

# **Upconversion Lumineszierende Nanopartikel als Marker in der Biologie**

**Die Synthese und Funktionalisierung von NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er-  
Nanopartikeln und deren Einsatz als Marker für Aufnahme und  
Translokation von Nanopartikeln in Pflanzen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich  
Biologie/Chemie der Universität Osnabrück

Vorgelegt von

**Jörg Nordmann**

Osnabrück

Dezember 2013









Die vorliegende Arbeit entstand an der Universität Osnabrück in der Arbeitsgruppe der Anorganischen Chemie I unter Leitung von Prof. Dr. Markus Haase in Kooperation mit apl. Prof. Dr. Klaus Mummenhoff aus der Arbeitsgruppe Botanik.

Erstprüfer:	Prof. Dr. Markus Haase
Zweitprüfer:	apl. Prof. Dr. Klaus Mummenhoff
Bearbeitungszeitraum:	November 2008 bis Dezember 2013



## Kurzfassung

Nanopartikel (NP) finden in immer mehr Produkten des täglichen Lebens Verwendung, werden im Tonnenmaßstab produziert und werden so auch zunehmend in die Umwelt gelangen. Man weiß sehr wenig über die Wechselwirkungen von synthetischen NP mit der Umwelt, insbesondere mit Pflanzen. Bislang ist weitestgehend unbekannt, ob, wie und mit welcher Geschwindigkeit NP aufgenommen und im Pflanzenkörper verteilt werden.

In dieser Arbeit wird die Aufnahme und Verteilung von NP in verschiedenen Pflanzenarten untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Aufnahmekinetik der NP gelegt. Die Untersuchungen wurden mit polydispersen und monodispersen NP verschiedener Größen (15 nm und 30 \* 60 nm) durchgeführt. Um die Aufnahme verfolgen zu können, wurden für die Untersuchung NP verwendet, die den optischen Effekt der Aufwärtskonversion zeigen (englisch: Upconversion luminescent nanoparticles (UCNP)). Hierbei handelt es sich um  $\text{NaYF}_4$ -NP der hexagonalen Kristallstruktur dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Er}^{3+}$ . Die Upconversion Lumineszenz ist ein nichtlinearer optischer Prozess, bei dem die Absorption von zwei oder mehr Photonen längerer Wellenlänge (ca. 974 nm) zur Emission eines Photons kürzerer Wellenlänge (blau, grün und rot) führt. Die UCNP lassen sich als Multifunktionsmarker einsetzen, da sie mittels Fluoreszenzmikroskopie, Elektronenmikroskop und Röntgenfluoreszenzspektroskopie nachweisbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neue Synthesemethode von hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP vorgestellt. Hierbei werden 2 bis 4 nm große  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP der kubischen Kristallstruktur als einzige Monomerquelle (Opferpartikel) bei der Synthese der  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP der hexagonalen Kristallstruktur verwendet, wobei die Opferpartikel in einem Ölsäure enthaltenden Lösungsmittel aufgeheizt oder in dieses bei hoher Temperatur (> 300 °C) injiziert werden. Mit Hilfe der Opferpartikelsynthese lassen sich hexagonale  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP im Grammmaßstab unter Kontrolle der Größe, Phase und Form herstellen. Neben monodispersen NP mit definierten Größen lassen sich Kern-Schale NP herstellen, die eine starke Steigerung der Fluoreszenzintensität zeigen.

**Schlagwörter:** Upconversion Lumineszenz; Nanopartikel;  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ ; Natriumyttriumtetrafluorid; Pflanzen; Opferpartikelsynthese; Nanopartikel-Aufnahme



# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abbildungsverzeichnis.....	VIII
Tabellenverzeichnis.....	XVII
Abkürzungsverzeichnis.....	XVIII
Vorwort.....	XX
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Nanopartikel und Umwelt.....	1
1.2 Aufnahme von Nanopartikeln durch Pflanzen .....	3
1.3 Aufwärtskonvertierende Nanopartikel (UCNP) .....	5
1.4 Synthese von Nanopartikeln .....	8
1.5 Ziele und Struktur der Arbeit .....	10
<b>2 <i>In vivo</i> Experimente mit polydispersen UCNP an Pflanzen .....</b>	<b>12</b>
2.1 Kenntnisstand vor Beginn der Promotion zur Aufnahme von UCNP in Pflanzen.....	12
2.2 Untersuchungen zum Aufnahmeweg und zur Aufnahmekinetik polydispenser UCNP in Pflanzen .....	21
2.2.1 <i>In vivo</i> Untersuchungen am Laser-Scanning-Mikroskop zur UCNP-Aufnahme in Wurzeln .....	21
2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zur symplastischen Aufnahme von NP in Rindenparenchymzellen von Phalaenopsis Luftwurzeln ..	26
2.2.3 Untersuchung zu Beschädigungen des Casparischen Streifens in der Endodermis durch die UCNP .....	27
2.4 Zusammenfassende Diskussion der Aufnahme von polydispersen UCNP in Pflanzen.....	32
2.5 Experimentelles .....	34
2.5.1 Synthese und HEDP Funktionalisierung von $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>(20%)</sub> ,Er <sub>(2%)</sub> -NP .....	34
2.5.2 LSM-Aufnahmen.....	35
2.5.3 TEM Fixierung .....	35
2.5.4 Test zur Beschädigung der Endodermis .....	35
2.5.5 Toxizitätstest - Keimlingtest .....	36
<b>3 Synthese von monodispersen hexagonalen NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub> mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub> als Opferpartikel/Eduktpartikel .....</b>	<b>37</b>

