einen Wert von ca. 0,1 nach 24 h.

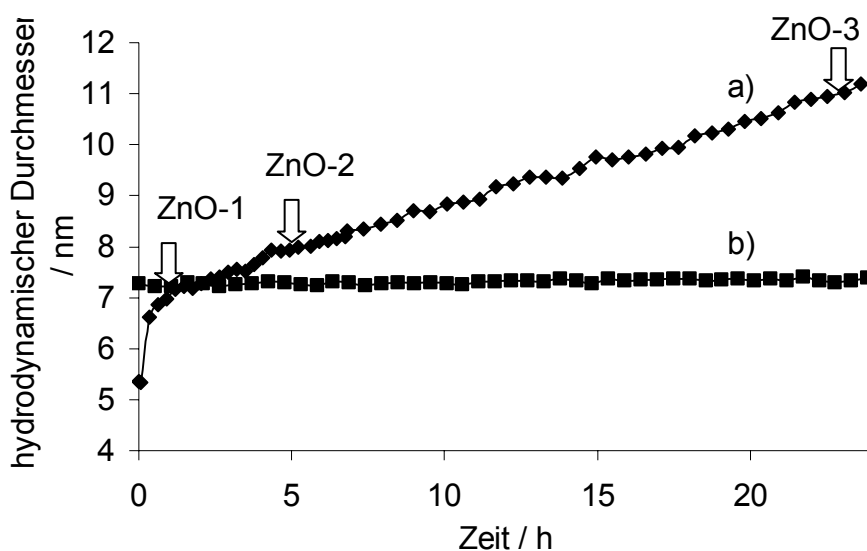


Abbildung 40: Wachstum der ZnO-Nanopartikel in Ethanol (a) und in BDMA (b) bei 40 °C bestimmt mit DLS. Die Pfeile markieren die Zeiten, nach denen die Proben 1, 2 und 3 in BDMA überführt wurden.

Eine Dispersion in BDMA wurde ebenfalls bei 40°C mit dynamischer Lichtstreuung zeitabhängig untersucht. Im Gegensatz zur Dispersion in Ethanol bleibt der Durchmesser der Teilchen innerhalb von 24 h konstant. Damit ist es erstmals gelungen das Wachstum der ZnO-Nanopartikel effektiv zu begrenzen. Versuche, das Partikelwachstum in alkoholischer Dispersion mit Liganden einzuschränken, waren bisher nur begrenzt erfolgreich [144]. Der Einfluss auf das Wachstum der Partikel ermöglicht die genaue Kontrolle der Partikelgröße. Diese bestimmt in großem Maße die optischen Eigenschaften der Halbleiternanopartikel (Siehe Kapitel 2.2) und ist daher ein wichtiger Parameter.

Hier ist es nun möglich, durch die Variation der Reaktionszeit, Teilchen verschiedener Größe in eine Dispersion in BDMA zu überführen. Resultierende Dispersionen sind über Monate und Jahre stabil.

Mit der vorgestellten Methode wurden 3 Dispersionen hergestellt, die sich durch den durchschnittlichen Teilchendurchmesser unterscheiden.

Die intensitätsgewichteten Größenverteilungen, bestimmt mit DLS, sind in Abbildung 41 dargestellt. Neben einer Zunahme des durchschnittlichen Partikeldurchmessers ist eine Verbreiterung der Größenverteilung mit zunehmender Reaktionszeit zu beobachten. Dieser Effekt hängt mit dem Wachstumsprozess, der Ostwaldreifung, zusammen.

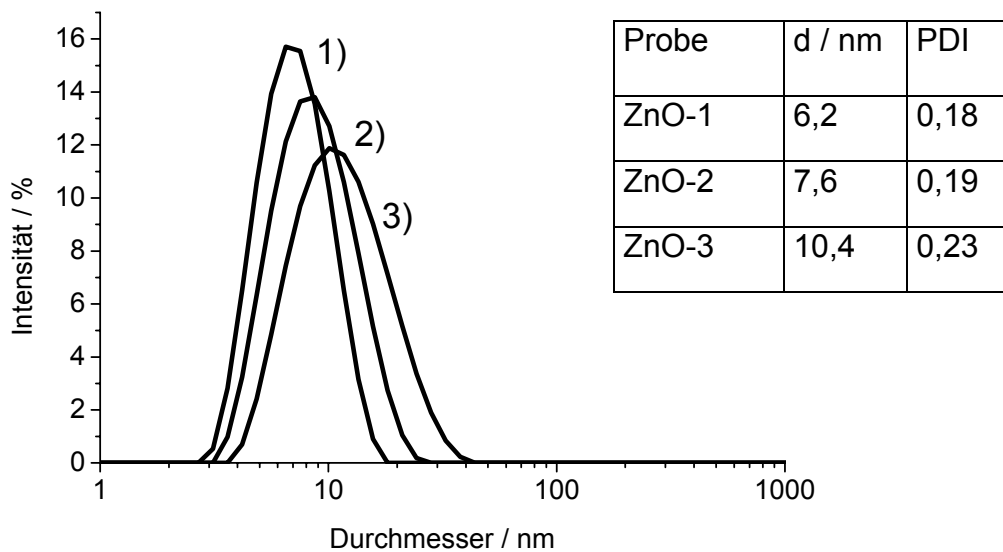


Abbildung 41: Größenverteilungskurven (DLS) der Dispersionen ZnO-1,-2 und -3 (ca. 1 Gew.%) bei Raumtemperatur. Durchmesser und PDI wurden durch die Kumulantenanalyse bestimmt.

In Abbildung 42 sind die Fluoreszenzspektren der Dispersionen ZnO-(1-3) dargestellt. Die Lage der Anregungsbande ist abhängig von der Partikelgröße und nimmt von 357 nm (ZnO-1) bis 370 nm (ZnO-3) zu. Diese Abhängigkeit wurde auch für ZnS:Mn-Proben (Kapitel 4.1.1) beobachtet und ist ebenfalls auf den Größenquantisierungseffekt zurückzuführen. Die breite Emissionsbande um 540 nm zeigt auch eine leichte Verschiebung von Probe (ZnO-1) (534 nm) zu Probe (ZnO-3) (541 nm). In Kapitel 2.2.3 wurde der Mechanismus der Emission erläutert und auf Übergänge von photoangeregten Elektronen aus dem Leitungsband auf energetisch darunter liegende Haftstellen für Löcher zurückgeführt. Die Größenabhängigkeit kann damit erklärt und ebenfalls auf den Größenquantisierungseffekt zurückgeführt werden.

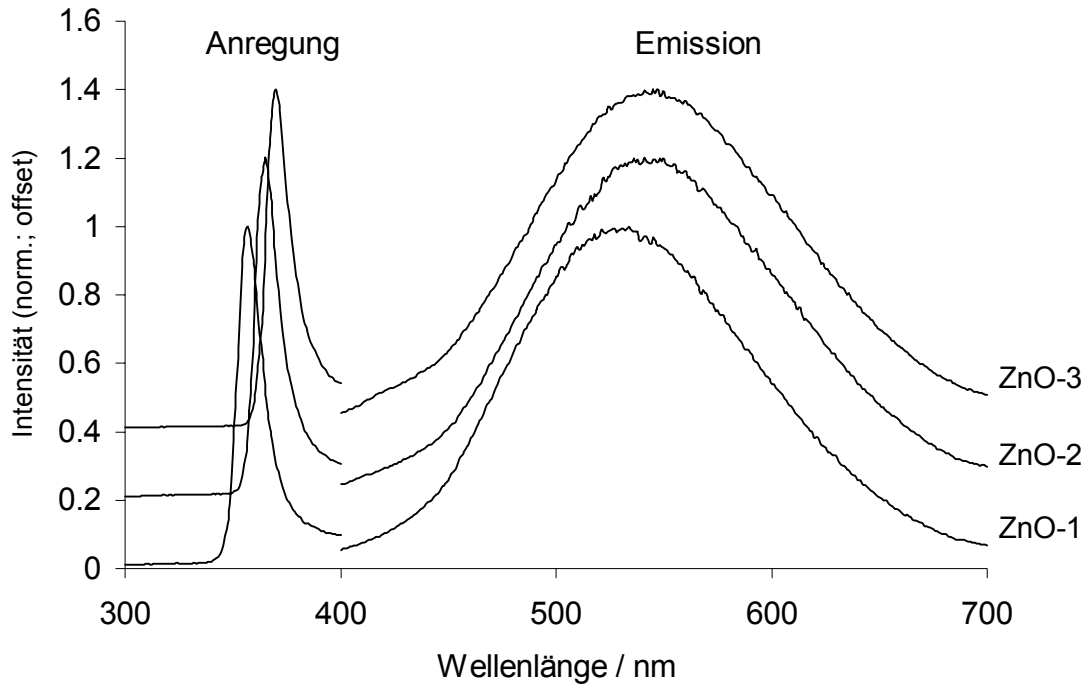


Abbildung 42: Fluoreszenzspektren der Dispersionen ZnO-1,-2 und -3

Der Größenunterschied spiegelt sich auch in Absorptionsspektren der drei Proben wieder (Abbildung 43). Die Absorptionskanten weisen eine systematische Rotverschiebung mit steigender Partikelgröße auf, die durch den Größenquantisierungseffekt erklärt werden kann.

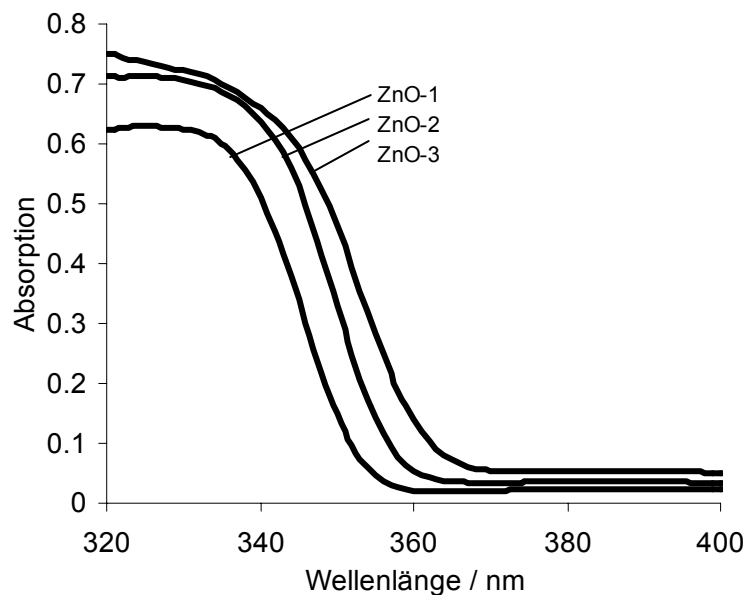


Abbildung 43: Absorptionsspektren der Proben der Dispersionen ZnO-1,-2 und -3. Die Proben wurden für die Messung ca. um den Faktor 100 mit BDMA verdünnt.

Die optischen Eigenschaften der Dispersionen ZnO-1, ZnO-2 und ZnO-3 sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Optische Eigenschaften der ZnO/BDMA Dispersionen

Probe	Reaktionszeit	Abs. Onset	Anregungsmaximum	Emissionsmaximum
ZnO-1	1 h	353 nm	357 nm	534 nm
ZnO-2	5 h	357 nm	365 nm	541 nm
ZnO-3	24 h	362 nm	370 nm	541 nm

Außer der Teilchengröße kann auch die Partikelkonzentration mit der vorgestellten Methode variiert werden. Gibt man zu 100 ml ethanolischer Ausgangsdispersion 10 ml BDMA und entfernt Ethanol und Nebenprodukte, erhält man eine Dispersion von 3 Gew% ZnO in BDMA. Verwendet man nur 2,5 ml BDMA, gelangt man zu ca. 10 Gew%igen Dispersionen. Diese Aufkonzentration konnte unter anderem mit Absorptionsspektroskopie belegt werden. Dazu wurden die verschieden konzentrierten Dispersionen in BDMA um den gleichen Faktor (1:100) verdünnt. In den Spektren erkennt man eine unterschiedlich starke UV-Absorptionsbande, was auf die unterschiedlichen Konzentrationen der ZnO-Nanopartikel zurückzuführen ist (Abbildung 44). Die angegebenen ZnO-Anteile wurden aus Verbrennungsrückständen gravimetrisch ermittelt.

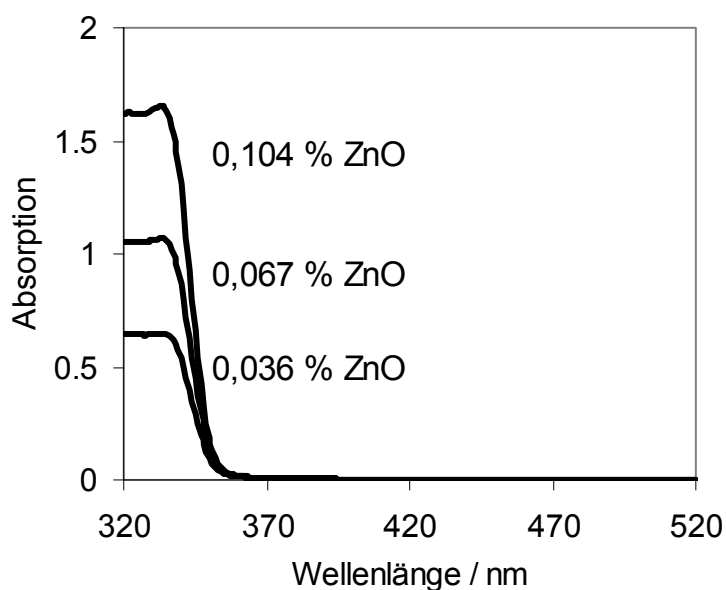


Abbildung 44: Absorptionsspektren unterschiedlich konzentrierter ZnO-Dispersionen in BDMA, hergestellt durch 100fache Verdünnung

Durch die intensive UV-Absorption sind die Dispersionen der ZnO-Nanopartikel in Monomeren zur Herstellung von UV-filternden Polymerbeschichtungen geeignet. Um aber selbst in dünnen Schichten eine hohe Absorption zu realisieren sind hohe ZnO-Anteile erforderlich.

Analog zum Lambert-Beer-Gesetz kann nun ein Zusammenhang zwischen der Absorption E , der Gewichtsanteil w der Partikel und der Weglänge l (in mm) durch die Probe aufgestellt werden:

$$E_{\lambda} = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = w \cdot K_{\lambda} \cdot l \quad (26)$$

Die Absorptionsspektren in Abbildung 44 weisen ein Maximum bei 333 nm auf. Für die 3 unterschiedlich konzentrierten Proben ergeben sich die Konstanten K_{333nm} von 159 (0,104 % ZnO), 160 (0,067 % ZnO) und 180 (0,036 %) in der Einheit mm^{-1} .

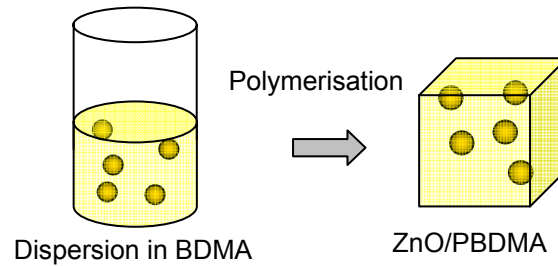
Aus diesem Zusammenhang kann nun für eine beliebige Schichtdicke l die nötige Partikelkonzentration ausgerechnet werden, um eine bestimmte Absorption zu erreichen. Für $K_{333 \text{ nm}}$ wurde hier ein mittlerer Wert von 170 mm^{-1} angenommen. Damit ergibt sich:

$$w = \frac{E_{333nm}}{170 \text{ mm}^{-1} \cdot l} \quad (27)$$

Für eine Polymerbeschichtung mit $100 \mu\text{m}$ Dicke und einem $K_{333 \text{ nm}} = 170 \text{ mm}^{-1}$ müssten demnach ca. 6 Gew% ZnO-Nanopartikel eingesetzt werden, um eine Absorption > 1 bei 333 nm zu erreichen.

4.2.2 ZnO/PBDMA-Nanokomposite

Die Dispersionen ZnO-1, ZnO-2 und ZnO-3 wurden nach der Zugabe von TMPTA als Vernetzer und Lucirin TPO als Photoinitiator photopolymerisiert. Es wurden transparente Polymerplättchen mit ca. 2,7 Gew% ZnO erhalten (ZnO/P-1, ZnO/P-2 und ZnO/P-3). Des Weiteren wurden höher konzentrierte Dispersionen eingesetzt und Nanokomposite mit 5 Gew% (ZnO/P-4) und 7,8 Gew% (ZnO/P-5) erhalten.



Schema 8: In-situ-Polymerisation der ZnO-Dispersion in BDMA

Die hohe Transparenz der Materialien kann auch hier durch Transmissionsspektren bestätigt werden. Im sichtbaren Wellenlängenbereich sind nur geringe Abweichungen von dem reinen Polymer zu erkennen. Auffällig ist die steile Absorptionsbande unterhalb 360 nm, die nur bei den Kompositmaterialien zu beobachten ist. Diese ist auf die Halbleiterabsorption der ZnO-Nanopartikel zurückzuführen.

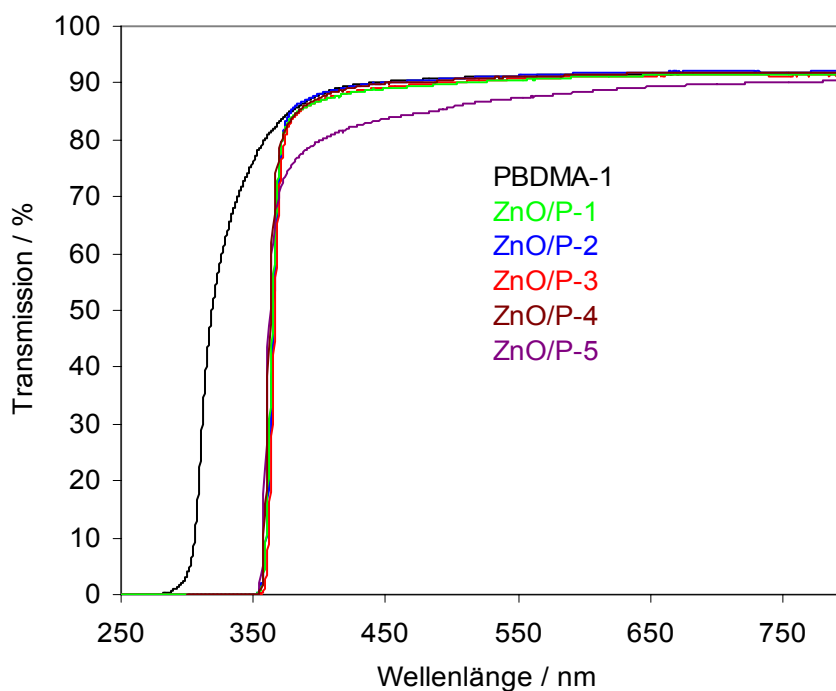


Abbildung 45: Transmissionsspektren der Proben PBDMA und ZnO/P-(1-5)

Unter UV-Anregung beobachtet man auch bei den Nanokompositen eine intensive grüne Lumineszenz (Abbildung 46). Die Fluoreszenzspektren der Proben ZnO/P-(1-3) sind in Abbildung 47 dargestellt. Die Bandenlagen sind nahezu identisch mit denen der Ausgangsdispersionen. Auch hier ist eine geringe Größenabhängigkeit zu erkennen. Die optischen Eigenschaften der Nanokompositproben sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Eine Erhöhung der Partikelkonzentration wurde für ca. 6 nm große Partikel durchgeführt. Ein Nanokompositmaterial mit 5 Gew% ZnO hat bei 600 nm noch eine Transmission von 91,4 %. Eine weitere Konzentrationserhöhung auf 7,8 Gew% führt zu einer Abnahme der Transmission auf 88,4 %. Für die vorgestellte Methode liegt hier die obere Konzentrationsgrenze zur Herstellung transparenter Komposite.