3.1	Erste Versuche zur Synthese von hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Nanopartikeln mittels 2 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Opferpartikel als Edukte .....	39
3.1.1	Synthese kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Opferpartikel .....	41
3.1.2	Bestimmung der Phasenumschwingungstemperatur - Temperaturreihe von $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel .....	45
3.2	Monodisperse hexagonale $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -Nanopartikel - Heißinjektionsverfahren mit kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -Opferpartikeln als Edukte.....	49
3.3	Monodisperse hexagonale $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Nanopartikel verschiedener Größen - Bekeimtes Wachstum mit 2 nm großen $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Opferpartikeln als Edukte.....	53
3.3.1	Wachstum mit hoch siedenden Lösungsmitteln.....	53
3.3.2	Wachstum mit niedrig siedenden Lösungsmitteln.....	54
3.3.3	„Ein-Topf-Synthese“ von Kern-Schale Partikeln .....	59
3.4	Zusammenfassung und Diskussion der Synthesen von hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mittels 2 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Opferpartikeln al Edukte.....	60
3.5	Experimentelles .....	66
<b>4</b>	<b>Optische Analysen der hergestellten aufwärtskonvertierenden Proben ...</b>	<b>69</b>
4.1	Absorptions- und Emissionsspektrum von $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ .....	69
4.2	Größenabhängigkeit der hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ Lumineszenz.....	71
4.3	Hexagonale $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}/\text{NaYF}_4$ Kern-Schale NP .....	72
4.4	Vielfarbige aufwärtskonvertierende Lumineszenz .....	73
4.5	Diskussion .....	76
4.6	Experimentelles .....	78
<b>5</b>	<b>Funktionalisierung der monodispersen <math>\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}</math>-NP mit 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP).....</b>	<b>79</b>
5.1	Experimentelles .....	82
<b>6</b>	<b>Test zur größenabhängigen Aufnahmekinetik von monodispersen, hocheffizienten <math>\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}</math>-NP in Kürbiskeimlingen .....</b>	<b>83</b>
6.1	Vorversuche zur größenabhängigen Aufnahmekinetik von $\beta\text{-UCNP}$ in Kürbiskeimlingen.....	83
6.1	Größenabhängige Aufnahmekinetik von $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP in Kürbiskeimlingen.....	91
6.2	Zusammenfassung und Diskussion der größenabhängigen Aufnahmekinetik von UCNP in Kürbiskeimlingen .....	95
6.3	Experimentelles .....	98
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>101</b>
<b>Anhang A: Abbildungen und Tabellen .....</b>		<b>103</b>

<b>Anhang B: Literaturverzeichnis .....</b>	<b>128</b>
<b>Anhang C: Verwendete Chemikalien und Gefahrenhinweise .....</b>	<b>133</b>
A. Verwendete Chemikalie .....	133
B. Die H-Sätze des EU-GHS- Systems auf Deutsch.....	136
<b>Anhang D: Danksagung .....</b>	<b>143</b>
<b>Anhang E: Lebenslauf .....</b>	<b>144</b>
<b>Anhang F: Veröffentlichungen.....</b>	<b>145</b>
<b>Anhang G: Vorträge und Tagungsbeiträge .....</b>	<b>146</b>
<b>Anhang H: Erklärung .....</b>	<b>147</b>

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1: Mögliche Wege des Eintrags, Aufnahme, Verteilung und Abbau von Nanopartikeln (NP) in der Umwelt. Grün markiert wurde das in dieser Arbeit untersuchte Teilgebiet der NP-Pflanzen-Interaktion. (  $\cdots\blacktriangleright$  : unbekannte Wege der NP-Aufnahme;  $\longrightarrow$  : bekannte Wege der NP-Aufnahme) Modifiziert nach Oberdörster 2005.<sup>[21]</sup> ..... 2
- Abbildung 1.2: Transportwege des Wassers und darin gelöster Stoffe in der Wurzel. Wasser kann dabei über die Zellwände (Apoplastischer Weg) oder über das Cytoplasma (Symplastischer Weg) bis zu der Endodermis mit dem Caspary-Streifen (ringförmige Suberin Einlagerungen) gelangen. Der Caspary-Streifen verhindert einen Weitertransport über die Zellwand, sodass spätestens ab der Endodermis ein symplastischer Transport erfolgt. Im Gefäßparenchym kann wieder neben dem symplastischen ein apoplastischer Transport in die Gefäße der Wurzeln erfolgen. Abbildung nach Strasburger 36. Auflage<sup>[28]</sup> ..... 4
- Abbildung 1.3: Aufwärtskonvertierende Prozesse für Lanthanid dotierte Kristalle. a) ESA (excited state absorption), b) ETU (energy transfer upconversion) und c) PA (photon avalanche). Die gepunkteten, gestrichelten und durchgezogenen Pfeile stellen die Photonen Anregung, den Energietransfer und die Emissionsprozesse dar.<sup>[35]</sup> ..... 6
- Abbildung 1.4: Energieniveaudiagramm für die Systeme mit Yb<sup>3+</sup>-Ionen sensibilisierte und sowohl mit Er<sup>3+</sup>-Ionen als auch mit Tm<sup>3+</sup>-Ionen aktivierte Systeme. Die Anregung erfolgt im unsichtbaren nahen infraroten Bereich (ca. 980 nm) bei sichtbarer Emission. Die Pfeile bilden strahlende und nichtstrahlende Energietransferprozesse sowie Multiphononenrelaxationsprozesse ab.<sup>[43]</sup> ..... 8
- Abbildung 2.1: Röntgendiffraktogramm einer in den Pflanzenversuchen eingesetzten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> NP Proben. Referenz  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). ..... 13
- Abbildung 2.2: TEM Bild einer Probe von  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> NP, die in den Pflanzenversuchen eingesetzt wurden. .... 13
- Abbildung 2.3: Emissionsspektrum der in den Pflanzenversuchen eingesetzten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> NP bei  $\lambda_{\text{Anr}}$ : 978nm. Als Untersuchungsobjekte dienten in dieser Arbeit epiphytische Orchideen der Gattung der *Phalaenopsis spec.* und Brassicaceen der Art *Arabidopsis thaliana*. Die Wurzeln, beziehungsweise das Substrat wurde einmal täglich mit wenigen Millilitern einer 1 % (w) Lösung von mit HEDP funktionalisierten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP gewässert. Dabei wurde genau darauf geachtet, dass nur die Wurzeln und das Substrat mit der Lösung in Berührung kamen, um eine Kontamination des Sprosses und der Blätter auszuschließen. Der pH-Wert dieser Lösung lag im Bereich zwischen 7,5 und 8,5. Nach wenigen Tagen konnte die Emission der Nanopartikel durch einfache Belichtung der lebenden Pflanzen mit einem kollimierten Lichtstrahl (Laserdiode, Strahl 5 mm im Durchmesser, 4,4 W cm<sup>-1</sup>) im Wellenlängenbereich um ..... 14
- Abbildung 2.4: a) Foto einer *Phalaenopsis spec.* die mit einer  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> NP Lösung mehrere Tage behandelt worden war. Unter lokaler infraroter Anregung des Blütenstiels bei  $\lambda_{\text{Anr}}$ : 978 nm ist eine sichtbare Fluoreszenz zu erkennen. In b) ist die Vergrößerung des blauen Kastens aus a) gezeigt, wobei die UCNP-Fluoreszenz mit gelben Pfeilen hervorgehoben ist. Unter c) ist eine *Arabidopsis*



- thaliana* nach mehrtägiger UCNP-Applikation gezeigt. Bei d) ist der Bereich innerhalb des roten Kastens (c) unter IR Anregung gezeigt. Die gelben Pfeile in d) zeigen die UCNP Fluoreszenz innerhalb des Blattstiels in der Vergrößerung des roten Kastens an. Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup> ..... 15
- Abbildung 2.5: Blatt-Emissionsspektren von a) *Phlaenopsis spec.* und b) *Arabidopsis thaliana* unter Infrarotanregung bei  $\lambda_{Anr}$ : 978nm (Linie:  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> NP-Applikation); gepunktete Linie: keine Nanopartikel (NP) appliziert. Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup> ..... 16
- Abbildung 2.6: a) Querschnitt einer *Phalaenopsis spec.* Luftwurzel und b) Foto von *Phalaenopsis spec.* Luftwurzeln (Z: Zentralzylinder; N Endodermis; P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum). Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup> ..... 17
- Abbildung 2.7: Fluoreszenzmikroskopische Bilder von Querschnitten einer Luftwurzel von *Phalaenopsis spec.* bei Anregung mit infrarotem Licht ( $\lambda_{Anr}$ : 974 nm) ohne NP Applikation (a)  $\lambda_{Em}$ : 500 - 550 nm, b)  $\lambda_{Em}$ : 650 - 710 nm, c) Hellfeld und d) zusammengesetztes Bild der drei vorigen Bilder). (P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum). Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup> ..... 18
- Abbildung 2.8: Fluoreszenzmikroskopische Bilder von Querschnitten einer Luftwurzel von *Phalaenopsis spec.* bei Anregung mit infrarotem Licht ( $\lambda_{Anr}$ : 974 nm). Die Aufnahmen entstanden wenige Sekunden nach einer Applikation mit einer  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP-Lösung. (a)  $\lambda_{Em}$ : 500 – 550 nm, b)  $\lambda_{Em}$ : 650 – 710 nm, c) Hellfeld und d) zusammengesetztes Bild der drei vorigen Bilder. (P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum). Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup> ... 19
- Abbildung 2.9: Fluoreszenzmikroskopische Bilder von Querschnitten der Luftwurzeln von *Phalaenopsis spec.* nach einer  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP Behandlung bei Anregung im infraroten Bereich  $\lambda_{Anr}$ : 974 nm und Emission im sichtbaren Bereich ( $\lambda_{Em}$ : 500 – 550 nm und  $\lambda_{Em}$ : 650 – 710 nm). a) Nach wenigen Sekunden sind die NP im Velamen radicum zu sehen, b) nach 10 Minuten in den Durchlasszellen der Exodermis und c) nach 6 Tagen im Zentralzylinder (Z: Zentralzylinder; N Endodermis; P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum; D: Durchlasszellen)..... 20
- Abbildung 2.10: 3D-Aufnahme der Nanopartikelfluoreszenz im Velamen radicum (Ansicht des Velamens von innen) einer *Oncidium spec.* Luftwurzel 15 min nach Applikation der  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP-Lösung ( $\lambda_{Anr}$ : 974 nm;  $\lambda_{Em}$ : 405 - 415 nm, 544 - 554 nm und 651 - 661 nm). Der Untersuchungsbereich ist im Übersichtsbild rot markiert. Es wurde eine Fläche von 1100  $\mu$ m \* 1100  $\mu$ m mit einer Schichtdicke von 466  $\mu$ m untersucht (Z: Zentralzylinder; N Endodermis; P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum). ..... 22
- Abbildung 2.11: *In vivo* LSM Abbildungen der Exodermis von *Oncidium spec.* Luftwurzeln nach verschiedenen Inkubationszeiten mit einer  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> NP Lösung a) 10 min, b) 40 min, c) 60 min, d) 80 min, e) 100 min, f) 130 min, g) 160 min, h) 190 min, i) 220 min und j) 250 min ( $\lambda_{Anr}$ :974 nm;  $\lambda_{Em}$ : 405-415 nm, 544-554 nm und 651-661 nm). Bei den rundlichen, stärker fluoreszierenden Strukturen handelt es sich um Durchlasszellen (siehe Pfeil (d); nähere Erläuterung siehe Text). ..... 24
- Abbildung 2.12: 3D-Aufnahme der Nanopartikelfluoreszenz im Velamen radicum (Ansicht des Velamens von innen) einer *Oncidium spec.* Luftwurzel 320 min nach Applikation der  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> NP Lösung ( $\lambda_{Anr}$ :974 nm;  $\lambda_{Em}$ : 405-415 nm, 544-554 nm und 651-661nm). Im Vergleich zu der Abbildung nach 15 min (Abbildung 2.10) sind die Bereiche zu erkennen, bei denen die NP in die