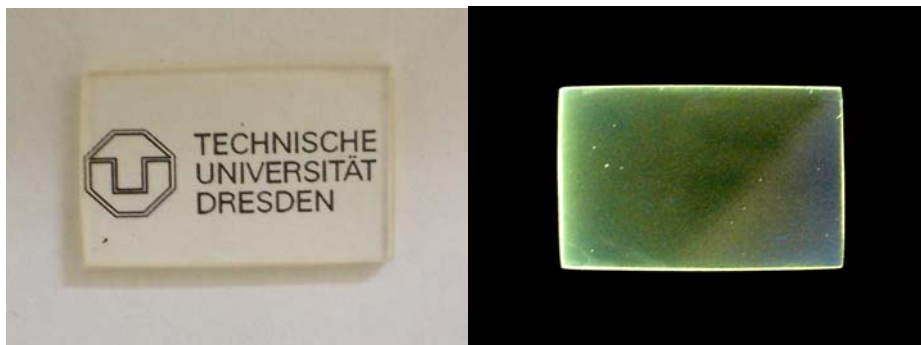


Abbildung 46: Fotografische Aufnahmen eines ZnO/PBDMA-Nanokomposites (ZnO/P-1) bei Tageslicht (links) und unter UV-Bestrahlung (rechts) ($\lambda=366$ nm).

Tabelle 9: Partikelgrößen*, Partikelkonzentrationen** und optische Eigenschaften der ZnO/PBDMA-Nanokomposite ($d_{\text{Polymer}}=1,2$ mm)

Probe	d / nm (DLS)	c / wt%	Abs.-kante T/% <0.1	Anregung maximum	Emission maximum	T/% (600 nm)	Trübung / %
PBDMA-1	-	0	280 nm	-	-	91,5	0,35
ZnO/P-1	6,2	2,7	353 nm	352 nm	538 nm	91,1	0,5
ZnO/P-2	7,6	2,7	352 nm	356 nm	544 nm	91,7	1
ZnO/P-3	10,4	2,5	356 nm	358 nm	546 nm	91,1	0,7
ZnO/P-4	6,3	5,0	354 nm	-	-	91,4	-
ZnO/P-5	6,6	7,8	353 nm	-	-	88,4	-

* bestimmt mit DLS an Ausgangsdispersionen

** bestimmt aus Verbrennungsrückständen der Komposite

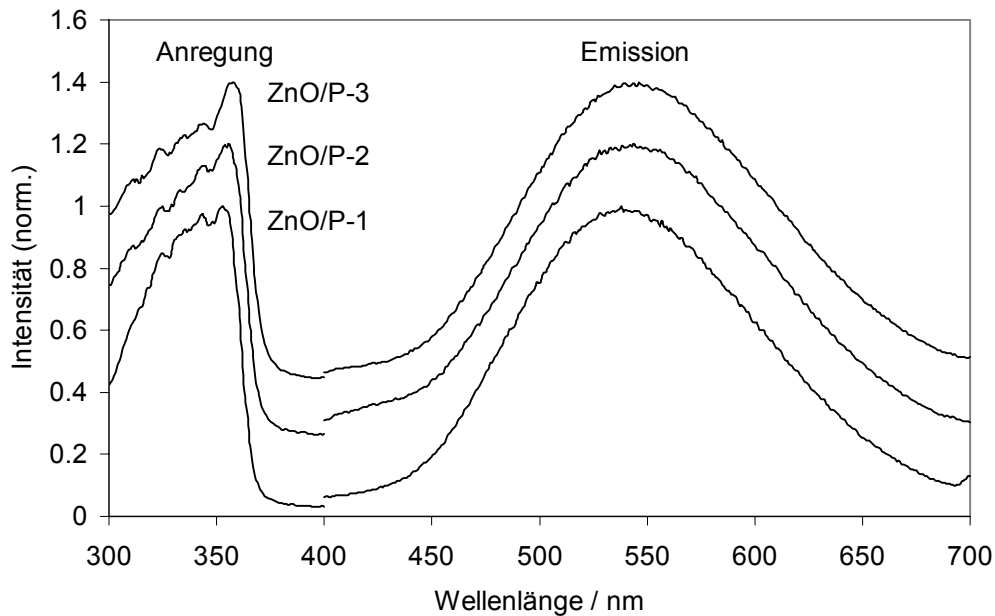


Abbildung 47: Fluoreszenzspektren der Nanokompositproben ZnO/P-1, ZnO/P-2 und ZnO/P-3

Die hohe Transparenz der ZnO/PBDMA-Nanokomposite kann auch hier durch eine homogene Partikelverteilung erklärt werden. Die geringen Trübungswerte deuten an, dass die Streuung an Partikeln minimiert ist. Strukturelle Untersuchungen der Kompositmaterialien mit TEM und SAXS bestätigen diese Annahmen. Abbildung 48 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ultramikrotom-Dünnschnitten der Proben ZnO/P-(1-3). Während für die Probe P-1 eine sehr homogene Verteilung kleiner Nanopartikel (< 10 nm) festgestellt werden konnte, nimmt der Partikeldurchmesser und die Breite der Größenverteilung für die Probe P-2 leicht zu. In der Probe ZnO/P-3 finden sich neben Primärteilchen von ca. 10 nm auch Aggregate mit bis zu 50 nm im Durchmesser. Diese Beobachtung kann durch den Ostwaldreifungsprozeß erklärt werden, der schon mit DLS an den Ausgangsdispersionen nachvollzogen werden konnte.

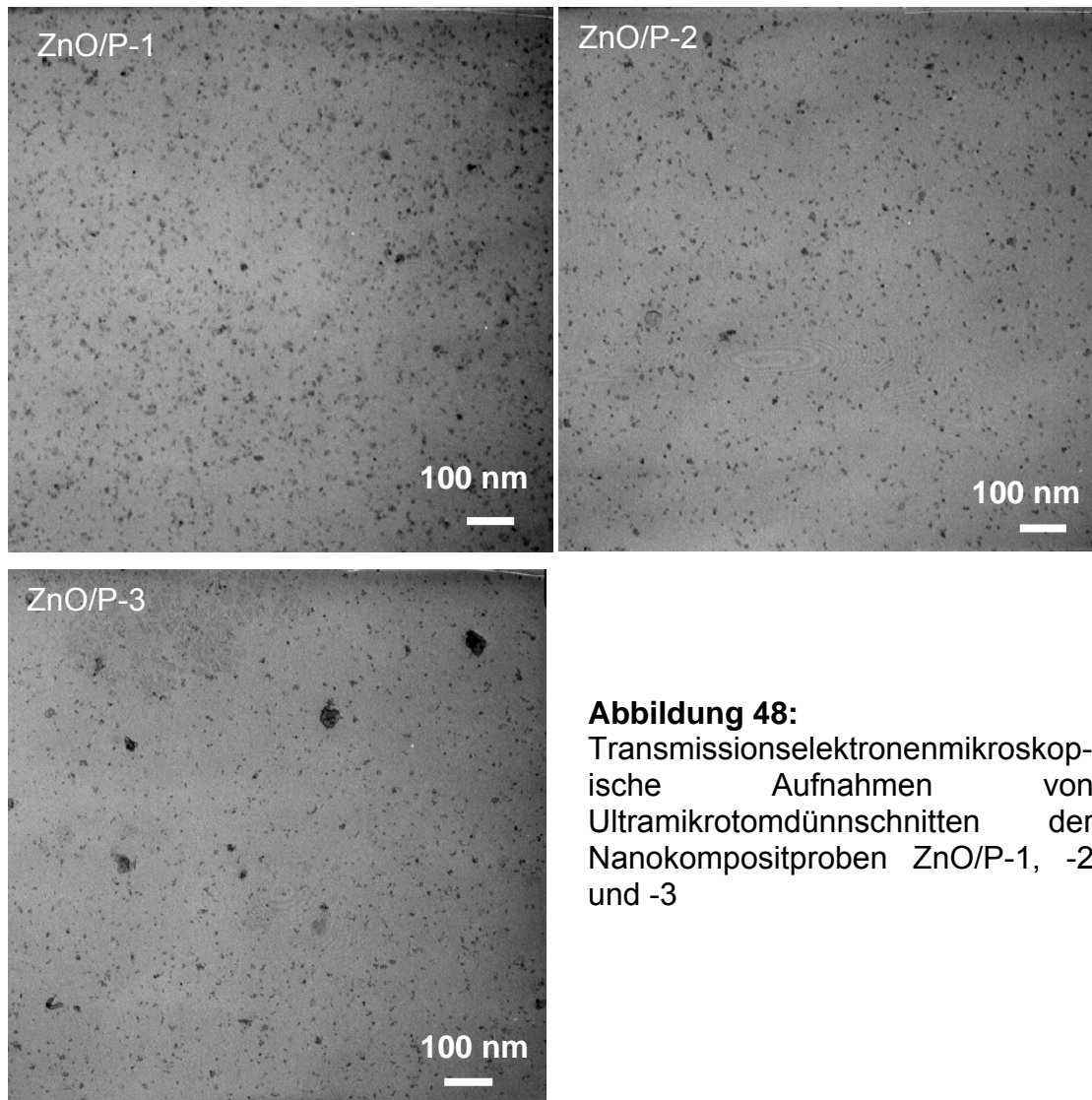


Abbildung 48:
Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ultramikrotomdünnschnitten der Nanokompositproben ZnO/P-1, -2 und -3

Untersuchungen mit Kleinwinkelröntgenstreuung bestätigen die Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie. Die Streukurven der 3 Proben sind in Abbildung 49 dargestellt. Die unterschiedliche Steigung der Streukurven bei kleinem Streuvektor deuten Größenunterschiede in den Proben an. Aus dem Guinierplot konnten Durchmesser dispergierter Teilchen von 11 nm (P-1), 12 nm (P-2) und 13,7 nm (P-3) ermittelt werden. Derselbe Trend wurde durch die Berechnung von Paarabstandsverteilungen mit dem GNOM Programm festgestellt ^[162]. Ermittelte Durchmesser liegen dabei bei 11 nm (P-1), 12 nm (P-2) und 16 nm (P-3). Die Paarabstandsverteilungen zeigen des Weiteren, dass keine einheitliche und isotrope Form der Teilchen vorliegt.

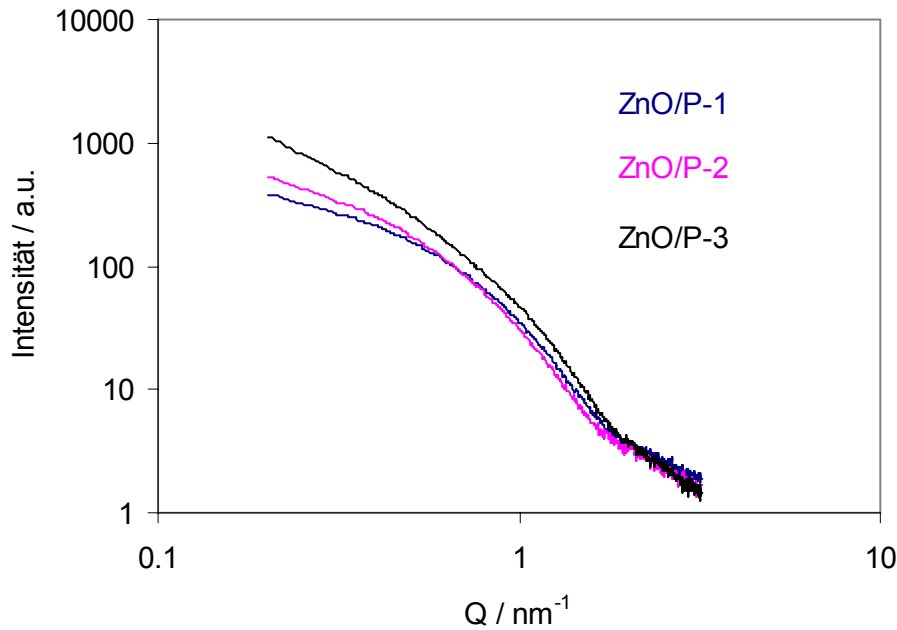


Abbildung 49: Kleinwinkelröntgenstreuungen der Proben ZnO/P-1, -2 und -3

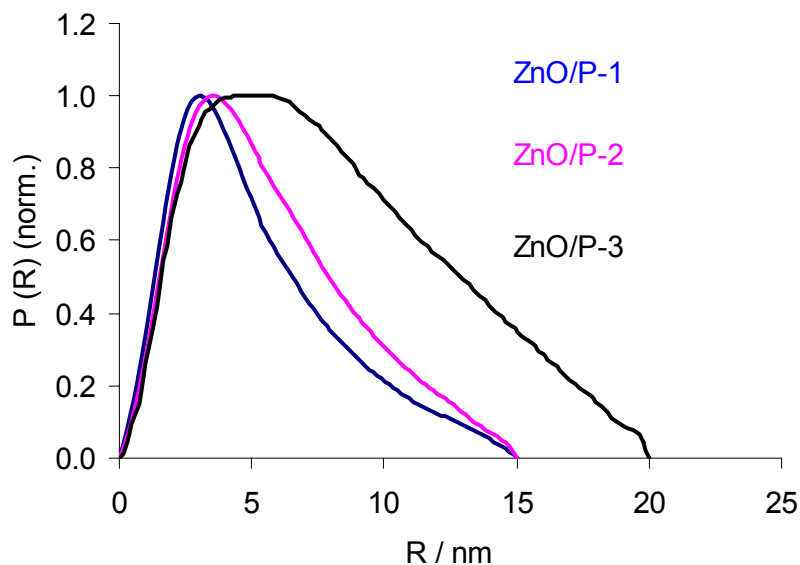


Abbildung 50: Paarabstandsverteilung bestimmt mit dem GNOM Programm für die Proben ZnO/P-1, -2 und -3.

Um den Einfluss der Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite darzustellen, wurden Proben mit höherem ZnO-Anteil hergestellt (4,5 und 5 Gew%). Außerdem unterscheiden sich die Proben durch die Polymerzusammensetzung und die Dicke (Tabelle 10). Die Zugabe von 5 Gew% ZnO-Nanopartikeln zum Polymer PBDMA-2 führt zu einem Anstieg des E-moduls von 14,8 MPa auf 60,3 MPa (Zunahme auf 400 %) und der Bruchfestigkeit von 2,8

MPaA auf 5 MPa (Zunahme auf 180 %), wobei die Bruchdehnung sich nur geringfügig ändert (Abnahme von 22,9 % auf 20,2 %) (Abbildung 51). Durch den Anteil an Nanopartikeln ist die Probe ZnO/P-6 wesentlich steifer als die Vergleichsprobe.

Ähnliche Effekte werden beobachtet bei der Zumengung von 4,5 % ZnO zur Probe PBDMA-3. Durch den höheren Anteil des Vernetzers TMPTA ist das Material PBDMA-3 steifer als PBDMA-2 und zeigt geringere Dehnung bei gleicher Beanspruchung. Durch die Nanopartikel nimmt das E-Modul von 70,8 auf 139,1 MPa (Zunahme auf ca. 200 %) und die Bruchfestigkeit von 5,2 auf 9,5 MPa (Zunahme auf ca. 180 %) für ZnO/P-7 im Vergleich zu PBDMA-3 zu. Auch hier wird nur ein geringer Rückgang der Bruchdehnung von 13,4 auf 10,1 % beobachtet.

In beiden Fällen weist die höhere Steifigkeit und die relativ geringe Abnahme der Bruchdehnung bei Zusatz von ZnO-Nanopartikeln auf eine gute Adhäsion zwischen Partikeln und Matrix hin.

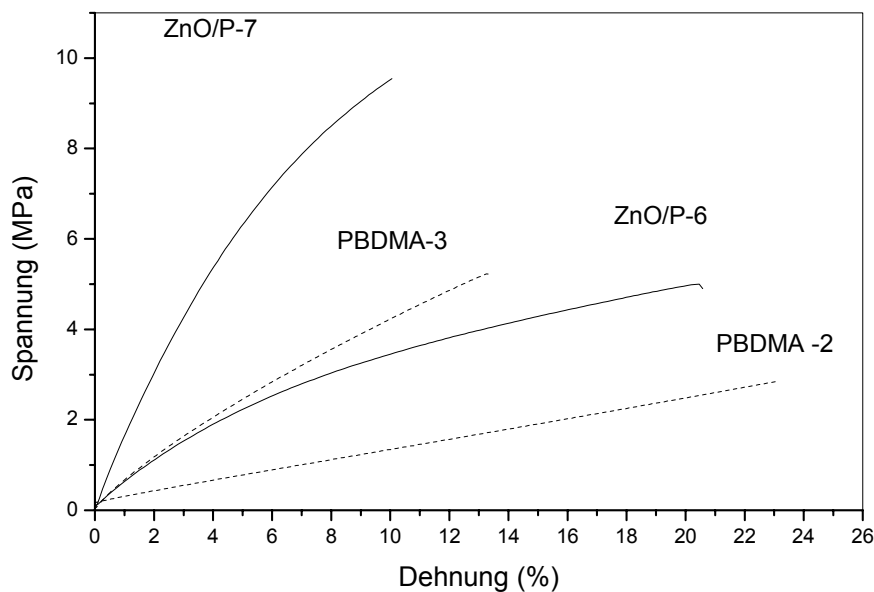


Abbildung 51: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Nanokomposite im Vergleich zu den reinen Polymeren

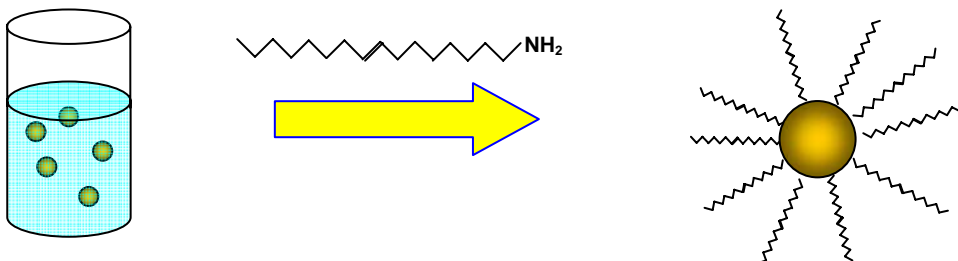
Tabelle 10: Zusammensetzung und Eigenschaften der ZnO/PBDMA-Nanokomposite

Probe	Proben- dicke / mm	m(BDMA) / m(TMPTA)	Feststoff anteil*/ Gew%	E-Modul / MPa	Bruch- festigkeit / MPa	Bruch- dehnung / %
PBDMA-2	0,7	5	0	14.8	2.8	22.9
ZnO/P-6	0,7	5	5	60.3	5.0	20.2
PBDMA-3	1,2	3	0	70.8	5.2	13.4
ZnO/P-7	1,2	3	4.5	139.1	9.5	10.1

*bestimmt aus Verbrennungsanalyse der Komposite

4.2.3 ZnO-Nanopartikel- Alkyfunktionalisierung

Zu der ethanolischen ZnO-Dispersion wurde Oleylamin gegeben. Es kommt zur Eintrübung und ein weißer Niederschlag kann durch Zentrifugation abgetrennt werden. Der Feststoff wurde mit Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.



Schema 9: Funktionalisierung der ZnO-Nanopartikel mit Oleylamin

Röntgendiffraktogramme belegen, dass es sich bei dem Niederschlag um ZnO-Nanopartikel handelt. Oleylamin führt also zur Destabilisierung der Teilchen und ist damit ein geeignetes Mittel, um die Partikel von Nebenprodukten und Lösungsmittel zu trennen. Interessant sind aber vor allem die Eigenschaften der isolierten Nanopartikel. Das erhaltene Pulver (ZnO/OIA) hat einen Feststoffanteil von 80 Gew% und ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Toluol, Chloroform und THF vollständig redispergierbar. Größenverteilungskurven (DLS) belegen, dass es

während der Isolierung und dem Redispergieren der Teilchen nicht zur irreversiblen Aggregation oder zum Wachstum der Teilchen kommt (Abbildung 52).