- Durchlasszellen und somit in die Pflanze hinein gelangen (Pfeil). Der Untersuchungsbereich ist im Übersichtsbild rot markiert. Es wurde eine Fläche von  $1100 \mu\text{m} \times 1100 \mu\text{m}$  mit einer Schichtdicke von  $466 \mu\text{m}$  untersucht (Z: Zentralzylinder; N Endodermis; P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum). ..... 25
- Abbildung 2.13: TEM Übersichtsaufnahme a) einer Parenchymzelle aus der Luftwurzel von *Phalaenopsis spec.* b) Vergrößerung der Zellwand und des zellwandnahen Bereichs des Protoplasten (roter Kasten in a). c) Vergrößerung b) (grüner Pfeil) eines Vesikels mit kontrastreichen Strukturen, die in der Größe den eingesetzten UCNP entsprechen. Bei d) handelt es sich um Vergrößerungen aus b) (blauer Pfeil) mit Zellorganellen, die von den kontrastreichen Strukturen umgeben sind (z: Zellwand mit Zellmembran)..... 27
- Abbildung 2.14: Menge des aufgenommenen PTS in *Diplotaxis spec.* ohne und mit Applikation von  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}\text{-NP}$ . ..... 28
- Abbildung 2.15: Toxizitätstest an *Lepidium sativum* Keimlingen, denen verschiedene  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}\text{-NP}$  Konzentrationen a)  $0 \text{ g kg}^{-1}$ , b)  $0,01 \text{ g kg}^{-1}$ , c)  $0,1 \text{ g kg}^{-1}$  und d)  $1 \text{ g kg}^{-1}$  (Gewicht NP pro 1 kg Erde) appliziert wurden. .... 29
- Abbildung 2.16: Auswertung des Keimlingstests mittels des Zweistichproben-t-Tests zwischen der Kontrolle und Versuchen mit verschiedenen  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}\text{-NP}$  Konzentrationen bei *Lepidium sativum*. Untersucht wurden die Keimrate, die Wuchshöhe, das Frischgewicht und das Trockengewicht. Der Stern zeigt signifikante Änderungen zur Kontrolle an..... 30
- Abbildung 2.17: Auswertung des Keimlingstests mittels des Zweistichproben-t-Tests zwischen der Kontrolle und Versuchen mit verschiedenen  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}\text{-NP}$  Konzentrationen bei *Hordeum vulgare*. Untersucht wurden die Keimrate, die Wuchshöhe, das Frischgewicht und das Trockengewicht. Der Stern zeigt signifikante Änderungen zur Kontrolle an..... 31
- Abbildung 3.1: Phasendiagramm des  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3$ -Systems: A flüssig, B  $\text{NaF} + \text{flüssig}$ , C  $\text{NaF} + \text{hexagonales NaF}\cdot\text{YF}_3$ , D hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3 + \text{flüssig}$ , E Fluorit kubisches  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3\text{-}5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3$  Feste Lösung + Flüssig, F Fluorit kubisches  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3\text{-}5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3$  feste Lösung, G hexagonal  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3_{\text{SS}} + \text{kubisches NaF}\cdot\text{YF}_3\text{-}5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3_{\text{SS}}$ , H kubisches  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3\text{-}5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3_{\text{SS}} + \text{geordnetes } 5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3_{\text{SS}}$ , I Hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3_{\text{SS}}$ , J hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3_{\text{SS}} + \text{geordnetes } 5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3_{\text{SS}}$ , K geordnetes  $5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3_{\text{SS}}$ , L hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3_{\text{SS}}$  orthorombisches  $\text{YF}_3$ , M geordnetes  $5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3$  orthorombisches  $\text{YF}_3$ , N kubisches  $5\text{NaF}\cdot9\text{YF}_3$  orthorombisches  $\text{YF}_3$ , O orthorombisches  $\text{YF}_3 + \text{flüssig}$ , P Hochtemperatur  $\text{YF}_3 + \text{flüssig}$ . Abbildung nach Thoma 1963.<sup>[105]</sup> ..... 38
- Abbildung 3.2: Röntgendiffraktogramme von mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}$  Opferpartikel hergestellt in OA/ODE bei  $240^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von a)  $0,004 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , b)  $0,008 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , c)  $0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , d)  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , e)  $0,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  für 90 min. f) Referenz  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  (Linie: PDF-Nr. 01-077-2042). Die Sterne zeigen die Reflexe von  $\text{NaF}$  und die Kreuze nicht zuordnenden Reflexe. .... 43
- Abbildung 3.3: DLS Ergebnis von mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikeln. .... 43
- Abbildung 3.4: TEM Bild von mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikeln. .... 44

- Abbildung 3.5: TEM Bilder der Temperaturreihe von a) mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei b) 240, c) 260, d) 280, e) 295, f) 320 °C für 90 min... 47
- Abbildung 3.6: Röntgendiffraktogramme von a) mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei einer 90 minütigen Erhitzung auf b) 240 °C, c) 260 °C, d) 280 °C, e) 295 °C, f) 320 °C. g) Referenz  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). ..... 48
- Abbildung 3.7: TEM Bild von runden monodispersen 13 nm großen  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP hergestellt mittels Heißinjektionsmethode bei schneller Zugabe von Opferpartikeln. .... 50
- Abbildung 3.8: Histogramme von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Partikeln hergestellt aus Opferpartikeln durch a) das Heißinjektionsverfahren (vgl. Abbildung 3.7) und b) die Aufheizmethode (vgl. Abbildung Anhang 2 c). .... 51
- Abbildung 3.9: TEM Bild von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP hergestellt mittels Heißinjektionsmethode bei langsamer Zugabe von Opferpartikeln. Im Vergleich zur schnellen Injektion (Abbildung 3.7) sind die Nanopartikel 34 nm groß mit einer breiten Größenverteilung. .... 52
- Abbildung 3.10: TEM Bilder von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP, hergestellt aus 2 nm kubischen Opferpartikeln und hexagonalen Kernpartikeln mittels des Heißinjektionsverfahrens, durch Wachstum bei 320 °C in hochsiedenden Lösungsmitteln (ÖLS/ODE). a) Langsame (7  $\mu\text{l s}^{-1}$ ) Zugabe der siebenfachen Menge an Opferpartikeln zu den Kernpartikeln (13 \* 18 nm) b) erneute siebenfache Zugabe von Opferpartikeln zu den Partikeln aus a). .... 54
- Abbildung 3.11: TEM Bilder von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP, hergestellt aus 2 nm kubischen Opferpartikeln und hexagonalen Kernpartikeln mittels des Heißinjektionsverfahrens, durch Wachstum bei 320 °C in hochsiedenden Lösungsmitteln (ÖLS/ODE). a) Schnelle Zugabe der Opferpartikeln zu den Kernpartikeln (13 \* 18 nm), b) gemeinsames Hochheizen der Opfer- und Kernpartikel (13 \* 18 nm). .... 54
- Abbildung 3.12: Apparaturaufbau der Synthesen mit niedrig siedenden Lösungsmitteln. Die Opferpartikel, gelöst in niedrigsiedende Lösungsmittel (Dekan, Hexan), werden über ein Septum in einen Topftrichter nach Miethke (A) gefüllt. Im Reaktionsgefäß B befindet sich eine 320 °C heiße Reaktionslösung aus Ölsäure und Squalan. Über einen Schlangenkühler und eine Ableitung (C) wird das destillierte niedrig siedende Lösungsmittel (Dekan, Hexan) aufgefangen. .... 55
- Abbildung 3.13: TEM Bilder von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP, hergestellt mittels Heißinjektionsmethode bei sehr langsamer Zugabe (a und b: 2,3  $\mu\text{l s}^{-1}$ ) und langsamer Zugabe (c bis f: 4,7  $\mu\text{l s}^{-1}$ ) von Opferpartikeln gelöst in Dekan bei finaler Opferpartikelkonzentration von a) 87,5  $\mu\text{mol l}^{-1}$  und b) 62,5  $\mu\text{mol l}^{-1}$  c) 50  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , d) 37,6  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , e) 25  $\mu\text{mol l}^{-1}$  und f) 10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ . Die eingesetzte Opferpartikelmenge war immer 3,5 mmol, wobei das Volumen der Reaktionslösung variiert wurde. Mit Abnahme der finalen Opferpartikelkonzentration (Zunahme des Reaktionsvolumens) verringerte sich die Größe der hexagonalen Endpartikel. .... 57
- Abbildung 3.14: TEM Bilder von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP, hergestellt mittels Heißinjektionsmethode bei finaler Opferpartikelkonzentration von 60  $\mu\text{mol l}^{-1}$  und Zugabe von Opferpartikeln gelöst in Dekan a) 2333  $\mu\text{l s}^{-1}$  und b) 2333  $\mu\text{l s}^{-1}$