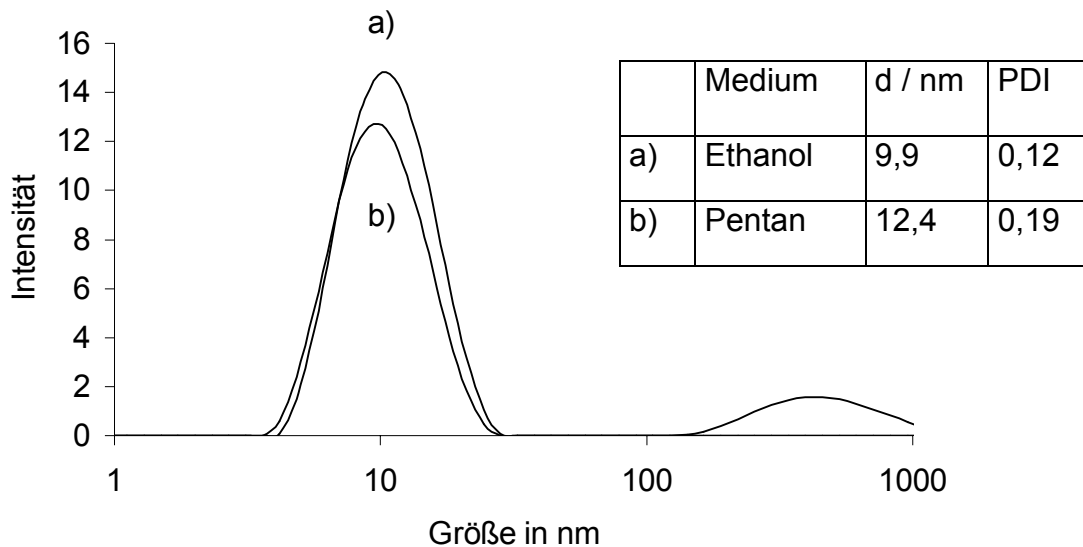


Abbildung 52: Größenverteilungen von ZnO-Nanopartikeln in der ethanolischen Ausgangslösung (a) und redispergiert in Pentan (b) (DLS). Durchmesser und PDI wurden durch die Kumulantenanalyse bestimmt.

Erklärt werden kann die Dispergierbarkeit in unpolaren Lösungsmitteln mit einer Oberflächenmodifikation der ZnO-Nanopartikel durch anhaftendes Oleylamin. Bei der Zugabe von Oleylamin zur ethanolischen Dispersion kommt es zur Adsorption des Amins an der Partikeloberfläche. Die hydrophobe Oberfläche der Teilchen bewirkt dabei eine Destabilisierung in dem polaren Lösungsmittel Ethanol. Wenn in diesem Schritt Pentan zugegeben wird, klart die Lösung wieder auf. Wenn die Partikel abzentrifugiert werden, behalten sie ihre Oberflächenmodifizierung und sind in unpolaren Medien redispergierbar. Auch verschiedene Monomere eignen sich als Lösungsmittel. So können hochkonzentrierte (> 10 Gew%), klare Dispersionen in MMA, Styrol und LA erzeugt werden.

Bei der Zugabe von kürzeren Alkylaminen, wie zum Beispiel Hexyl- oder Octylamin kommt es nicht zur Destabilisierung der ZnO-Partikel aus der ethanolischen Dispersion. Dennoch wurde ein deutlicher Einfluss dieser Zusätze auf die Partikeleigenschaften festgestellt. So wurden zu Beginn der Fällungsreaktion zu 2,6 g der ethanolischen 0,2 m/l NaOH-Lösung 0,5 g Octylamin gegeben und dann mit 7,4 g der 0,2 m/l Zinkacetatlösung bei 40 °C vermischt. Mit Absorptionsspektroskopie und dynamischer Lichtstreuung wurde die resultierende Dispersion mit einer

Dispersion ohne Octylaminzusatz verglichen. Die Absorptionsspektren der 2 Proben weisen deutliche Unterschiede auf (Abbildung 53).

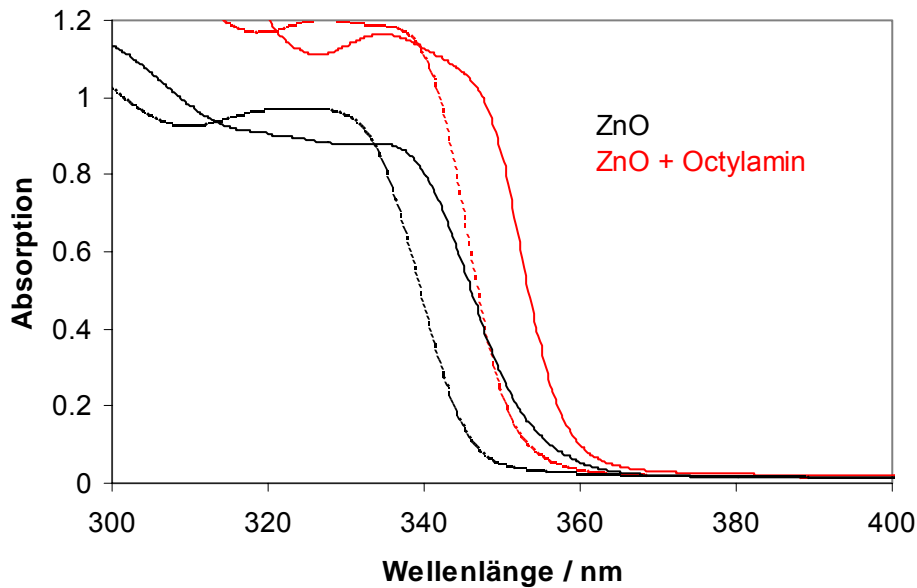


Abbildung 53 : Absorptionsspektren der ZnO-Dispersionen mit und ohne Zusatz von Octylamin zu Beginn der Fällung (gestrichelt) und nach 3 Stunden bei 40 °C (durchgezogen). Die Dispersionen wurden für die Messungen 1 zu 20 mit Ethanol verdünnt.

Auffällig ist eine deutliche Rotverschiebung der Absorptionsbanden durch den Zusatz von Octylamin sowohl zu Beginn der Reaktion als auch nach 3 h und 6 h Behandlung bei 40 °C (Tabelle 11). Des Weiteren sind die Absorptionskanten bei den Messungen der Proben mit Zusatz von Octylamin wesentlich steiler als für die Proben ohne Zusatz. Die steile Absorptionsbande lässt auf eine enge Größenverteilung der Halbleiternanopartikel schließen, da hier die Absorptionswellenlänge und damit die Bandlückenenergie gut definiert und einheitlich sind. Die flacher ansteigende Absorptionsbande im Fall der ZnO-Partikel ohne Zusatz lässt hingegen eine breitere Größenverteilung vermuten. Die Rotverschiebung der Absorptionsbande durch den Zusatz von Octylamin kann durch den Größenquantisierungseffekt und eine größeren Teilchendurchmesser erklärt werden. Im Gegensatz dazu stehen Untersuchungen mit der dynamischen Lichtstreuung. In beiden Fällen steigen die Durchmesser (z-average) während der Temperaturbehandlung an, die Werte sind aber durchgehend geringer für die Proben mit dem Zusatz von Octylamin. Die Polydispersitätsindizes sind für alle Proben relativ klein und sind im Vergleich bei den Proben mit Octylamin geringfügig niedriger. Die großen Abweichungen der mit DLS

und UV-VIS ermittelten Durchmesser der unbehandelten Partikel können durch Partikelaggregate, bzw. mehrdomänige Partikel erklärt werden. Die geringere Abweichung der Untersuchungsergebnisse für die Probe mit Aminzusatz lässt auf eine einheitlichere, aggregatfreie Partikelstruktur schließen.

Tabelle 11: Einfluss des Aminzusatzes auf optische Eigenschaften und Teilchengröße

Probe	Reaktionszeit	Absorptionskante*	Durchmesser (UV-VIS)**	Durchmesser (DLS)
ZnO	0 h	346 nm	3,9 nm	6,8 nm
ZnO	3 h	354 nm	4,3 nm	7,5 nm
ZnO	6 h	357 nm	4,5 nm	8,4 nm
ZnO/Octylamin	0 h	351 nm	4,1 nm	5,6 nm
ZnO/Octylamin	3 h	358 nm	4,5 nm	6 nm
ZnO/Octylamin	6 h	359 nm	4,6 nm	6,5 nm

*ermittelt aus dem onsetspektrum

**errechnet aus den Absorptionskanten und Gleichung (4)

In einem weiteren Experiment wurde die NaOH-Lösung vor der Zugabe zur Zinkacetatlösung mit Hexylamin versetzt (Probe ZnO/HA). Im direkten Anschluss an die Vermischung wurden SAXS-Messungen an der Dispersion durchgeführt und wiederum mit einer Dispersion ohne Aminzusatz (Probe ZnO/b) verglichen. Die Streukurven unterscheiden sich deutlich. Partikeldurchmesser wurden aus dem Guinierplot mit 4,5 nm (ZnO/HA) und 6,9 nm (ZnO/b) ermittelt. Die Paarabstandskurven sind in Abbildung 54 dargestellt. Die Form der P(R)-Funktion für die Probe ZnO/HA lässt auf eine einheitliche und isotrope Partikelgröße und –geometrie schließen, während die P(R)-Funktion für ZnO/b breiter und unsymmetrisch erscheint. Die aus der Fourier-Transformierten ermittelten Durchmesser liegen bei 5,2 nm (ZnO/HA) und 7,0 nm (ZnO/b).

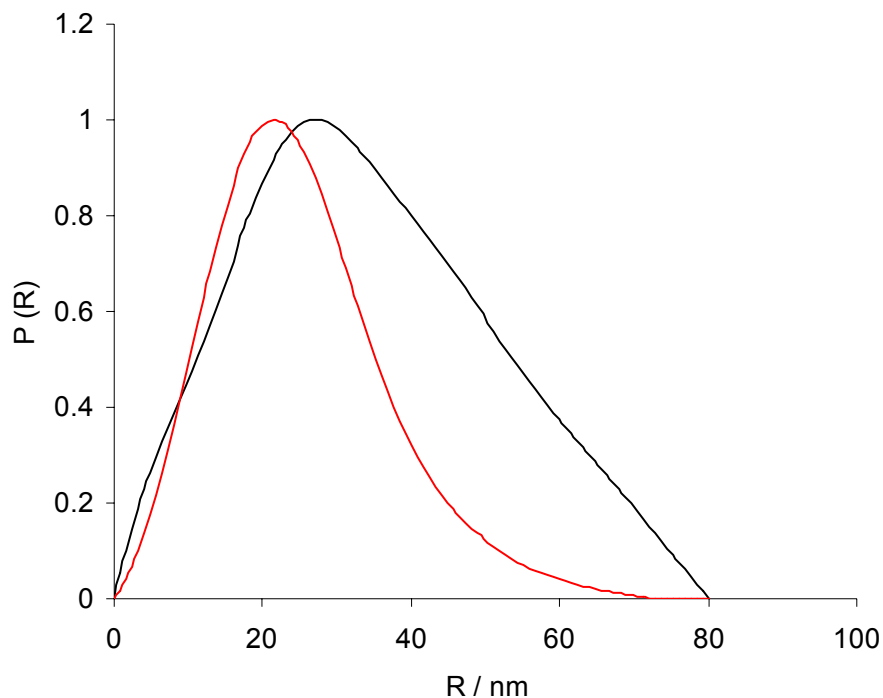


Abbildung 54: Paarabstandsverteilungen der Proben ZnO/b und ZnO/HA

Eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe, die durch den Zusatz von Octylamin hergestellt und 24 h bei Raumtemperatur gealtert wurde ist in Abbildung 55 dargestellt. Man erkennt Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 5 nm und sehr einheitlicher Gestalt.

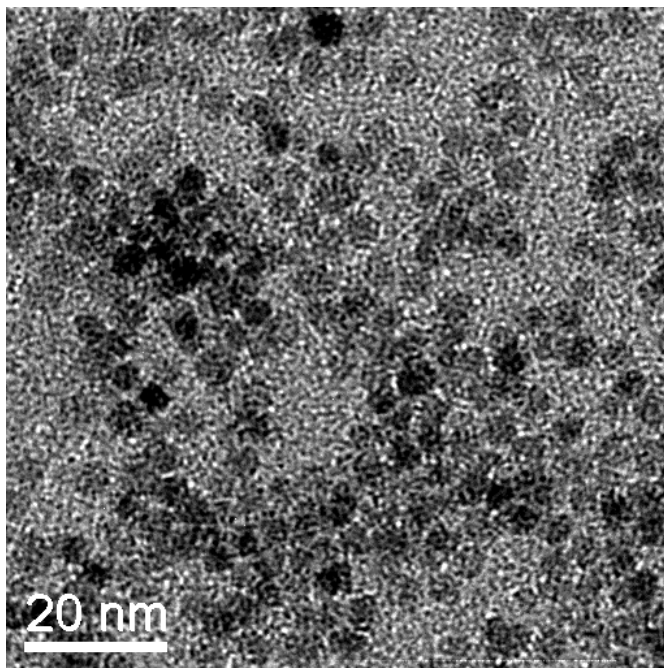


Abbildung 55: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von ZnO-Nanopartikeln mit Zusatz von Octylamin

Die SAXS- und TEM-Ergebnisse bestätigen die Rückschlüsse aus UV-VIS-Spektren und DLS-Untersuchungen. Der Zusatz von Octyl- bzw. Hexylamin beeinflusst deutlich die Bildung und das Wachstum der ZnO-Nanopartikel in ethanolischer Lösung. Es entstehen einheitliche, kristalline Partikel mit einem Durchmesser von ca. 5 nm. Ohne Zusatz bilden sich 7 - 8 nm große Partikelaggregate aus mehreren kleinen Kristalliten oder uneinheitliche, „unperfekt“ kristallisierte Partikel. So wurden mit SAXS und DLS größere Durchmesser, aus den UV-Spektren kleinere Durchmesser als für die Proben mit Aminzusatz ermittelt.

In weiteren SAXS-Experimenten wurden Hinweise darauf gefunden, dass nach längerer Wachstumszeit der Zusatz von Octylamin zu stäbchenförmigem Wachstum der ZnO-Partikel führt.

Erklärt werden kann der Einfluss der Amine auf die Partikelbildung und das Wachstum durch die erhöhte Basizität und damit mit einer höheren OH⁻-Konzentration, die in der Lösung erzeugt wird. Des Weiteren kann die Koordination der Aminmoleküle an der Partikeloberfläche für die beobachteten Phänomene als Erklärung herangezogen werden.

Für die Herstellung von Nanokompositen wurde der Einfluss von Octyl- und Hexylamin nicht weiter verfolgt. Fokussiert wurde hier auf die Modifizierung der ZnO-Nanopartikel mit Oleylamin und die Redispersierung des erhaltenen Pulvers in Laurylacrylat.

4.2.4 ZnO/PLA-Nanokomposite

Oleylamin-modifiziertes ZnO wurde in Laurylacrylat dispergiert. Selbst wenn 20 % des Pulvers dispergiert werden, erhält man transparente Mischungen. Durch die Zugabe von TMPTA und Lucirin TPO wurden verschiedenen konzentrierte Dispersionen für die Photopolymerisation vorbereitet. Während der Photopolymerisation kommt es zur Eintrübung der hochkonzentrierten Kompositproben. Erst als weniger als 5 % des Pulvers eingesetzt wurden, konnten transparente Materialien erhalten werden. Die Transmissionsspektren sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Abnahme der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich für die Proben ZnO/P-(6-10) korreliert mit einer Zunahme des Trübungswertes und ist somit auf Verluste durch Lichtstreuung zurückzuführen. Vergleichbar zu den ZnO/PBDMA-Proben zeigen auch die ZnO/PLA-Proben eine

steile Absorptionsbande im UV-Bereich (ca < 360 nm), die auf die Halbleiterabsorption der ZnO-Nanopartikel zurückzuführen ist.

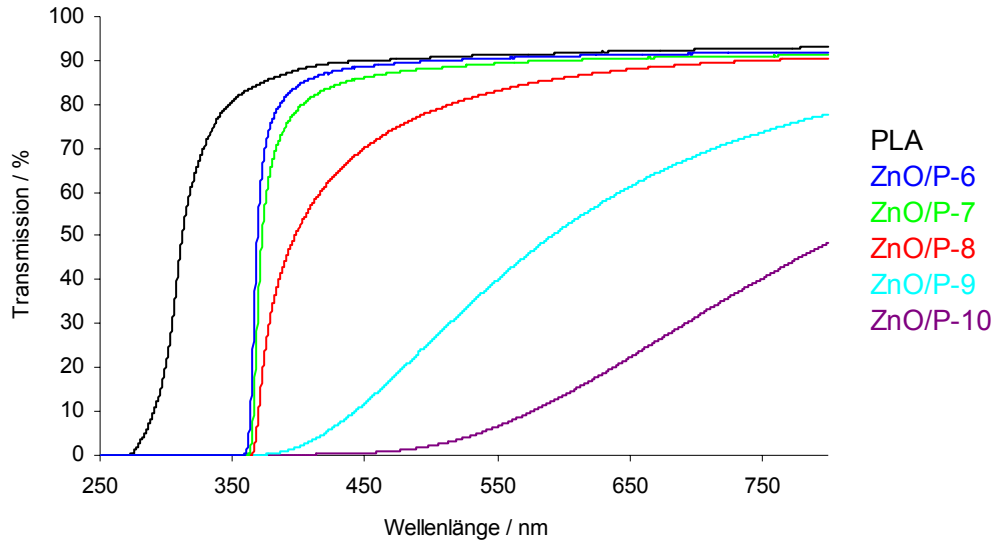


Abbildung 56: Transmissionsspektren der ZnO/PLA-Nanokomposite

Tabelle 12: Feststoffanteile* und optische Eigenschaften der ZnO/PLA Nanokomposite

Probe	Feststoffanteil / Gew%	Transmission (600 nm) / %	Trübung / %
PLA	-	91,6	0,47
ZnO/P-6	1	91	0,77
ZnO/P-7	2,5	90	1,7
ZnO/P-8	5	86	4,8
ZnO/P-9	10	51,8	39,7
ZnO/P-10	20	13,6	87,8

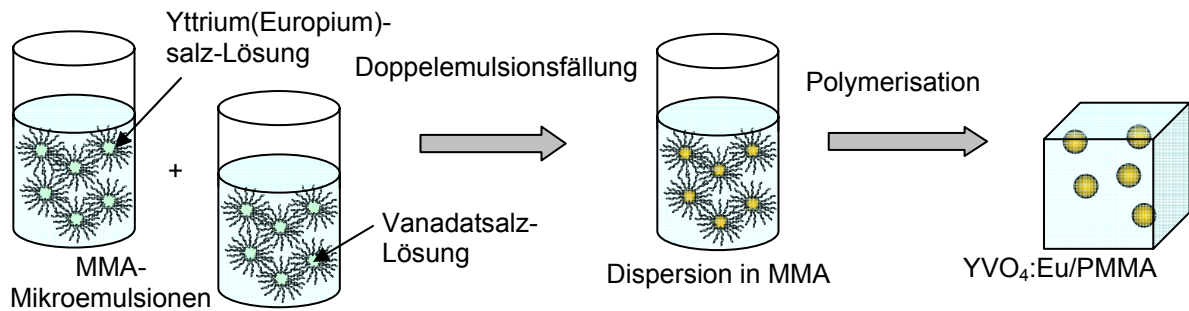
* Masseanteil des eingesetzten Pulvers ZnO/OIA (enthält 80 Gew% ZnO)

4.2.5 Schlussfolgerung ZnO/Polymer-Nanokomposite

Es wurden zwei verschiedene Methoden entwickelt, um ZnO-Nanopartikel als Dispersion in UV-härtbaren Monomeren herzustellen und diese für die in-situ-Polymerisation zu verwenden. Ausgangslösung ist in beiden Fällen eine ethanolische Dispersion der ZnO-Nanopartikel. Nach der ersten Methode wird der Dispersion BDMA zugesetzt und anschließend Ethanol durch Verdampfung und Nebenprodukte durch Zentrifugation abgetrennt. Man erhält eine äußerst stabile Dispersion der Nanopartikel in BDMA. Die Größe der Teilchen lässt sich zwischen 6 und 10 nm kontrollieren. Die Konzentration kann bis zu 10 Gew% ZnO betragen. Mit der zweiten Methode werden die ZnO-Nanopartikel in Ethanol durch die Zugabe von Oleylamin destabilisiert. Die isolierten Partikel können in unpolaren Lösungsmitteln und Monomeren redispergiert werden. In Laurylacrylat wurden verschieden konzentrierte Dispersionen hergestellt. In-situ-Polymerisation führt zu transparenten Nanokompositmaterialien in denen die Teilchen homogen verteilt vorliegen und nicht zur Lichtstreuung beitragen. Durch das ZnO weisen so präparierte Nanokomposite eine grüne Lumineszenz und eine steile UV-Absorptionskante auf. Dadurch sind die Materialien vor allem für den UV-Schutz anwendbar. Die stabilen, transparenten Dispersionen bieten eine hervorragende Prozessierbarkeit und sind für die UV-Härtung geeignet.