- <sup>1</sup> und anschließender langsamen Zugabe ( $4,7 \mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ) von undotierten  $\text{NaYF}_4$  Opferpartikeln mit einem Kern-Schale Verhältnis von 2:1. .... 59
- Abbildung 3.15: Fotos von 1 % (w) Lösungen von links 12 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-NP}$  und rechts 12 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-NP}$  mit einer  $\text{NaYF}_4$  Schale gelöst in Hexan.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm;  $I_{\text{Anr.}}$ : 1W; cw. .... 60
- Abbildung 3.16: Abhängigkeit der finalen Partikelgröße vom eingesetzten Lösungsmittelvolumen ( $V_{\text{SP}}$ ), beziehungsweise der finalen Opferpartikelkonzentration ( $C_{\text{SP}}$ ) bei der Heißinjektionsmethode mit niedrig siedendem Lösungsmittel (Schwarz: langsame Zugabe ( $2,3 \mu\text{l/s}$  und  $4,7 \mu\text{l/s}$ ); rot: schnelle Zugabe mit ÖLS/Squalan ( $2333 \mu\text{l/s}$ )). .... 62
- Abbildung 3.17: Abhängigkeit der finalen  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-NP}$  Anzahl vom eingesetzte Lösungsmittelvolumen, beziehungsweise der finalen Opferpartikelkonzentration bei der Heißinjektionsmethode mit niedrig siedendem Lösungsmittel (Schwarz: langsame Zugabe ( $2,3 \mu\text{l/s}$  und  $4,7 \mu\text{l/s}$ ); rot: schnelle Zugabe ( $2333 \mu\text{l/s}$ )). .... 62
- Abbildung 3.18: Oben sind die drei Phasen der Opferpartikelsynthese bei der die Opferpartikel in niedrig siedende Lösungsmittel dispergiert sind und langsam in reines Lösungsmittel getropft werden abgebildet. In der ersten Phase wachsen die kubischen Opferpartikel. In Phase 2 kommt es zu einem Phasenübergang in die hexagonale Phase. In der dritten Phase wachsen die hexagonalen Endpartikel unter Auflösung der noch in der Lösung vorhandenen und weiter zugegebenen Opferpartikel. Unten sind die Ergebnisse des  $\beta$ -Wachstums der  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-NP}$  in dieser Arbeit gezeigt. .... 64
- Abbildung 3.19: Abhängigkeit der finalen  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-Nanopartikelkonzentration}$  vom eingesetzte Volumen ( $V_{\text{SP}}$ ), beziehungsweise von der finalen Opferpartikelkonzentration ( $C_{\text{SP}}$ ), bei der Heißinjektionsmethode mit niedrig siedendem Lösungsmittel (Schwarz: langsame Zugabe ( $2,3 \mu\text{l/s}$  und  $4,7 \mu\text{l/s}$ ); rot: schnelle Zugabe mit ÖLS/Squalan ( $2333 \mu\text{l/s}$ )). .... 65
- Abbildung 4.1: Absorptionsspektrum einer Pulverprobe von Bulk  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}$  ..... 70
- Abbildung 4.2: Charakteristisches Fluoreszenzspektrum von  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-NP}$ .  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, 1 W Dauerstrich. .... 71
- Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten der grünen und roten Emission zur Größe von  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-NP}$  im Vergleich zum Referenzmaterial (makrokristallines  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}$ .  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich. .... 72
- Abbildung 4.4: Fluoreszenzintensitäten der grünen und roten Fluoreszenzen von  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-NP}$  verschiedener Größen und  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{20\%}\text{,Er}_{2\%}\text{-NP}$  mit einer undotierten  $\text{NaYF}_4$ -Schale (16 nm: 14 nm Kern + 1 nm Schale) im Vergleich zum Referenzmaterial (makrokristallines  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{20\%}\text{,Er}_{2\%}$ .  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich. .... 73
- Abbildung 4.5: Fotos von Lösungen mit links: 14 nm  $\beta\text{-NaY}_{79,8\%}\text{F}_4\text{:Yb}_{20\%}\text{,Tm}_{0,2\%}\text{-NP}$  mit einer  $\text{NaYF}_4$ -Schale, mitte: 14 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{20\%}\text{,Er}_{2\%}\text{-NP}$  mit einer  $\text{NaYF}_4$ -Schale und rechts: 6 nm kubische  $\text{NaMnF}_3\text{:Yb}_{20\%}\text{,Er}_{2\%}\text{-NP}$  gelöst in Hexan.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 1 W ..... 74
- Abbildung 4.6: Exemplarisches Fluoreszenzspektrum von  $\beta\text{-NaY}_{79,8}\text{F}_4\text{:Yb}_{20}\text{,Tm}_{0,2}\text{-NP}$  ohne den NIR Bereich.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 1W ..... 74
- Abbildung 4.7: Exemplarisches Fluoreszenzspektrum von  $\beta\text{-NaY}_{79,8}\text{F}_4\text{:Yb}_{20}\text{,Tm}_{0,2}\text{-NP}$ .  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 1W. .... 75