4.3 YVO₄:Eu/Polymer-Nanokomposite

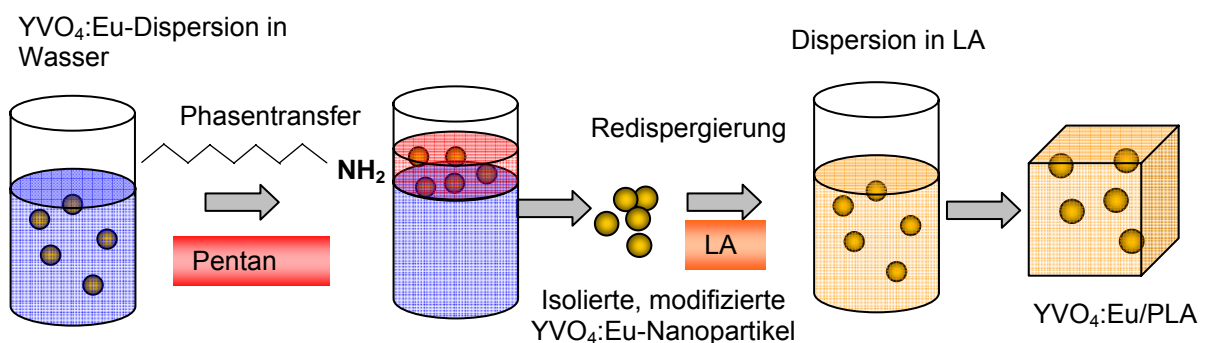
Im Folgenden wird die Darstellung von YVO₄:Eu/Polymer-Nanokompositen nach zwei verschiedenen Methoden beschrieben. Die erste Methode verwendet Mikroemulsionen mit Monomeren als Ölphase für die in-situ-Generierung von Nanopartikeln und anschließender in-situ-Polymerisation.



Schema 10: Nanokompositsynthese nach der Mikroemulsionsmethode

Dazu wurden verschiedene Tensidsysteme auf ihre Eignung, Mikroemulsionen in den Monomeren MMA und LA zu bilden, untersucht. Ternäre Phasendiagramme für die entsprechenden 3-Komponentenmischungen mit den Phasengrenzen für 1-phasige Bereiche sind in Kapitel 4.3.1 aufgeführt. Das Mikroemulsionssystem MMA/CTAB/BDMA/Wasser wurde verwendet, um YVO₄:Eu/PMMA-Nanokomposite durch in-situ-Polymerisation herzustellen.

Ein Phasentransfer aus wässriger Dispersion in eine unpolare Phase, analog zu



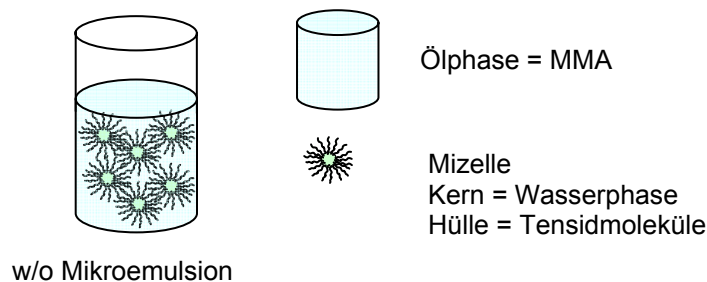
Schema 11: Nanokompositsynthese nach der Phasentransfermethode

ZnS:Cu (Kapitel 4.2.3.) wurde in der zweiten Präparationsmethode zur Modifizierung der Nanopartikel benutzt. Damit ist es erstmals gelungen, transparente Dispersionen von YVO₄:Eu-Nanopartikeln in unpolaren Lösungsmitteln herzustellen.

Nanokomposite wurden durch in-situ-Polymerisation von Partikeldispersionen in Laurylacrylat dargestellt.

4.3.1 Polymerisierbare Mikroemulsionen

Die Verwendung von Mikroemulsionen für die Herstellung von Nanokompositmaterialien ist bisher nur wenig erforscht. In dieser Arbeit sollten daher Mikroemulsionssysteme gefunden werden, die sich zur in-situ-Partikelgenerierung und anschließender in-situ-Polymerisation eignen. Dafür wurden Tenside gesucht, die eine Herstellung von w/o Mikroemulsionen in flüssigen Monomeren erlauben. Für geeignete Systeme wurden ternäre Phasendiagramme ermittelt, aus denen die Phasengrenze des transparenten, 1-Phasenbereiches hervorgehen soll. Als Ölphase wurde bis auf eine Ausnahme MMA verwendet.



Schema 12: Zusammensetzung einer polymerisierbaren Mikroemulsion

Besonders geeignete Tenside zeichnen sich dadurch aus, dass durch ihre Zugabe verhältnismässig große Wassermengen stabilisiert werden können. In den w/o Mikroemulsionen werden die Wassertröpfchen als Reaktionsraum für die Herstellung von anorganischen Nanopartikeln verwendet. Hohe Wasserkonzentrationen erlauben daher auch eine höhere Konzentration der anorganischen Komponente. Wenn die Tenside mit dem Monomeren und Wasser über einen breiten Phasenbereich transparente Mischungen bilden, kann die Zusammensetzung der Mikroemulsion bei der Synthese von Nanopartikeln variiert werden. So können beispielsweise die Mizelldurchmesser gezielt eingestellt werden, die wiederum den Durchmesser entstehender Nanopartikel beeinflussen.

Bei den Versuchen, mit nichtionischen Tensiden Mikroemulsionen in MMA zu erzeugen, wurde eine starke Abhängigkeit vom HLB-Wert des Tensides festgestellt.

Der HLB-Wert beschreibt das Verhältnis von hydrophilem zu lipophilem Anteil und lässt sich für ethoxylierte Alkohole abschätzen durch:

$$HLB = \frac{W_{EO}}{W_{EO} + W_L} \times 20 \quad (28)$$

Mit dem Gewichtsanteil W_{EO} der hydrophilen Polyethylenoxidgruppe und dem Gewichtsanteil W_L des lipophilen Teils.

Tenside mit einem niedrigen HLB-Wert, die breite 1-Phasenbereiche in w/o-Mikroemulsionen mit Alkanen als Ölphase bilden, haben sich als ungeeignet erwiesen. So konnte mit Lutensol AO5 (HLB = 10) nur ein sehr kleiner 1-Phasenbereich in dem ternären System festgestellt werden (Abbildung 57).

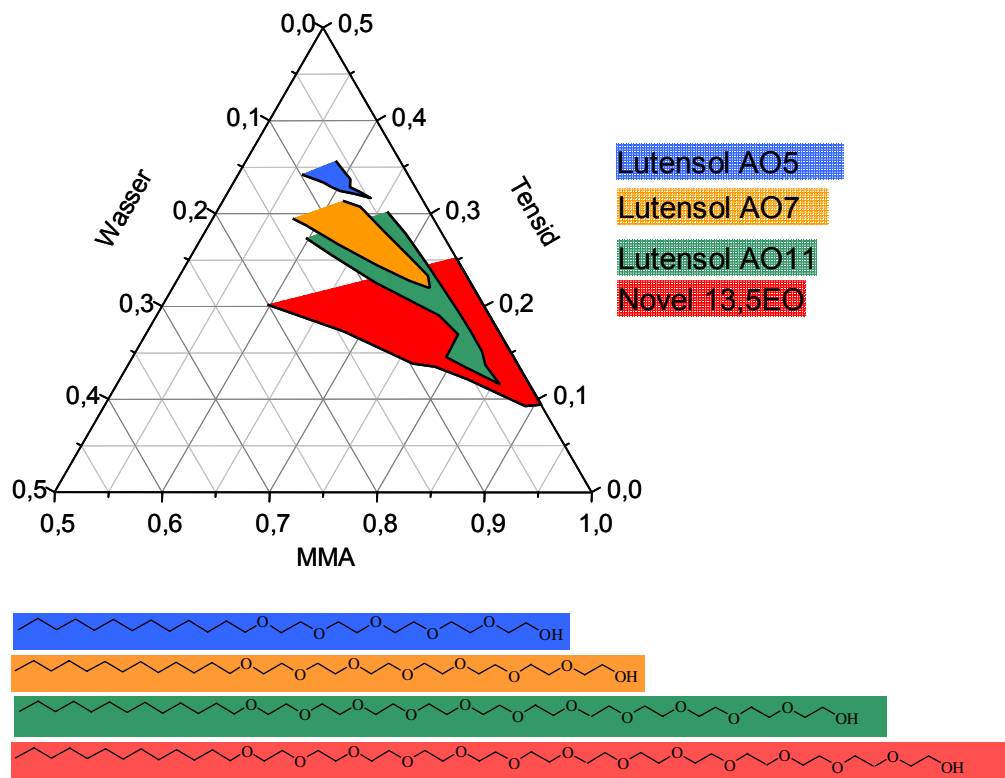


Abbildung 57: Phasendiagramme für die nichtionischen Tenside

Wird der hydrophile Anteil des Tensides systematisch erhöht, nimmt der 1-Phasenbereich deutlich zu, so dass beispielsweise das Tensid EO 13,5 mit einem HLB-Wert von 16 über einen sehr breiten Bereich Wasser in MMA stabilisieren kann. Dieser Unterschied von MMA zu den Alkanen ist durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der Tenside in den verschiedenen Ölphasen zu erklären. Während sich Polyethylenoxid (die hydrophile Kopfgruppe nichtionischer Tenside) in MMA gut löst, ist es in Heptan nahezu unlöslich. Diese Löslichkeit des polaren Tensidteiles in der

Ölphase bewirkt zwangsläufig eine Absenkung der Phaseninversionstemperatur (PIT) für das jeweilige System ^[164]. Da vor allem im Temperaturbereich der PIT große 1-Phasenbereiche existieren, sind Tenside, die für Heptan geeignet sind, für MMA ungeeignet. Für MMA benötigt man daher Tenside, die dem beschriebenen Effekt entgegenwirken und die Phaseninversionstemperatur anheben. Das kann durch Tenside mit höherem HLB-Wert bewirkt werden. Diese Zusammenhänge erklären die Beobachtung, dass gerade Tenside mit höherem HLB-Wert breite 1-Phasenbereiche für das w/o-Mikroemulsionssystem MMA/Tensid/Wasser zeigen.

Des Weiteren besteht eine starke Abhängigkeit der Stabilität der Mikroemulsionen von der Temperatur. Verantwortlich dafür ist die temperaturabhängige Löslichkeit des Tensides in Öl und Wasser. Während die Löslichkeit von Polyethylenoxid in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt, nimmt die Löslichkeit des hydrophoben Teils in der Ölphase zu. Für die thermische Polymerisation von MMA sind Temperaturen von ca. 50 °C notwendig. Befindet man sich bei Raumtemperatur im Bereich der PIT des jeweiligen Systems, führt eine Temperaturerhöhung wiederum zu einer Einschränkung des 1-Phasenbereiches (Abbildung 58).

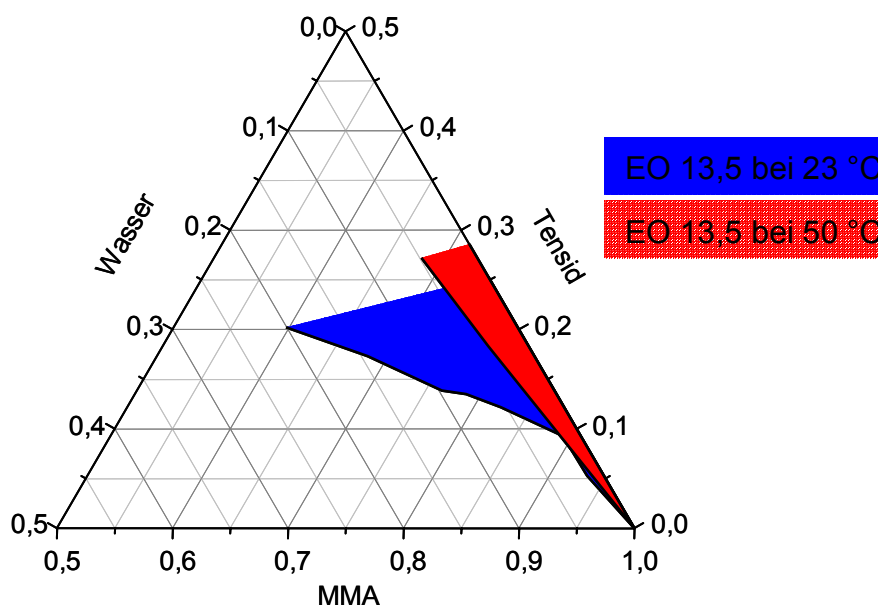


Abbildung 58: Temperatureinfluss auf das EO 13,5 / MMA / Wasser - System

Diesem Effekt kann man wiederum mit einer Erhöhung des HLB-Wertes des verwendeten Tensides entgegenwirken. Für das MMA-System bedeutet das aber, dass Tenside mit HLB-Werten > 16 benötigt werden. Solche Tenside besitzen sehr große polare Kopfgruppen und sind von ihrer Struktur eher ungeeignet für die

Ausbildung von Mizellenstrukturen in w/o-Mikroemulsionen. Als geeignete Tenside haben sich Moleküle mit einem HLB-Wert von ca. 15 wie z.B. EO 13,5 (HLB= 16) Marlophen NP 10 (HLB= 13), Marlophen NP 15 (HLB = 15) und Tween 80 (HLB = 15) herausgestellt. Auch wenn bei 50°C nur ein enger 1-Phasenbereich zur Verfügung steht und relativ viel Tensid für die Stabilisierung von Wasser benötigt wird, konnte mit dem EO13/MMA-System erfolgreich die in-situ-Generierung von SiO₂-Nanopartikeln und die anschließende in-situ-Polymerisation demonstriert werden [39].

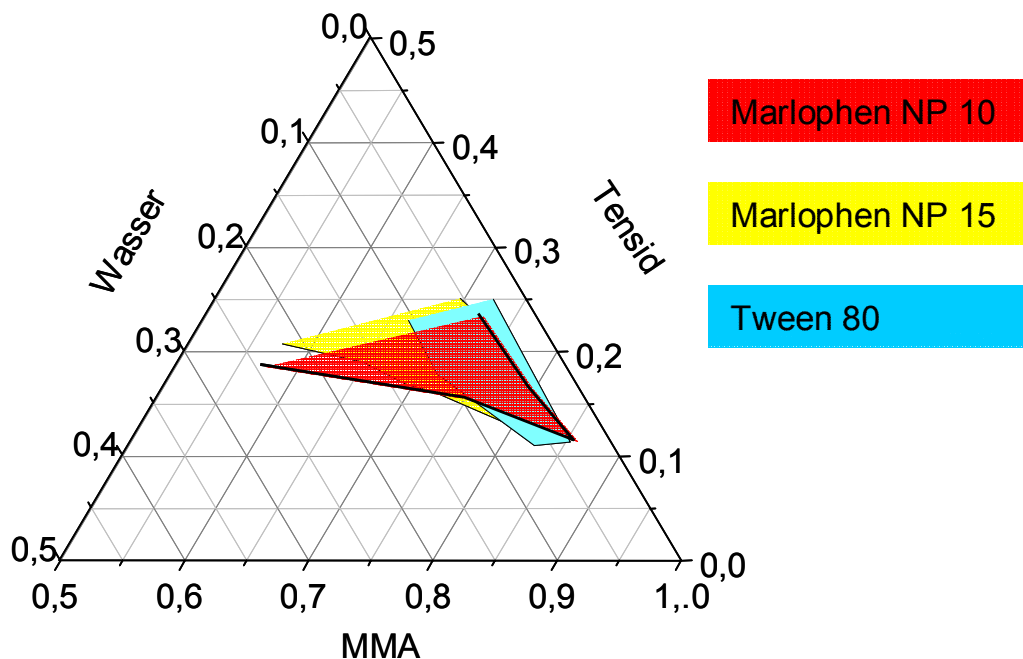


Abbildung 59: Phasengrenzen der Mikroemulsionen in MMA mit den Tensiden Marlophen NP15, NP10 und Tween 80 bei 23 °C

Der Einfluss, den die hohe Löslichkeit der Tenside in MMA ausübt, kann durch die Verwendung anderer Monomere umgangen werden. Exemplarisch wurden Phasendiagramme von nichtionischen Tensiden in Laurylacrylat aufgenommen. Der unpolare Charakter dieses Monomers und die damit verbundenen Lösungseigenschaften wirken sich erheblich auf die Ausbildung von Mikroemulsionen aus. Marlophen NP 6 zeigt in diesem System einen sehr breiten Einphasenbereich (Abbildung 60). Sowohl eine Erhöhung (durch NP 10) als auch eine Erniedrigung (NP 5) des HLB-Wertes führen zu einer Verkleinerung des Einphasenbereiches.

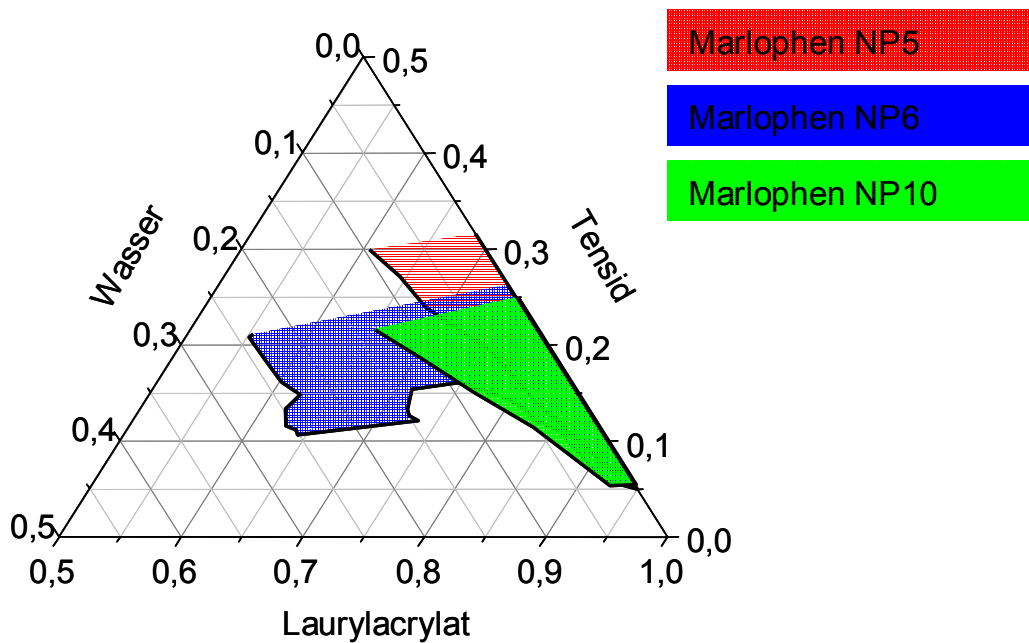


Abbildung 60: Phasengrenzen für Mikroemulsionen auf der Basis von Laurylacrylat und Marlophen-Tensiden

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von MMA-Mikroemulsionen bietet die Verwendung von ionischen Tensiden. Ein großer Vorteil ist die geringere Temperaturabhängigkeit dieser Systeme (Abbildung 61). So konnten Einphasenbereiche für die Tenside AOT und CTAB gefunden werden. Für AOT ist die Temperaturabhängigkeit in Abbildung 61 gezeigt. Der Einphasenbereich wird mit dem Temperaturanstieg sogar größer.

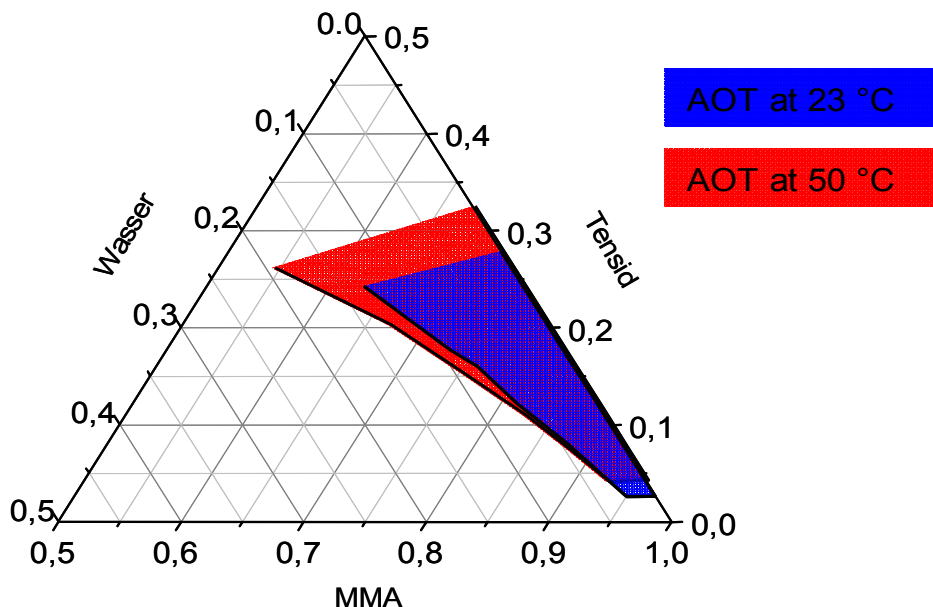


Abbildung 61: Temperatureinfluss auf das AOT / MMA / Wasser - System

Um mit CTAB Wasser in unpolaren Lösungsmitteln zu stabilisieren, ist ein Cotensid notwendig. Bekannterweise können primäre Alkohole diese Rolle übernehmen. Hier wurde BDMA für das System MMA/CTAB/Wasser als Cotensid (Verhältnis $m(\text{CTAB}) : m(\text{BDMA}) = 1 : 1,33$) eingesetzt. Damit ist eine weitere Komponente polymerisierbar. Das entsprechende Phasendiagramm ist in Abbildung 62 dargestellt. Ähnlich wie AOT ist auch dieses Mikroemulsionssystem weniger temperaturempfindlich. Bei 50°C ergibt sich ein etwas größerer und verschobener Einphasenbereich im Vergleich zu 25°C.

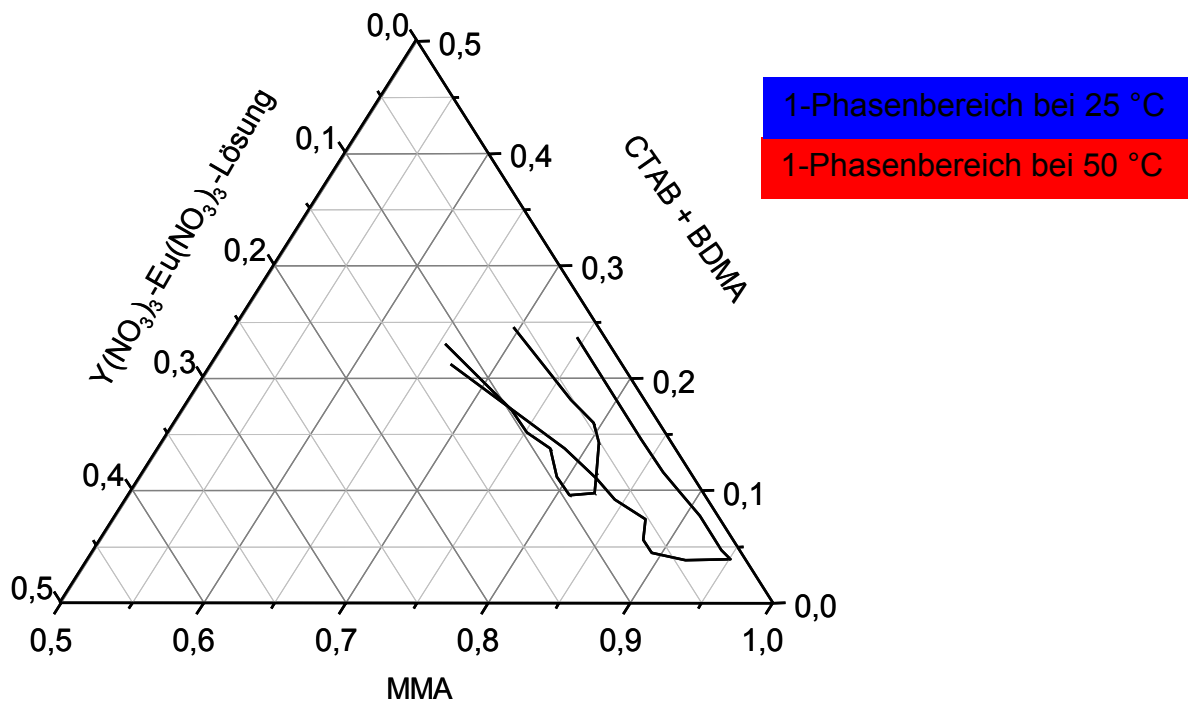


Abbildung 62: Phasengrenzen für das Mikroemulsionssystem MMA/CTAB/BDMA/Y,Eu-Salzlösung

4.3.2 YVO₄:Eu-Nanopartikel – Mikroemulsionsmethode

YVO₄:Eu/PMMA-Nanokomposite wurden durch in-situ-Partikelgenerierung in Mikroemulsionen hergestellt. Die zugrunde liegende Reaktion ist als Cofällungsreaktion zu betrachten:



Die verwendeten Mikroemulsionen bestanden aus MMA, CTAB, BDMA und wässrigen Lösungen von Y(NO₃)₃ und Eu(NO₃)₃ (ME 1) und Na₃VO₄ (ME 2). Dabei bildet MMA die Ölphase, CTAB ist das Tensid und BDMA das Cotensid. Die wässrigen Salzlösungen sind als nanoskalige Tröpfchen dispergiert.

Die Phasengrenze für den 1-Phasenbereich der Mikroemulsion ME1 bei konstantem CTAB/BDMA-Verhältnis ist in Abbildung 62 dargestellt. Die Zusammensetzung kann über einen schmalen Bereich variiert werden. Mit dynamischer Lichtstreuung wurden die hydrodynamischen Mizelldurchmesser und Polydispersitätsindizes bestimmt (Tabelle 13). Durch Variation der Mikroemulsionszusammensetzung konnte der Durchmesser zwischen 6 und 90 nm variiert werden. Den größten Einfluss hat dabei das Wasser/Tensid-Verhältnis.

Tabelle 13: Mizelldurchmesser (DLS*) für verschiedene Zusammensetzungen von MMA, CTAB, BDMA und Wasser

R _w **	Massenverhältnis CTAB/BDMA/MMA	z-average	PDI
13,6	1 / 1,67 / 18	8,3 nm	0,13
16,3	1 / 1,67 / 18	14,8 nm	0,27
24,5	1 / 1,67 / 18	20,5 nm	0,07
23,1	1 / 1,33 / 18	23 nm	0,20
27,2	1 / 1,33 / 18	45 nm	0,06
29,9	1 / 1,33 / 18	61 nm	0,02
32,7	1 / 1,33 / 18	89 nm	0,03

* Für die Auswertung wurde die Viskosität von MMA zu Grunde gelegt

** R_w = n(H₂O) / n(CTAB)

Für ein konstantes Tensid/Cotensid/Öl-Massenverhältnis von 1 / 1,33 / 18 entspricht die Zugabe von 7 – 9,8 Gew% Wasser einer Änderung des R_w von 23 auf 33 und verursacht eine Zunahme des Mizelldurchmessers von 23 nm auf 89 nm. Bei kleineren R_w Werten kommt es zur Phasentrennung bei dieser Zusammensetzung.

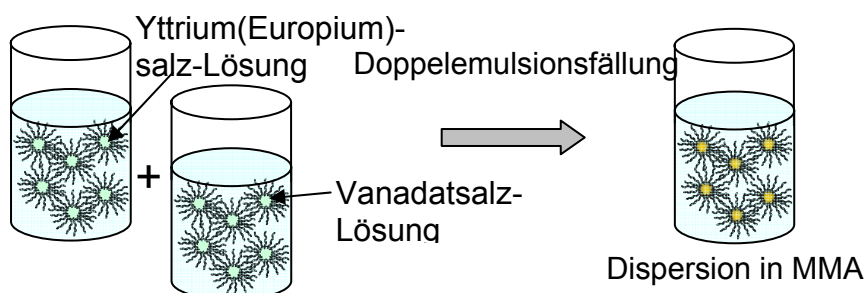
Wenn für das gleiche System die BDMA Konzentration erhöht wird bis zu einem Massenverhältnis 1 / 1,67 / 18 kann der R_w -Wert zwischen 13,6 und 24,5 variiert werden, wobei der Mizelldurchmesser von 8 auf 23 nm zunimmt. Ohne BDMA kann keine klare 1-Phasenmischung erreicht werden.

YVO_4 :Eu-Nanopartikel wurden durch die Mischung von ME 1 und ME 2 hergestellt. Diese „2-Emulsions-Fällungsreaktion“ führt in der Regel zu einheitlichen, kleinen Nanopartikeln, wobei die Partikelgröße durch die Mizellgröße und damit der Zusammensetzung der Mikroemulsion beeinflusst werden kann (Kap. 2.1).

In diesem System blieben die resultierenden Mischungen nur für kleine R_w -Werte stabil, während es bei größeren R_w -Werten zu Aggregation und Eintrübung kommt. Um transparente, polymerisierbare Dispersionen zu erhalten wurde daher ein R_w -Wert von 17 verwendet.

Eine weitere Einschränkung für diese Methode liegt in der Salzkonzentration der Ausgangsemulsionen. Mit $Y(NO_3)_3$ konnten zwar klare Mikroemulsionen mit Konzentrationen bis zu 1 mol/l erreicht werden, Die Vanadatlösungen führten allerdings schon bei Konzentrationen größer als 0,2 mol/l zu trüben Mischungen. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die partikelhaltige Mikroemulsion die höchste Stabilität bei erhöhten Temperaturen aufweist.

Es wurde daher ein R_w -Wert von 17, Salzkonzentrationen von 0.1 M und eine Reaktionstemperatur von 50 °C für die Herstellung der YVO_4 :Eu-Nanopartikel ausgewählt. Für die Mikroemulsion ME 1 mit einem R_w -Wert von 17 und bei einer Temperatur von 50°C wurde ein Mizelldurchmesser von 7 nm mit DLS bestimmt.



Schema 13: Cofällung von YVO_4 :Eu-Nanopartikeln in MMA-Mikroemulsionen

Aus der resultierenden Mischung wurde durch Alterung (24 h) bei Raumtemperatur ein Niederschlag abgetrennt und mit Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 63).

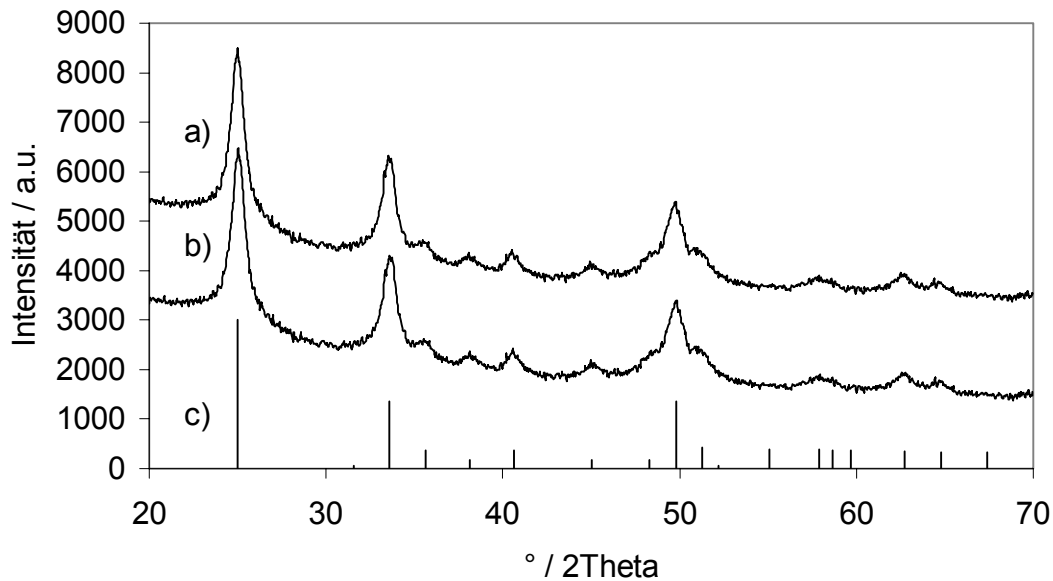


Abbildung 63: Röntgendiffraktogramme der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikel, hergestellt nach der Mikroemulsionsmethode unter Verwendung von Y,Eu-Nitraten (a) und Y,Eu-Chloriden (b). (c) zeigt das Beugungsmuster von YVO_4 (Wakefieldite), PDF No. 17-341

Die Reflexe können der für YVO_4 bekannten Zirkonstruktur zugeordnet werden, wobei keine anderen kristallinen Nebenprodukte identifiziert werden können. Aus den Reflexverbreiterungen des 111-Reflexes lässt sich eine Kristallitgröße von 5.8 nm abschätzen. Die Elementaranalyse des Pulvers ergab einen Dotierungsgrad von 10,7 mol% Eu, bezogen auf Y.

Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden nach 10 min Reaktionszeit aus der Mischung durch das Eintauchen eines Kupfernetzchens

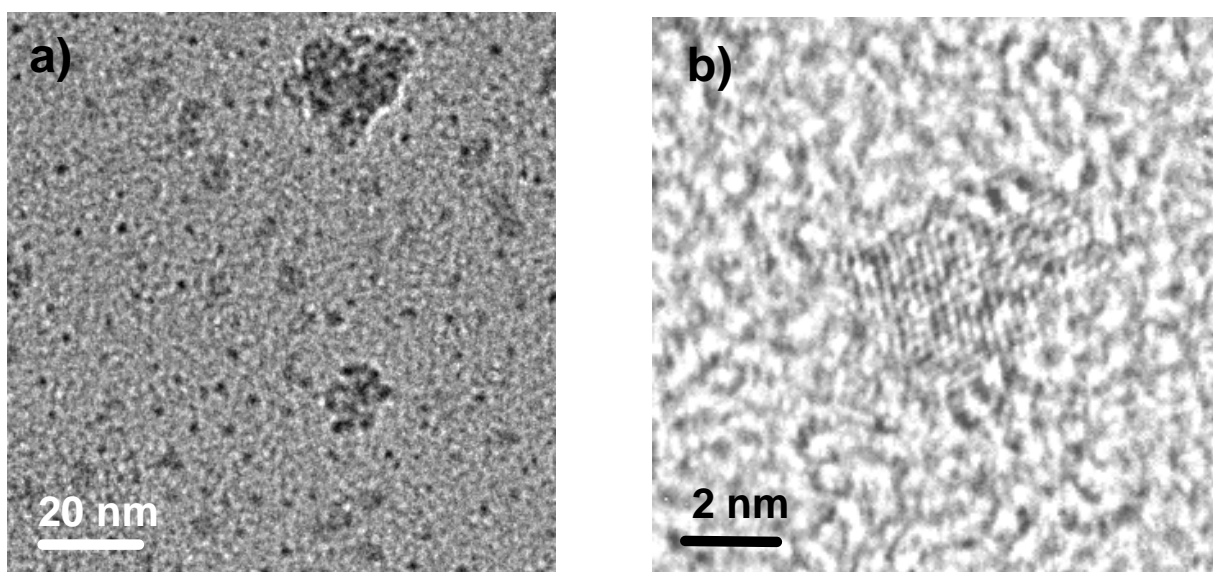
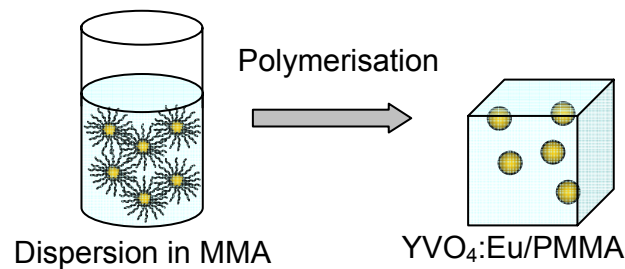


Abbildung 64: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikel aus der MMA-Mikroemulsion. Links: Übersicht; rechts: Hochauflösung.

entnommen. Die Aufnahmen in Abbildung 64 zeigen Nanopartikel mit Durchmessern von 1-4 nm. Die Netzebenenabstände, bestimmt über Elektronenbeugung, können der Zirkonstruktur zugeordnet werden. Die größeren Kristallitdurchmesser, die mit Röntgendiffraktometrie bestimmt wurden, lassen sich auf weiteres Kristallitwachstum zurückführen, das während des Alterungsprozesses für die Pulverpräparation stattfindet.

4.3.3 YVO₄:Eu/PMMA-Nanokomposite

Die Verwendung der Monomere MMA und BDMA als Ölphase und Cotensid macht die radikalische Polymerisation möglich, mit der die komplexe, flüssige Mischung in ein festes, transparentes Polymermaterial umgewandelt werden kann (Schema 14).



Schema 14: In-situ-Polymerisation der MMA-basierten Mikroemulsion

Für die Photopolymerisation wurden TMPTA als Vernetzer und Lucirin TPO als Initiator zugesetzt. Es bleiben jedoch nicht alle Mikroemulsionen aus dem MMA/CTAB/BDMA/Wasser-System transparent während der Polymerisation. Die zusätzliche Zugabe von BDMA (20 Gew%) ist notwendig, um die Stabilität während der Polymerisationsreaktion zu gewährleisten. Höhere Konzentrationen von BDMA stören jedoch die Partikelherstellung in der Reaktionsmischung. Niedrigere Lumineszenzintensitäten der resultierenden Dispersionen wurden beobachtet, was darauf hinweist, dass die Kristallisation der YVO₄:Eu-Nanopartikel negativ durch die hohe BDMA-Konzentration beeinflusst wird. Daher wurden die zusätzlichen 20 % BDMA nach abgeschlossener Fällungsreaktion, direkt vor der Polymerisation zugegeben. Die Polymerisation erfolgte durch das Einfüllen der flüssigen Mischung zwischen 2 Glasscheiben und anschließender UV-Bestrahlung. Es wurde ein festes, transparentes Polymer erhalten.