- Abbildung 4.8: Fluoreszenzspektrum von 6 nm großem  $\alpha$ -NaMnF<sub>3</sub>:Yb<sub>18%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 1W. .... 76
- Abbildung 4.9: Energietransfermechanismus der  $\alpha$ -NaMnF<sub>3</sub>:Yb<sub>18%</sub>,Er<sub>2%</sub> NP aus Wang et al. 2011 <sup>[118]</sup> ..... 77
- Abbildung 5.1: Dynamische Lichtstreuung Messung von  $\beta$ - NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP direkt nach der Synthese (rote Balken) und nach dem Ligandenaustausch mit HEDP (gestreifte Balken). .... 80
- Abbildung 5.2: Infrarotspektrum a) der  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP direkt nach der Synthese, b) Natriumoleat, c) Ölsäure, d) der  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP nach der Funktionalisierung mit HEDP und e) HEDP. Aufgetragen ist die Transmission (Tr) gegen die Wellenzahl ( $\nu$ ) ..... 81
- Abbildung 5.3: TEM Bilder von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP a) direkt nach der Synthese und b) nach einem Ligandenaustausch mit HEDP. .... 82
- Abbildung 6.1: TEM Bild der im Rahmen eines neuen Verfahrens synthetisierten  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>/NaGdF<sub>4</sub>-NP, die für erste Versuche zur Aufnahme und Translokation in Kürbiskeimlingen benutzt wurden. .... 84
- Abbildung 6.2: Foto von *Cucurbita maxima* Keimlingen nach einer eintägigen Behandlung mit wasserlöslichen  $\beta$ -UCNP. a) bei Tageslicht, b) 30 s Belichtung mit  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 5W. UCNP-Fluoreszenz ist in der Keimwurzel, im Wurzelhalsbereich (blau) und an der Basis der Kotyledonen (rot) nachzuweisen. .... 85
- Abbildung 6.3: Foto (Aufsicht) der Kotyledonen von *Cucurbita maxima* nach einer eintägigen Behandlung mit wasserlöslichen  $\beta$ -UCNP. a) bei Tageslicht, b) nach 30 s Belichtung mit  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 5W. Der Vergleich beider Fotos zeigt UCNP Fluoreszenz vor allem an der Kotyledonenbasis (rot) und dem Randbereich der Keimblätter (blau). .... 86
- Abbildung 6.4: Foto eines *Cucurbita maxima* Keimlings nach einer achttägigen Behandlung mit wasserlöslichen  $\beta$ -UCNP. a) Ganzer Keimling bei Tageslicht, b) Ganzer Keimling bei IR Belichtung mit starker Fluoreszenz im oberen Hypokotylbereich (rot) und c) Aufsicht auf die Kotyledonen mit Floreszenzen im Bereich der Kotyledonenbasis (orange) und dem Randbereich der Kotyledonen (blau) nach 30 s Belichtung mit  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 5W ..... 88
- Abbildung 6.5: LSM Aufnahme eines Querschnitts des Hypokotyls von *Cucurbita maxima* nach viertägiger Behandlung mit wasserlöslichen UCNP. Zur Charakterisierung der UCNP wurde ein Emissionsspektrum der gelben Signale (roter Pfeil) angefertigt, die der charakteristischen Erbium Emission (siehe Abbildung 4.2) entsprechen. Die grünen Signale liegen im Bereich von sekundären Zellwänden (hoher Cellulose und Lignin Anteil) und werden aufgrund der schnellen Pulsung des Titan Saphir Lasers hervorgerufen (Pa: Parenchym, Ka: Kambium, Ph: Phloem). .... 89
- Abbildung 6.6: LSM Aufnahme eines Längsschnitts der Keimwurzel (Wurzelhaarzone) von *Cucurbita maxima* nach viertägiger Behandlung mit wasserlöslichen  $\beta$ -UCNP. Zur Charakterisierung der UCNP wurde ein Emissionsspektrum der gelben Signale (rote Pfeile) angefertigt, die der charakteristischen Erbium Emission (siehe Abbildung 4.2) entsprechen. (Wh: Wurzelhaare, Lb Leitbündel, Pa: Parenchym, Ep: Epidermis). Die NP Fluoreszenz verläuft deckungsgleich mit Xylemelementen (siehe Vergrößerung des Leitgewebes Abbildung 6.7) und mit den Erkenntnissen aus dem Hypokotylquerschnitt (siehe Abbildung 6.5) konnte

- nachgewiesen dass die UCNP über Xylemelemente im Hypokotyl transportiert werden. .... 90
- Abbildung 6.7: Vergrößerte Aufnahme des Längsschnitts aus Abbildung 6.6 der Keimwurzel von *Cucurbita maxima*. Die ring- und netzverförmigen sekundären Zellwandverdickungen (rote Pfeile) gehören zu Xylemelemente. Diese verlaufen deckungsgleich mit den Fluoreszenzsignalen aus Abbildung 6.6. (Xy: Xylem, Pa: Parenchym). .... 91
- Abbildung 6.8: TEM Bilder monodisperser a) 15 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>/NaGdF<sub>4</sub>-NP und b) 30 \* 60 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP, die für die größenabhängige kinetische Aufnahme- und Translokationsexperimente in Kürbiskeimlingen benutzt wurden. .... 92
- Abbildung 6.9: Halblogarithmische Auftragung der aufgenommenen UCNP Masse nach XRF Analyse unterschiedlicher Organe von *Cucurbita maxima* Keimlingen nach unterschiedlicher Applikationszeit der Pflanzen mit 15 nm großen  $\beta$ -UCNP und 30 \* 60 nm große  $\beta$ -UCNP. Bei dem Hypokotyl (grün) ist der untere Teil des Balkens der Wert des Wurzelhalses. .... 93
- Abbildung 6.10: Halblogarithmische Auftragung der aufgenommenen Menge (absolute Anzahl NP) an UCNP aus der XRF Analyse unterschiedliche Organe von *Cucurbita maxima* nach unterschiedlicher Behandlungszeit der Pflanzen mit 15 nm großen  $\beta$ -UCNP und 30 \* 60 nm große  $\beta$ -UCNP. Bei dem Hypokotyl (grün) ist der untere Teil des Balkens der Wert des Wurzelhalses. .... 94
- Abbildung 6.11: Halblogarithmische Auftragung der XRF Analyse der UCNP Aufnahme in unterschiedliche Blattbereiche von *Cucurbita maxima* in Keimblättern und nach Bildung der Primärblätter (120 h) nach unterschiedlicher Behandlungszeit der Pflanzen mit 30 \* 60 nm große  $\beta$ -UCNP. .... 95
- Abbildung 6.12 Versuchsaufbau der Hydrokultur. .... 99
- Abbildung 6.13 Probenpräparation der Pflanzenteile für die XRF Analyse im Folienbecher. Die geschnittenen Pflanzenteile wurden mit Tesafilm auf der Folie befestigt. .... 100
- Abbildung Anhang 1: Röntgendiffraktogramme von a) mit Natriumunterschuss (Na :SE = 0,5 : 1) hergestellte  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Opferpartikel bei 240°C und b) dem daraus entstandenen Produkt bei 320°C. c) Natriumstöchiometrisch (Na :SE = 1 : 1) hergestellte  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Opferpartikel bei 240°C und d) dem daraus entstandenen Produkt bei 320°C e) mit Natriumüberschuss (Na :SE = 2,5 : 1) hergestellte  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Opferpartikel bei 240°C und f) das daraus hergestellten Produkt bei 320°C. g) mit einem starken Natriumüberschuss (Na :SE = 10 : 1) hergestellte  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Opferpartikel bei 240°C und h) das daraus hergestellten Produkt bei 320°C. i) Referenz  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>Yb,Er (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). .... 103
- Abbildung Anhang 2: TEM Bilder von hexagonalen  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP die hergestellt wurden mit Opferpartikeln die a) mit Natriumunterschuss (Na :SE = 0,5 : 1), b) mit Natriumstöchiometrisch (Na :SE = 1 : 1) und c) Natriumüberschuss (Na :SE = 2,5 : 1) hergestellt werden. .... 104
- Abbildung Anhang 3: TEM Bilder der Temperaturreihe von a) SE überschüssig hergestellten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-Opferpartikeln und die daraus hergestellten