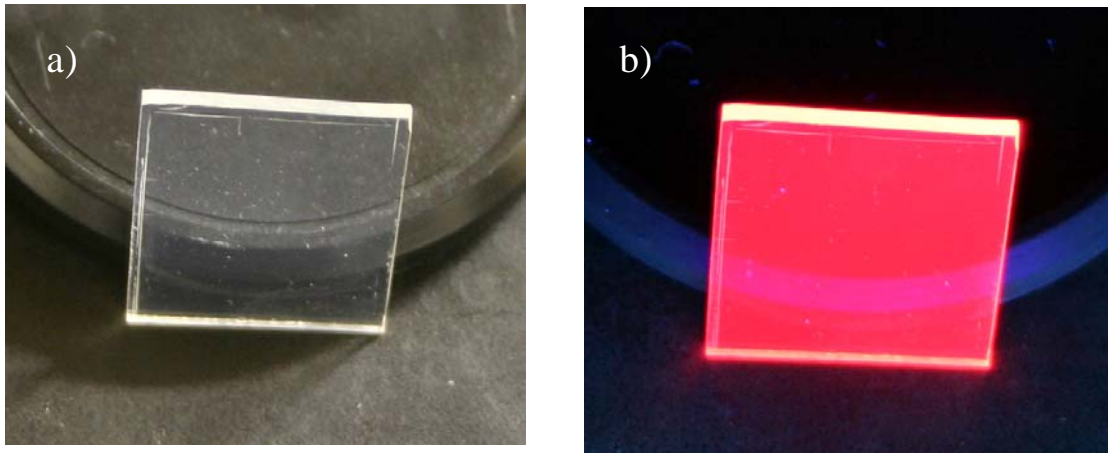


Abbildung 65: Foto des $\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{PMMA}$ -Nanokomposites a) bei Tageslicht, b) unter UV-Anregung ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Das UV-VIS-Spektrum des Kompositmaterials ist in Abbildung 66 aufgetragen und zeigt die hohe Transparenz ($> 90 \%$) im sichtbaren Wellenlängenbereich (400-800 nm). Im Vergleich zum reinen PMMA sind keine Verluste, die auf Lichtstreuung zurückzuführen wären, zu erkennen. Die Trübung der Kompositprobe (YV_ME/P-1) hat einen Wert von 1,2 % und ist vergleichbar zum reinen Polymer (PMMA, Trübung = 1,4 %) (Tabelle 14).

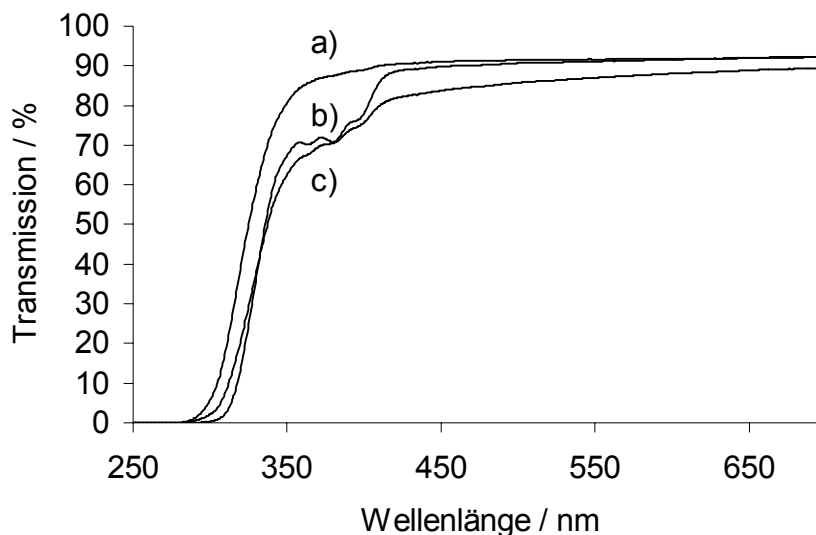


Abbildung 66: Transmissionsspektren von reinem PMMA (a) und den Proben YV_ME/P-1 (b) und YV_ME/P-2 (c)

Bei UV-Bestrahlung ist eine rote Photolumineszenz zu erkennen (Abbildung 65). Das entsprechende Emissionsspektrum zeigt die Banden der bekannten f-f Übergänge

des Eu^{3+} -Ions im YVO_4 -Wirtsgitter. Wenn $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ in der Ausgangslösung verwendet werden (YV_ME/P-2) ist die Emissionsintensität viel schwächer und die Trübung ist höher (5.4 %) als in der Probe, die mit YCl_3 and EuCl_3 hergestellt wurden (Abbildung 67). In Röntgendiffraktogrammen der Partikel, die mit der Mikroemulsionsmethode aus den Nitraten und aus den Chloriden von Y und Eu hergestellt wurden, konnte aber kein signifikanter struktureller Unterschied gefunden werden (Abbildung 63). Der theoretische Gehalt an YVO_4 :Eu im Nanokomposit ist 0.05 wt %, wenn ein 100 %iger Umsatz der Ausgangssalze angenommen wird.

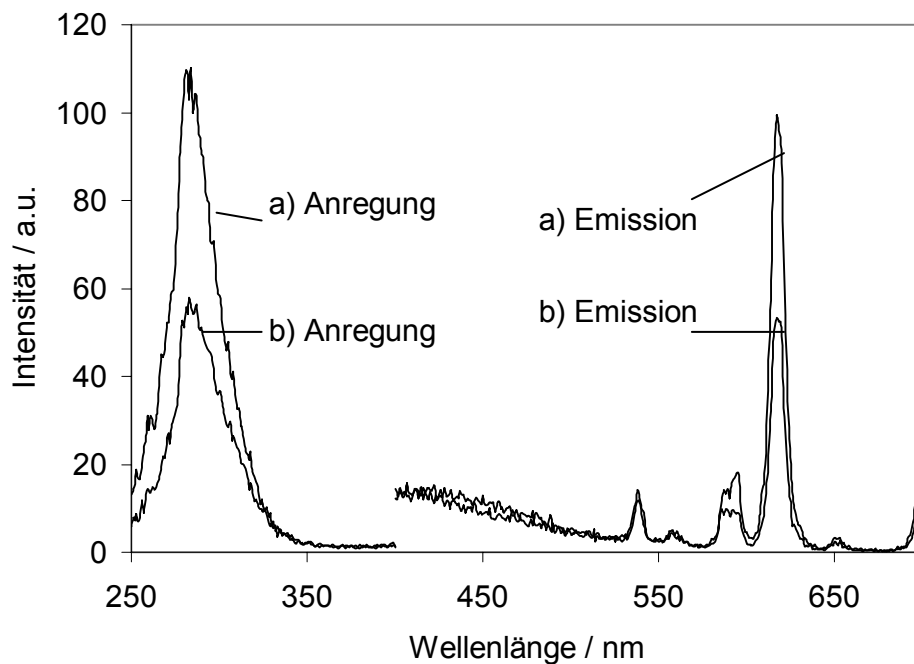


Abbildung 67: Fluoreszenzspektren der Proben YV_ME/P-1(a) und YV_ME/P-2 (b).

Tabelle 14: Optische Eigenschaften der YVO_4 :Eu/PMMA-Nanokomposite ($d_{\text{Polymer}} = 1,2 \text{ mm}$)

Probe	Y, Eu – Quelle	YVO_4 :Eu Anteil* / Gew%	T (600nm) / %	Trübung / %
PMMA	-	-	91.8	1.4
YV_ME/P-1	Chloride	0.05	91.6	1.2
YV_ME/P-2	Nitrate	0.05	88.1	5.4

* theoretisch ermittelter Wert unter Annahme von 100 % Umsatz der Edukte

4.3.4 YVO₄:Eu-Nanopartikel - Phasentransfer

Wasser-dispergierbare YVO₄:Eu-Nanopartikel wurden nach einer Methode von Huignard et al. präpariert ^[155]. Natriumcitrat diente dabei als Stabilisator und Oberflächenligand. Mit dieser Methode wurden rot lumineszierende Nanopartikel als wässrige Dispersion mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 15 nm erhalten. In einem zweiten Schritt erfolgte die Hydrophobisierung der Nanopartikel durch einen Phasentransfer analog zum Transfer von ZnS:Cu (Kapitel 4.2.3). Dieser Schritt ist entscheidend für die Herstellung von Nanokompositmaterialien, da es sich bei den verwendeten Monomeren um unpolare Flüssigkeiten handelt, in die sich hydrophobe Partikel homogen dispergieren lassen. Für den Phasentransfer wurde Octylamin zu der wässrigen Dispersion gegeben, wodurch zunächst eine Ausflockung der Partikel zu beobachten war. Zusätzlich wurde Pentan zu der Mischung gegeben. Durch Erwärmen auf 60°C kommt es zur Phasentrennung zweier klarer Flüssigkeiten. Während die obere organische Phase eine intensive, rote Fluoreszenz bei Anregung mit 366 nm UV-Licht zeigt, konnte in der unteren wässrigen Phase keine Emission mehr detektiert werden (Abbildung 68).

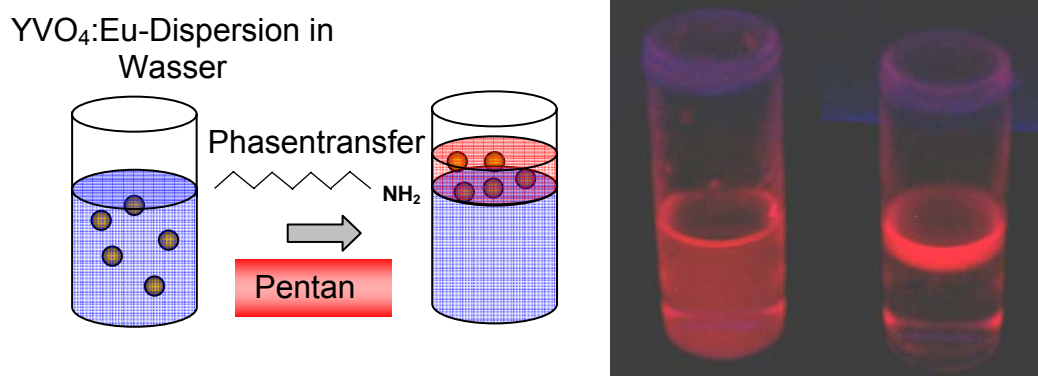


Abbildung 68: Phasentransfer der YVO₄:Eu-Nanopartikel. Schematische Darstellung und Fotos der Dispersion vor und nach dem Transfer (Fluoreszenz durch UV-Bestrahlung ($\lambda = 366$ nm))

Dieses Ergebnis weist auf einen sehr effizienten Phasentransfer der Nanopartikel in die unpolare Phase hin. Die Wechselwirkung des Amins mit den Partikeln kann auf elektrostatische Kräfte zurückgeführt werden. Das Zetapotential der citratstabilisierten YVO₄:Eu-Nanopartikel in Wasser ist -15 mV. Diese negative Oberflächenladung wird durch die Zugabe des wasserlöslichen Methylamins auf -10

mV erhöht, was durch die Adsorption von Ammoniumionen an der Partikeloberfläche, bzw. durch die elektrostatische Wechselwirkung mit Citrationen auf der Partikeloberfläche erklärt werden kann. Wenn ein wasserunlösliches Amin verwendet wird, findet eine vergleichbare Wechselwirkung statt, die in diesem Fall einen Phasentransfer in eine unpolare flüssige Phase bewirkt. Eine vergleichbare Wechselwirkung wurde für den Phasentransfer von oberflächenmodifizierten Goldnanopartikeln mit Alkylaminen gefunden^[60].

Durch die Isolierung und Trocknung der $YVO_4:Eu$ -Nanopartikel erhält man ein weißes Pulver ($YVO_4:Eu/OA$). Thermogravimetrische Untersuchungen bis 600°C an Luft ergaben einen Feststoffrückstand von 31 Gew%. Der Gewichtsverlust von 69 % deutet einen hohen Anteil der organischen Oberflächenmodifikatoren (Citrat und Octylamin) an. Pulverdiffraktogramme des Pulvers zeigen die erwarteten breiten Reflexe der Zirkon Struktur der $YVO_4:Eu$ -Nanopartikel (Abbildung 69). Es können keine weiteren Reflexe gefunden werden, so dass die Existenz signifikanter Mengen weiterer kristalliner Nebenprodukte ausgeschlossen werden kann. Die Kristallitgrößen, die durch die Auswertung der Röntgenreflexe nach der Scherrer Methode bestimmt wurden, waren 5 nm im Durchmesser.

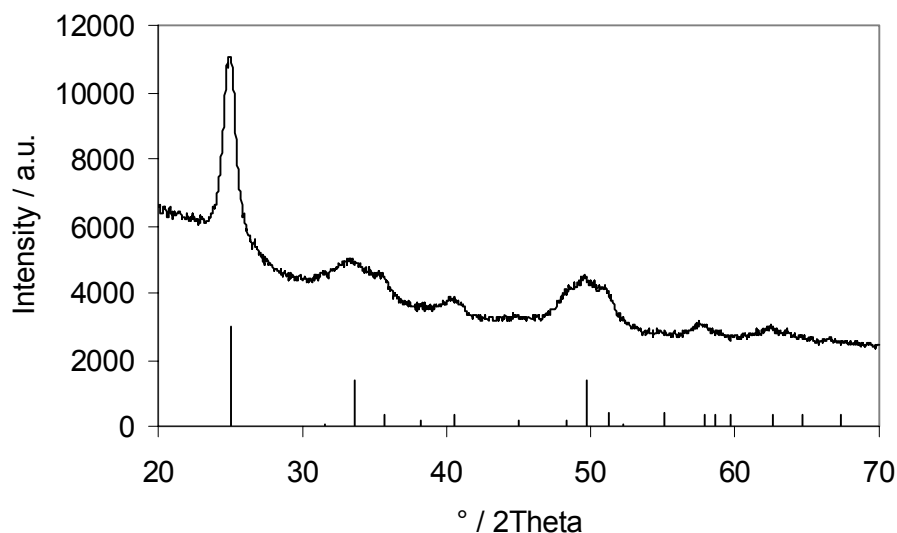


Abbildung 69: Röntgendiffraktogramm der $YVO_4:Eu$ -Nanopartikel, hergestellt nach der Phasentransfermethode im Vergleich zum Beugungsmuster von YVO_4 (Wakefieldite), PDF No. 17-341

Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop einer Probe des redispergierten Pulvers in Pentan zeigen isolierte Nanopartikel mit einer recht breiten

Größenverteilung. Partikel mit Größen zwischen 3 und 18 nm können bestimmt werden. In Abbildung 70 ist eine Übersichtsaufnahme der Teilchen und eine Hochauflösung eines einzelnen Nanokristalls gezeigt. Die Partikel sind vollständig kristallin und Netzebenenabstände können der Zikronstruktur zugeordnet werden.

Mit der Elementaranalyse des oberflächenmodifizierten Pulvers konnte ein Dotierungsgrad von 13,3 mol% Eu, bezogen auf Y, ermittelt werden.

Die beschriebene Methode ergibt also kristalline, isolierte und oberflächenmodifizierte $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikel.

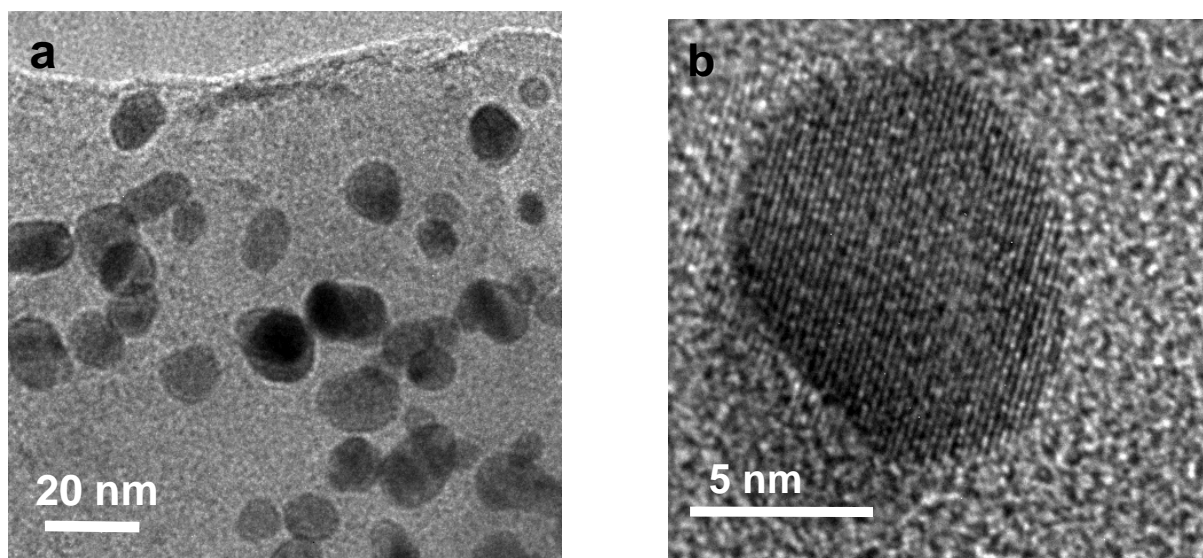


Abbildung 70: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikel nach dem Phasentransfer mit Octylamin

4.3.5 $\text{YVO}_4\text{:Eu/PLA}$ -Nanokomposite

Das nanokristalline, oberflächenmodifizierte $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Pulver wurde in Pentan redispergiert. Die Zugabe von Laurylacrylat und das anschließende Verdampfen des Pentans führte zu hochkonzentrierten Dispersionen der Nanopartikel in dem unpolaren Monomer. Transparente Dispersionen mit Konzentrationen bis zu 20 Gew% des Pulvers (7 % $\text{YVO}_4\text{:Eu}$) konnten erreicht werden. In Abbildung 71 sind die Größenverteilungen der Partikel in Laurylacrylat, bestimmt mit DLS, im Vergleich zu der wässrigen Ausgangsdispersion gezeigt. Die redispergierten Partikel zeigen den gleichen hydrodynamischen Durchmesser von 15 nm und eine ähnliche Größenverteilung, so dass irreversible Aggregation in den Schritten des Phasentransfers, der Partikelisolation, der Trocknung und der Redispergierung der Partikel ausgeschlossen werden kann.

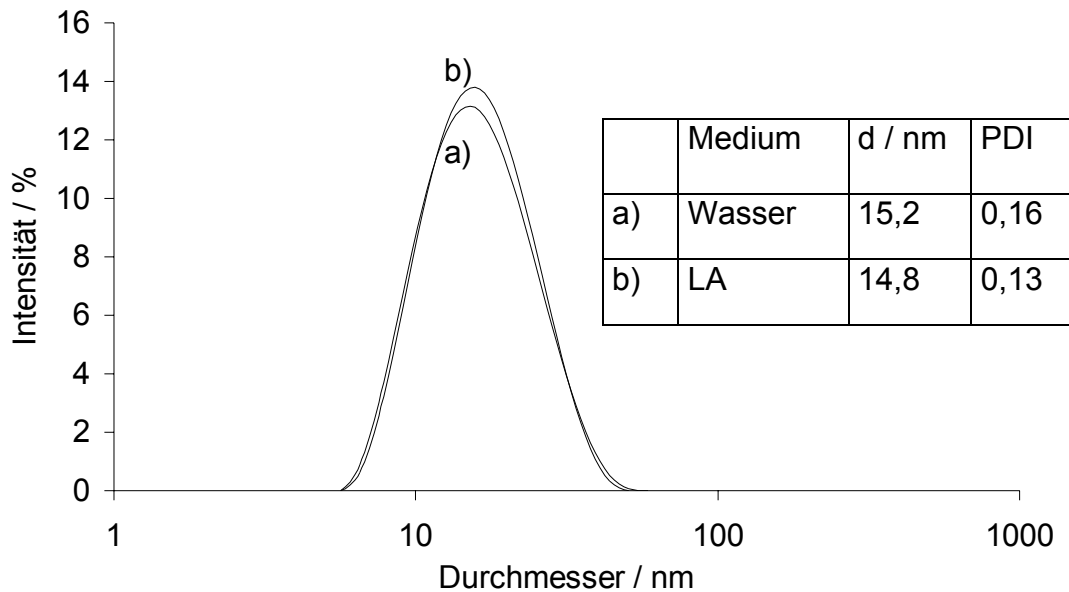


Abbildung 71: Größenverteilung (DLS) der $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikel in Wasser (a) und in Laurylacrylat b) nach dem Phasentransfer. Durchmesser und PDI wurden durch die Kumulantenanalyse bestimmt.

Die breite Größenverteilung erklärt die Unterschiede in den ermittelten Durchschnittsdurchmessern, bestimmt durch XRD und DLS. Durch die Intensitätsgewichtung der DLS tragen die größeren Teilchen stärker zum ermittelten Wert bei, so dass Größenverteilung und durchschnittlicher Partikeldurchmesser zu größeren Werten verschoben ist, im Vergleich zu den XRD und TEM Ergebnissen.

Der Vernetzer TMPTA und der Photoinitiator Lucirn TPO wurden den Partikeldispersionen in Laurylacrylat hinzugefügt. Die resultierenden Mischungen wurden zwischen 2 Glasplatten durch UV-Bestrahlung polymerisiert.

Die Photopolymerisation führt zur Bildung fester Polymerplatten von 1,2 mm Dicke. Die Transmissionsspektren der verschiedenen konzentrierten Kompositproben (Abbildung 72) zeigen, dass, obwohl alle Ausgangsdispersionen eine hohe Transparenz aufweisen, die Polymerisation zu Transmissionsverlusten führt, wenn der Pulveranteil größer als 10 % ist. Die Transmissionsverluste sind auf Lichtstreuung an Partikelaggregaten zurückzuführen, wie durch die hohen Trübungswerte bestätigt wird (Tabelle 15, Probe YV_PT/P-3 = 20, YV_PT/P-4 = 81). Die Proben, die 1 %, bzw. 5% des Pulvers enthalten, weisen hingegen eine sehr hohe Transparenz auf.

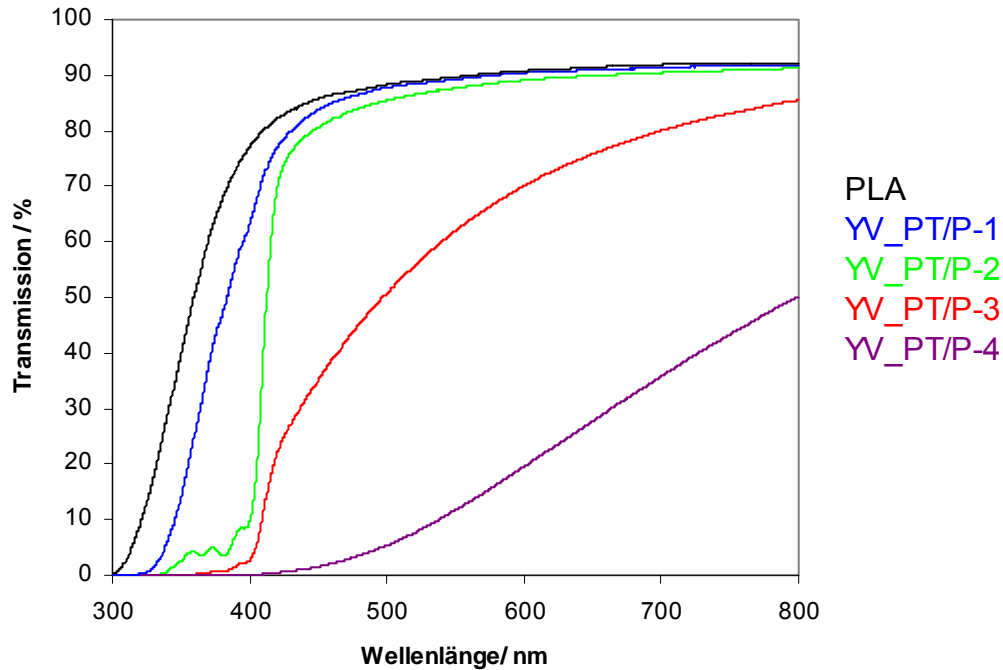


Abbildung 72: Transmissionsspektren der $\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{PLA}$ -Nanokomposite

Tabelle 15: Feststoffanteile* und optische Eigenschaften der $\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{PLA}$ -Nanokomposite ($d_{\text{Polymer}} = 0,7 \text{ mm}$)

Probe	Massenanteile ($\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{OA}$)/ Gew. %	T (600nm) / %	Trübung / %
PLA	0	90.8	1.0
YV_PT/P-1	1	90.5	0.7
YV_PT/P-2	5	89.1	1.4
YV_PT/P-3	10	70.1	19.9
YV_PT/P-4	20	19.5	80.8

* Masseanteil des eingesetzten Pulvers $\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{OA}$ (enthält 31 Gew% $\text{YVO}_4:\text{Eu}$)

Die klaren Polymerplättchen zeigen intensive Photolumineszenz. Von Fluoreszenzspektren der Kompositproben können die Emissionsbanden auf f-f Übergänge des Europiums (III) und die breite Anregungsbande auf die Absorption des Vanadat-Wirtsgitters zurückgeführt werden.

Mit der Mikroemulsionsmethode (Kap.4.3.2) wurde ein starker Einfluss der eingesetzten Yttrium- und Europiumsalze auf die optischen Eigenschaften festgestellt. Durch den Einsatz von YCl_3 und EuCl_3 wurden höhere Lumineszenzintensitäten der resultierenden Materialien im Vergleich zu den Nitraten gemessen. Dieser Vergleich kann in dieser Synthesemethode nicht gemacht werden, da durch die Verwendung der Chloride keine klare Ausgangsdispersion in Wasser erhalten werden konnte.

Eine interessante Eigenschaft der $\text{YVO}_4\text{:Eu/PLA}$ -Nanokomposite ist die Abnahme der Lumineszenzintensität nach intensiver UV-Bestrahlung (200 W/cm, 20 min).

Für die Probe YV_PT/P-3 nimmt die Emissionsintensität bei 617 nm auf 23 %, für die Probe YV_ME/P-1 auf 8 % ihres Ausgangswertes ab. Durch die Verwendung einer Maske können Teile des Polymers bedeckt werden, so dass unbedeckte Bereiche durch die UV-Behandlung ihre Lumineszenzintensität verlieren, die bedeckten Bereiche aber nicht. So können Muster der Lumineszenz erzeugt werden (Abbildung 74), während das Erscheinungsbild an Tageslicht unverändert bleibt.

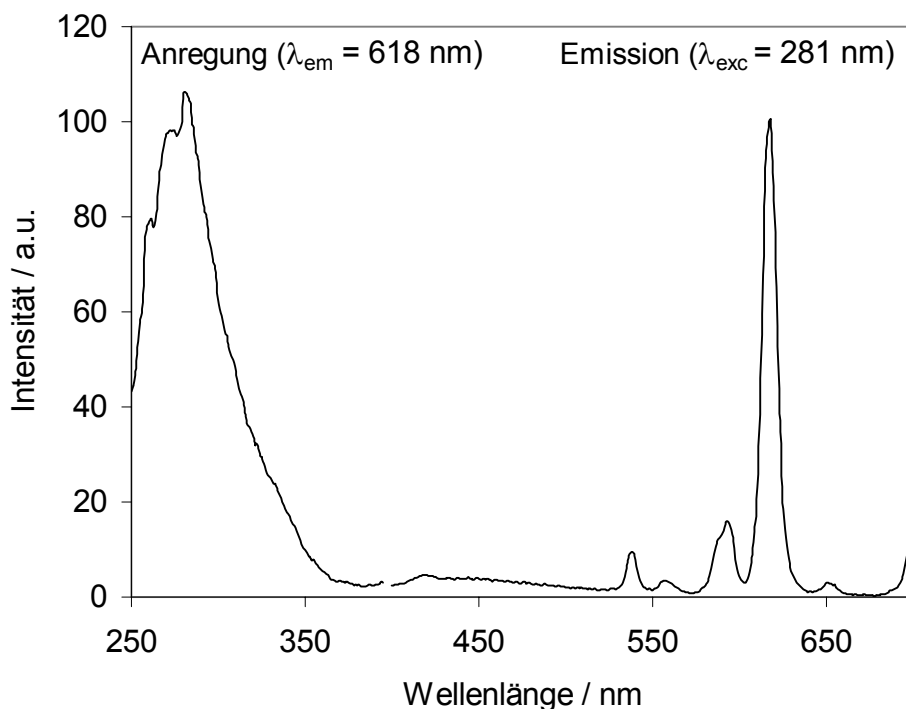


Abbildung 73: Fluoreszenzspektrum der Nanokompositprobe YV_PT/P-2.

Dieser Prozess ist jedoch reversibel. Nach 24 h hat die Probe YV_PT/P-3 wieder 41 % und die Probe YV_ME/P-1 23 % ihrer Ausgangslumineszenzintensität

wiedererlangt. Unter Argon findet dieser Erholungsprozess nicht, bzw. wesentlich langsamer statt, was darauf hinweist, dass Sauerstoff eine Rolle in dem reversiblen Prozess spielt. Die Abnahme der Lumineszenzintensität wurde nicht nur in Kompositen, sondern auch in dünnen Filmen der Partikel, abgeschieden aus Dispersionen, beobachtet. Werden die Partikel nach der Bestrahlung in einem Lösungsmittel redispergiert, erlangen sie direkt die intensive Photolumineszenz zurück.

Eine beständige Strukturierung der Lumineszenzeigenschaften wäre interessant für die optische Datenspeicherung, jedoch sind weitere Untersuchungen für ein tieferes Verständnis für die zugrunde liegenden Mechanismen notwendig.

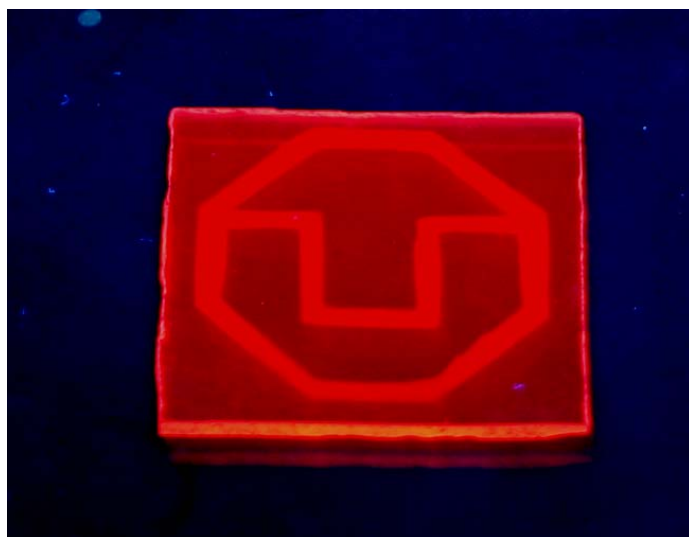


Abbildung 74: Foto der Probe YV_PT/P-2 nach der Bestrahlung durch eine Maske. Die Lumineszenz wurde mit UV-Licht angeregt ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

4.3.5 Schlussfolgerung YVO₄:Eu/Polymer-Nanokomposite

YVO₄:Eu-Nanopartikel wurden nach 2 verschiedenen Methoden in Polymere eingebracht. Die Verwendung von inversen Mikroemulsionen ermöglicht die in-situ-Generierung von Partikeldispersionen in Monomeren. Inverse Mizellen in flüssigen Monomeren sind dafür notwendig. Für das Monomer MMA wurden verschiedene nichtionische und ionische Tenside auf ihre Eignung getestet und Phasengrenzen in ternären Phasendiagrammen aufgezeigt.

Eine Mikroemulsion in MMA unter der Verwendung von CTAB als Tensid und BDMA als Cotensid wurde verwendet, um YVO₄:Eu-Nanopartikel durch eine

Fällungsreaktion in den inversen Mizellen herzustellen. Die Teilchen sind 5,8 nm groß, zeigen eine rote Photolumineszenz und liegen als transparente Dispersion in MMA vor. Die Photopolymerisation dieser Dispersion führt zu festen, transparenten Nanokompositmaterialien.

Eine wässrige Dispersion von $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikeln war die Ausgangslösung für die zweite Methode zur Herstellung von Nanokompositen. Durch einen Phasentransfer mit Octylamin gelang die Hydrophobisierung der Nanopartikel. Die Teilchen konnten vollständig und ohne Aggregatbildung in Laurylacrylat redispergiert werden. Auch diese Dispersion ist photopolymerisierbar und führt bis zu einem Füllgrad von 5 Gew% des Pulvers zu transparenten Polymeren.

Beide Methoden resultieren in Nanokompositmaterialien mit interessanten optischen Eigenschaften. Die hohe Transparenz von über 90 % und ein Trübungswert von 0.5-2 % zeigen, dass die Lichtstreuung an Partikeln sehr gering ist. Als Funktion wurde die rote Photolumineszenz der Teilchen auf das Polymer übertragen. Darüber hinaus konnte die Lumineszenz mit einfachen Photomasken und einer intensiven UV-Bestrahlung strukturiert werden.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Nanopartikel/Polymer-Kompositmaterialien und Methoden zur ihrer Herstellung entwickelt. Durch die Verwendung lumineszierender, anorganischer Nanopartikel und transparenter Polymere konnte für verschiedene Systeme die Lumineszenz als Funktion auf die Nanokomposite übertragen werden.

Zunächst wurden in allen Fällen stabile Partikeldispersionen in Monomeren oder Polymerlösungen erzeugt, die in einem zweiten Schritt durch in-situ-Polymerisation oder Filmgießen in Komposite verarbeitet wurden. So konnten orange-lumineszierende ZnS:Mn-Nanopartikel durch eine Cofällungsreaktion dargestellt und in eine stabile Dispersion in Acrylsäure überführt werden. Diese Dispersion konnte mit dem Tintenstrahldrucker als transparente Schicht gedruckt und durch Strahlungshärtung polymerisiert werden. Durch die Beimengung von MMA gelang erstmals die Herstellung transparenter ZnS:Mn-Nanokomposite durch die thermische Copolymerisation in Masse ^[165, 166]. Eine weitere Modifizierung mit Oleylamin ermöglichte die Stabilisierung der Partikel in Laurylacrylat und die Herstellung von ZnS:Mn/PLA-Nanokompositen durch Photopolymerisation der Dispersion. ZnS:Mn/PMMA-Nanokomposite und die isolierten Partikel weisen eine Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 30 % auf. Dieser Wert übertrifft bisher publizierte Werte für ZnS:Mn-Nanopartikel deutlich.

Blau-grün lumineszierende, kupferdotierte ZnS-Nanopartikel wurden in Wasser synthetisiert und durch einen Phasentransfer mit Octylamin hydrophob modifiziert. Mit den modifizierten ZnS:Cu-Nanopartikeln wurden PLA-Nanokomposite durch Redispergierung und in-situ-Polymerisation hergestellt. Des Weiteren konnten ZnS/PMMA-Filme durch ein Gießverfahren mit den hydrophobisierten ZnS:Mn- und ZnS:Cu-Partikeln hergestellt werden.

Zinkoxid-Nanopartikel wurden in Ethanol synthetisiert. Die Partikel konnten als stabile Dispersion in BDMA überführt werden. Die Methode erlaubt die Kontrolle über Partikelgrößen im Bereich von 6-10 nm (DLS) und über die Partikelkonzentration bis zu 10 Gew%. Wachstumsprozesse, die für ZnO in Ethanol nur schwer zu kontrollieren sind, sind in BDMA vollständig eingestellt ^[167]. Alternativ konnten die Zinkoxid-Nanopartikel durch die Zugabe von Oleylamin aus der ethanolischen Dispersion isoliert und gleichzeitig modifiziert werden. Die hydrophobisierten Partikel

sind redispergierbar in unpolaren Monomeren ^[168]. Mit dieser Methode wurden ZnO-Dispersionen in Laurylacrylat hergestellt. Dispersionen in BDMA und LA konnten photopolymerisiert werden. Die stabilen ZnO-Dispersionen in Acrylatmonomeren mit Konzentrationen bis 10 Gew% und daraus herstellbare, transparente Polymernanokomposite durch UV-Härtung sind als Neuheit zu bewerten.

Zur Herstellung von YVO₄:Eu/Polymer-Nanokompositen wurde eine Methode für die in-situ-Generierung der Nanopartikel in Methylmethacrylat entwickelt ^[39, 169, 170]. Dazu wurden neuartige, inverse Mikroemulsionen mit MMA als Ölphase erzeugt. In den Mizellen entstanden durch eine Fällungsreaktion rot-emittierende YVO₄:Eu-Nanopartikel. Die resultierende Partikeldispersion in MMA wurde polymerisiert und so in Nanokomposite umgewandelt. Eine alternative Herstellungsmethode basiert auf der Synthese von citratstabilisierten YVO₄:Eu-Nanopartikeln in Wasser und anschließendem Phasentransfer mit Octylamin. Man erhält ein hydrophobes Pulver, das in Laurylacrylat zu einer stabilen Mischung redispergiert werden kann. Die resultierenden Dispersionen sind photopolymerisierbar ^[169]. YVO₄:Eu enthaltende Polymernanokomposite wurden bisher nicht beschrieben. Der Phasentransfer mit Alkylaminen wurde bereits für Gold-Nanopartikel demonstriert. Die Anwendung auf ZnS:Cu- und YVO₄:Eu-Nanopartikel ist als Weiterentwicklung zu betrachten.

Zur Partikelgrößenbestimmung an den Monomerdispersionen und Pulvern wurden dynamische Lichtstreuung, Kleinwinkelröntgenstreuung, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie eingesetzt.

Alle genannten Nanokompositmaterialien konnten mit hoher Transparenz und geringer Trübung hergestellt werden, wie mit Transmissionsmessungen und Trübungsmessungen gezeigt wurde. Mit Transmissionselektronenmikroskopie an Ultramikrotomdünnenschnitten konnte für ZnS/PMMA- und ZnO/PBDMA-Nanokomposite eine homogene Partikelverteilung im Polymer nachgewiesen werden. Durch die Variation des Partikelanteils wurden für die verschiedenen Systeme Konzentrationsgrenzen im Bereich von 3-10 Gew% zur Herstellung transparenter Komposite ermittelt. Die Nanokomposite weisen eine intensive Photolumineszenz auf. Blau- (ZnS:Cu), grün- (ZnO), orange- (ZnS:Mn) und rot- (YVO₄:Eu) emittierende Nanokomposite wurden erhalten (Abbildung 75).

Mit Fluoreszenzspektroskopie wurden die charakteristischen Anregungs- und Emissionsspektren der Kompositproben aufgenommen.

Neben der Lumineszenz können die intensive UV-Absorption des ZnO, bzw. der hohe Brechungsindex des ZnS in Nanokompositen nutzbar gemacht werden. Die entwickelten Methoden beruhen auf einfachen, aufskalierbaren Prozessen und die verwendeten Edukte sind kommerziell erhältlich und ungiftig. Die entwickelten stabilen, druckbaren und strahlungshärtbaren Nanopartikeldispersionen in Acrylat- und Methacrylatmonomeren sind daher auch für industrielle Anwendungen geeignet.

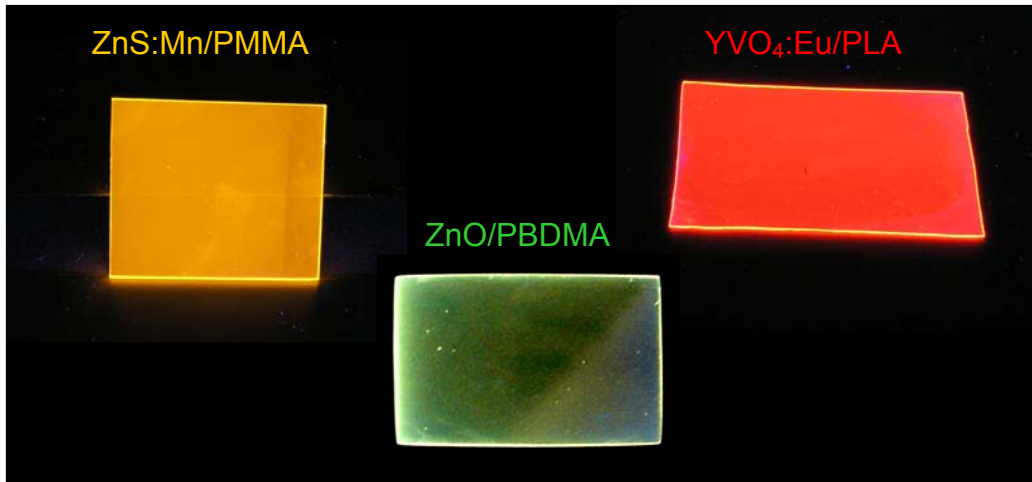


Abbildung 75: Ausgewählte Nanokomposite unter UV-Anregung

6. Ausblick

Weiterentwicklungen der vorgestellten Arbeiten wären vor allem in Richtung von Anwendungen der Nanokompositmaterialien interessant. So sind beispielsweise die ZnS:Mn- und ZnS:Cu/PMMA-Dünnschichten vielversprechend für die Herstellung von elektrolumineszierenden Bauteilen. Dafür müssten die staubfreie Präparation und die Bedampfung der Schichten mit Metallelektroden optimiert werden.

Die ZnO-Dispersionen in Acrylatmonomeren könnten mit kommerziellen Lackformulierungen für die Herstellung UV-undurchlässiger Beschichtungen kombiniert werden. Für YVO₄:Eu-Nanokomposite ist vor allem die Fluoreszenzauslöschung bei der UV-Bestrahlung von Interesse. Dabei müssten nähere Untersuchungen zum zugrunde liegenden Mechanismus erfolgen.

Auch zur Optimierung der Herstellungsmethoden der vorgestellten Nanopartikel und Nanokomposite könnten weiterführende Arbeiten erfolgen. Hinweise auf anisotropes Wachstum der ZnO-Nanopartikel in ethanolischer Lösung bei Zusatz von Aminen könnten durch TEM und SAXS-Untersuchungen bestätigt werden. Dadurch wäre neben der Größe und Konzentration auch die Form der Teilchen steuerbar.

Ein wichtiges Ziel bei der Optimierung der Komposite wäre die Erhöhung der Partikelkonzentration über 10 Gew% ohne Transparenzverlust für die verschiedenen Kompositsysteme. Um das zu erreichen, müsste die Oberflächenchemie der Teilchen weiterentwickelt werden. Die Synthese von Stabilisatormolekülen, die speziell für die Anpassung von anorganischen Oberflächen an Polymermatrizes geeignet sind, wäre dabei ein wichtiger Schritt.

7. Literatur

- [1] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1102-1105.
- [2] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, *370*, 354-7.
- [3] J. Fröhlich, R. Thomann, O. Gryshchuk, J. Karger-Kocsis, R. Mülhaupt, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3088-3096.
- [4] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang, W. Li, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 1919-1925.
- [5] J. M. Garces, D. J. Moll, J. Bicerano, R. Fibiger, D. G. McLeod, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1835-1839.
- [6] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11-29.
- [7] P. Walter, D. Mader, P. Reichert, R. Mülhaupt, *J. Macromol. Sci.* **1999**, *A36*, 1613-1639.
- [8] Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Clay Minerals* **1988**, *23*, 27-34.
- [9] J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 31-49.
- [10] G. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 2211-2220.
- [11] M. A. Osman, J. E. P. Rupp, U. W. Suter, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1298-1304.
- [12] J. M. Yeh, S. J. Liou, C. Y. Lin, C. Y. Cheng, Y. W. Chang, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 154-161.
- [13] K. Asuka, B. Liu, M. Terano, K.-h. Nitta, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 910-913.
- [14] D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, E. Pavlidou, N. Vouroutzis, P. Palatzoglou, G. P. Karayannidis, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 2684-2696.
- [15] P. Hajji, L. David, J. F. Gerard, J. P. Pascault, G. Vigier, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 3172-3187.
- [16] H. K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R. P. Winkler, *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* **1998**, *13*, 397-404.
- [17] S. X. Zhou, L. M. Wu, M. N. Xiong, Q. Y. He, G. D. Chen, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2004**, *25*, 417-433.
- [18] R. J. Nussbaumer, W. Caseri, T. Tervoort, P. Smith, *J. Nanopart. Res.* **2002**, *4*, 319-323.
- [19] C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 101-107.

- [20] B. J. Ash, D. F. Rogers, C. J. Wiegand, L. S. Schadler, R. W. Siegel, B. C. Benicewicz, T. Apple, *Polym. Composites* **2002**, *23*, 1014-1025.
- [21] A. Pawlak, J. Morawiec, E. Piorkowska, A. Galeski, *Diffus. Defect Data, Pt. B* **2003**, *94*, 335-338.
- [22] C.-C. Yang, *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *131*, 256-262.
- [23] H. Wang, P. Xu, W. Zhong, L. Shen, Q. Du, *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, *87*, 319-327.
- [24] C. Lü, Y. Cheng, Y. Liu, F. Liu, B. Yang, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1188-1192.
- [25] Y. Yang, J. Huang, S. Liu, J. Shen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 131-133.
- [26] M. Abdullah, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, F. G. Shi, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1957-1961.
- [27] Y.-Q. Li, S.-Y. Fu, Y.-W. Mai, *Polymer* **2006**, *47*, 2127-2132.
- [28] F. M. Pavel, R. A. Mackay, *Langmuir* **2000**, *16*, 8568-8574.
- [29] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmüller, H. Weller, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 803-806.
- [30] T. Kyprianidou-Leodidou, W. Caseri, U. W. Suter, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8992-7.
- [31] C. Lü, C. Guan, Y. Liu, Y. Cheng, B. Yang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2448-2454.
- [32] I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, G. Kikelbick, L. M. Liz-Marzan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 453-458.
- [33] G. Suyal, M. Mennig, H. Schmidt, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 1645-1651.
- [34] W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 705-722.
- [35] L. L. Beecroft, C. K. Ober, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1302-1317.
- [36] R. Haggemueller, F. Du, J. E. Fischer, K. I. Winey, *Polymer* **2006**, *47*, 2381-2388.
- [37] J. N. Coleman, U. Khan, Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 689-706.
- [38] J. Gass, P. Poddar, J. Almand, S. Srinath, H. Srikanth, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 71-75.
- [39] R. Palkovits, H. Althues, A. Ruplecker, B. Tesche, A. Dreier, U. Holle, G. Fink, C. H. Cheng, D. F. Shantz, S. Kaskel, *Langmuir* **2005**, *21*, 6048-6053.
- [40] K. Han, M. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 1588-1593.
- [41] D. Ma, Y. A. Akpalu, Y. Li, R. W. Siegel, L. S. Schadler, *J. Polym. Sci. B* **2005**, *43*, 488-497.

- [42] R. J. Nussbaumer, W. R. Caseri, P. Smith, T. Tervoort, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 44-49.
- [43] B. J. Ash, L. S. Schadler, R. W. Siegel, *Mater. Lett.* **2002**, 55, 83-87.
- [44] J. I. Hong, L. S. Schadler, R. W. Siegel, E. Martensson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1956-1958.
- [45] V. Khrenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 95-101.
- [46] S. C. Liufu, H. N. Xiao, Y. P. Li, *Polym. Degrad. Stabil.* **2005**, 87, 103-110.
- [47] D. W. Chae, B. C. Kim, *Polym. Adv. Techn.* **2006**, 16, 846-850.
- [48] J. Huang, Y. Yang, S. Xue, B. Yang, S. Liu, J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2335-2337.
- [49] W. Que, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan, C. H. Kam, B. Liu, L. M. Gan, C. H. Chew, G. Q. Xu, S. J. Chua, S. J. Xu, F. V. C. Mendis, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2727-2729.
- [50] K. Sooklal, L. H. Hanus, H. J. Ploehn, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1083-1087.
- [51] L. Zimmermann, M. Weibel, W. Caseri, U. W. Suter, *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 1742-8.
- [52] M. Weibel, W. Caseri, U. W. Suter, H. Kiess, E. Wehrli, *Polym. Adv. Technol.* **1991**, 2, 75-80.
- [53] K. R. Choudhury, Y. Sahoo, P. N. Prasad, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2877-2881.
- [54] L. Zimmermann, M. Weibel, W. Caseri, U. W. Suter, P. Walther, *Polym. Adv. Technol.* **1993**, 4, 1-7.
- [55] J. Lu, K.-S. Moon, J. Xu, C. P. Wong, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1543-1548.
- [56] P. Vandervorst, C. H. Lei, Y. Lin, O. Dupont, A. B. Dalton, Y. P. Sun, J. L. Keddie, *Prog. Org. Coat.* **2006**, 57, 91-97.
- [57] Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 223-227.
- [58] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmueller, H. Weller, *Nano Lett.* **2002**, 2, 803-806.
- [59] I. Gorelikov, E. Kumacheva, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4122-4127.
- [60] K. S. Mayya, F. Caruso, *Langmuir* **2003**, 19, 6987-6993.
- [61] C.-H. Hung, W.-T. Whang, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 267-274.
- [62] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, U. Banin, *Science* **2002**, 295, 1506-1508.

- [63] M. Avella, M. E. Errico, E. Martuscelli, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 213-217.
- [64] E. Bourgeat-Lami, *J. Nanosci. Nanotech.* **2002**, *2*, 1-24.
- [65] Y. Haga, T. Watanabe, R. Yosomiya, *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, *189*, 23-34.
- [66] D. M. de Jesus, M. Spiro, *Langmuir* **2000**, *16*, 4896-4900.
- [67] V. Uskokovic, M. Drofenik, *Surf. Rev. Lett.* **2005**, *12*, 239-277.
- [68] H. Althues, S. Kaskel, *Langmuir* **2002**, *18*, 7428-7435.
- [69] L. M. Gan, B. Liu, C. H. Chew, S. J. Xu, S. J. Chua, G. L. Loy, G. Q. Xu, *Langmuir* **1997**, *13*, 6427-6431.
- [70] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, *Coll. Surf.* **1982**, *5*, 209-225.
- [71] M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, R. Schomäcker, *Colloids Surf., A* **2000**, *163*, 3-15.
- [72] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2197-2204.
- [73] A. J. Zarur, H. H. Hwu, J. Y. Ying, *Langmuir* **2000**, *16*, 3042-3049.
- [74] A. J. Zarur, J. Y. Ying, *Nature* **2000**, *403*, 65-67.
- [75] J. A. Lopez Perez, M. A. Lopez Quintela, J. Mira, J. Rivas, S. W. Charles, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8045-8047.
- [76] P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino, B. Chu, *Langmuir* **1999**, *15*, 1945-1951.
- [77] Y. Yang, S. H. Xue, S. Y. Liu, J. M. Huang, J. C. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 377-379.
- [78] Y. Yang, J. M. Huang, S. Y. Liu, J. C. Shen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 131-133.
- [79] G. Kickelbick, *Progr. Polym. Sci.* **2002**, *28*, 83-114.
- [80] A. D. Pomogailo, *Colloid Journal* **2005**, *67*, 658-677.
- [81] D. Y. Godovsky, *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 163-205.
- [82] H. Zhao, R. K. Y. Li, *Polymer* **2006**, *47*, 3207-3217.
- [83] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [84] J. Kruenate, R. Tongpool, T. Panyathanmaporn, P. Kongrat, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1044-1047.
- [85] S. S. Ray, M. Okamoto, *Progr. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539-1641.
- [86] T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris, Jr., W. H. Awad, J. R. Shields, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2072-2078.

- [87] S. Shionoya, W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, London, **1999**.
- [88] A. Amtout, R. Leonelli, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 6842-51.
- [89] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, G. Burri, *Solid State Commun.* **1993**, *87*, 847-50.
- [90] B. Yagoubi, C. A. Hogarth, *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 239-42.
- [91] L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826-33.
- [92] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 683-687.
- [93] A. Ammala, A. J. Hill, P. Meakin, S. J. PAS, T. W. Turney, *J. Nanopart. Res.* **2002**, *4*, 167-174.
- [94] N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, G. Sandoval, C. M. Liauw, J. Verran, J. Stratton, R. B. McIntyre, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 927-946.
- [95] P. A. Christensen, A. Dilks, T. A. Egerton, *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 5689-5700.
- [96] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Allvisatos, *Nature* **1994**, *370*, 354-7.
- [97] N. Tesster, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, U. Banin, *Science* **2002**, *295*, 1506-1508.
- [98] M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, H. Weller, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2297-2302.
- [99] C. Bertoni, D. Gallardo, S. Dunn, N. Gaponik, A. Eychmuller, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 034107/1-034107/3.
- [100] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226-13239.
- [101] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43-55.
- [102] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-15.
- [103] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7177-7185.
- [104] J. L. Coffey, M. A. Johnson, L. Zhang, R. L. Wells, J. F. Janik, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2671-2673.
- [105] D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mangolini, U. Kortshagen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 233116/1-233116/3.
- [106] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566-71.
- [107] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555-60.
- [108] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403-9.
- [109] Y. Nosaka, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5054-8.

- [110] E. M. Wong, P. G. Hoertz, C. J. Liang, B.-M. Shi, G. J. Meyer, P. C. Searson, *Langmuir* **2001**, *17*, 8362-8367.
- [111] C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 868-873.
- [112] K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1448-54.
- [113] M. M. Lezhnina, T. Juestel, H. Kaetker, D. U. Wiechert, U. H. Kynast, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 935-942.
- [114] W. Stouwdam Jan, C. J. M. van Veggel Frank, *Langmuir* **2004**, *20*, 11763-71.
- [115] M. Haase, K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, *J. Alloys Compd.* **2000**, *303-304*, 191-197.
- [116] K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2824-2828.
- [117] K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 573-576.
- [118] Y. Sun, H. Liu, X. Wang, X. Kong, H. Zhang, *Chem. Mater.*, ACS ASAP.
- [119] K. Riwozki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10129-10135.
- [120] A. A. Bol, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10197-10202.
- [121] K. Manzoor, S. R. Vadera, N. Kumar, T. R. N. Kutty, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 718-725.
- [122] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 416-19.
- [123] R. N. Bhargava, *J. Lumin.* **1996**, *70*, 85-94.
- [124] T. Kubo, T. Isobe, M. Senna, *J. Lumin.* **2002**, *99*, 39-45.
- [125] J. F. Suyver, S. F. Wuister, J. J. Kelly, A. Meijerink, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 429-433.
- [126] M. Bredol, H. Althues, *Solid State Phenomena* **2004**, *99-100*, 19-24.
- [127] M. Azad Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2382-2386.
- [128] W. Q. Peng, G. W. Cong, S. C. Qu, Z. G. Wang, *Opt. Mater.* **2006**, *29*, 313-317.
- [129] L. Sun, C. Liu, C. Liao, C. Yan, *Solid State Commun.* **1999**, *111*, 483-488.
- [130] M. Wang, L. Sun, X. Fu, C. Liao, C. Yan, *Solid State Commun.* **2000**, *115*, 493-496.

- [131] W. X. Que, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan, C. H. Kam, B. Liu, L. M. Gan, C. H. Chew, G. Q. Xu, S. J. Chua, S. J. Xu, F. V. C. Mendis, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2727-2729.
- [132] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris, *Nature* **2005**, *436*, 91-94.
- [133] S.-D. Han, I. Singh, D. Singh, Y.-H. Lee, G. Sharma, C.-H. Han, *J. Lumin.* **2005**, *115*, 97-103.
- [134] T. Kezuka, M. Konishi, T. Isobe, M. Senna, *J. Lumin.* **2000**, *87-9*, 418-420.
- [135] M. Konishi, T. Isobe, M. Senna, *J. Lumin.* **2001**, *93*, 1-8.
- [136] T. Igarashi, T. Isobe, M. Senna, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 6444-6445.
- [137] Z. J. Wang, H. M. Zhang, L. G. Zhang, J. S. Yuan, S. G. Yan, C. Y. Wang, *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281*, 178-181.
- [138] C. Lü, Z. Cui, Y. Wang, Z. Li, C. Guan, B. Yang, J. Shen, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2189-2195.
- [139] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2000**, *90*, 123-128.
- [140] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 454-456.
- [141] D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789-3798.
- [142] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 507-10.
- [143] H. Du, F. Yuan, S. Huang, J. Li, Y. Zhu, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 770-771.
- [144] N. S. Pesika, Z. Hu, K. J. Stebe, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6985-6990.
- [145] L. Guo, S. H. Yang, C. L. Yang, P. Yu, J. N. Wang, W. K. Ge, G. K. L. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2901-2903.
- [146] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani, D. O. Shah, *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 1303-10.
- [147] D. Jezequel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fievet, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 77-83.
- [148] M. N. Xiong, G. X. Gu, B. You, L. M. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1923-1931.
- [149] K. S. Cho, J.-I. Hong, C. I. Chung, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1702-1706.
- [150] C. H. Hung, W. T. Whang, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 267-274.

- [151] Mikrajuddin, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, F. G. Shi, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, H107-H112.
- [152] V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J. P. Boilot, P. Aschehoug, B. Viana, *Surf. Sci.* **2003**, *532-535*, 444-449.
- [153] L. Chen, Y. Liu, K. Huang, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 158-166.
- [154] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090-1094.
- [155] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J. P. Boilot, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2264-2269.
- [156] A. Huignard, V. Buissette, A.-C. Franville, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6754-6759.
- [157] Y. Li, G. Hong, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 645-649.
- [158] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2649-2654.
- [159] L. Sun, Y. Zhang, J. Zhang, C. Yan, C. Liao, Y. Lu, *Solid State Commun.* **2002**, *124*, 35-38.
- [160] STOE WinXPOW Software Version 1.06, 1999.
- [161] D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 485-92.
- [162] D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **1992**, *25*, 495-503.
- [163] A. A. Bol, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10203-10209.
- [164] K. Shinoda, S. Friberg, *Emulsions and Solubilization*, Wiley, New York, **1986**.
- [165] S. Kaskel, U. Holle, H. Althues, German Patent application DE-A-10349063, PCT 2004002347, 2003.
- [166] H. Althues, R. Palkovits, A. Rumpelcker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1068-1072.
- [167] H. Althues, P. Simon, F. Philipp, S. Kaskel, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 409-413.
- [168] E. Daoutsali, S. Kaskel, H. Althues, G. Ittmann, T. Hasskerl, German Patent application DE-A-102005018452.
- [169] H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, 758-765.
- [170] S. Kaskel, U. Holle, H. Althues, R. Palkovits, German Patent application DE-A-10349061.2, PCT 2004002348, 2003.