- Produkte in OA/ODE bei einer 90 minütigen Erhitzung auf b) 240 °C, c) 260 °C, d) 280 °C, e) 295 °C, f) 320 °C. .... 105
- Abbildung Anhang 4: Röntgendiffraktogramme von a) SE überschüssig hergestellten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei einer 90 minütigen Erhitzung auf b) 240 °C, c) 260 °C, d) 280 °C, e) 295 °C, f) 320 °C. g) Referenz  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (PDF-Nr. 01-077-2042). .... 106
- Abbildung Anhang 5: Röntgendiffraktogramme von a) stöchiometrisch hergestellten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei 320°C und einer Konzentration von b) 0,005 mol\*l<sup>-1</sup>, c) 0,01 mol\*l<sup>-1</sup>, d) 0,05 mol\*l<sup>-1</sup>, e) 0,1 mol\*l<sup>-1</sup>, f) 0,5 mol\*l<sup>-1</sup> für 90 min. g) Referenz  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). .... 107
- Abbildung Anhang 6: Röntgendiffraktogramme von a), b) Natrium überschüssig hergestellten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei 320°C und einer Konzentration von c) 0,005 mol\*l<sup>-1</sup>, d) 0,01 mol\*l<sup>-1</sup>, e) 0,05 mol\*l<sup>-1</sup>, f) 0,25 mol\*l<sup>-1</sup>, g) 0,5 mol\*l<sup>-1</sup> für 90 min. h) Referenz  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). .... 108
- Abbildung Anhang 7: Übersicht der Syntheseriehe mit niedrig siedenden Lösungsmittel (beziehungsweise bei sehr schneller Injektion von 2333  $\mu$ l s<sup>-1</sup> mit ÖLS/Squalan) bei verschiedenen Zugabegeschwindigkeiten von  2,3  $\mu$ l s<sup>-1</sup>;  4,7  $\mu$ l s<sup>-1</sup>;  8,0  $\mu$ l s<sup>-1</sup>;  12,3  $\mu$ l s<sup>-1</sup> und  2333  $\mu$ l s<sup>-1</sup>. .... 109
- Abbildung Anhang 8: Röntgendiffraktogramme der Syntheseriehe mit a) 40 ml und b) 60 ml niedrig siedendes Lösungsmittel bei einer Zugabegeschwindigkeit der Opferpartikel von 2,3  $\mu$ l \* s<sup>-1</sup> (siehe Abbildung Anhang 7). g) Referenz von  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). .... 113
- Abbildung Anhang 9: Röntgendiffraktogramme der Syntheseriehe mit a) 40 ml, b) 60 ml, c) 70 ml, d) 93 ml, e) 140 ml und f) 350 ml niedrig siedendes Lösungsmittel bei einer Zugabegeschwindigkeit der Opferpartikel von 4,7  $\mu$ l \* s<sup>-1</sup> (siehe Abbildung Anhang 7). g) Referenz von  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). .... 113
- Abbildung Anhang 10: Röntgendiffraktogramme der Syntheseriehe mit a) 40 ml, b) 60 ml, c) 80 ml, d) 120 ml und e) 160 ml niedrig siedendes Lösungsmittel bei einer Zugabegeschwindigkeit der Opferpartikel von 8,0  $\mu$ l \* s<sup>-1</sup> (siehe Abbildung Anhang 7). g) Referenz von  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). .... 114
- Abbildung Anhang 11: Röntgendiffraktogramme der Syntheseriehe mit a) 60 ml niedrig siedendes Lösungsmittel und einer Zugabegeschwindigkeit von 12,3  $\mu$ l \* s<sup>-1</sup>. b) 60 ml, c) 140 und d) 350 ml ÖLS/Squalan bei sehr schneller Injektion von 2333  $\mu$ l s<sup>-1</sup>. e) ist hergestellt wie b) mit einer anschließenden langsamen Zugabe von undotierten NaYF<sub>4</sub> in niedrig siedendes Lösungsmittel bei einer Zugabegeschwindigkeit der Opferpartikel von 4,7  $\mu$ l \* s<sup>-1</sup> (siehe Abbildung Anhang 7). (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192). .... 114
- Abbildung Anhang 12: TEM Bilder von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP hergestellt aus den Oleaten und verschiedenen Fluoridquellen durch aufheizen auf 320°C. a) Tetrabutylammoniumfluorid und b) Ammoniumdihydrogenfluorid ..... 123

- Abbildung Anhang 13: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP hergestellt aus den Oleaten und verschiedenen Fluoridquellen durch aufheizen auf 320°C. a) Tetrabutylammoniumfluorid und b) Ammoniumdihydrogenfluorid c)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192)..... 123
- Abbildung Anhang 14: Doppel logarithmische Darstellung der Upconversion Lumineszenz (grün und rot) gegen die Anregungsintensität ( $\lambda_{exc.} = 978$  nm) aufgetragen. Alle Geraden haben eine Steigung von 2. ► bulk  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er, ★ 16 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er/NaYF<sub>4</sub> (Abbildung 3.14 b), ▲ 34 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (Abbildung 3.10 a), ● 22\*51 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (Abbildung 3.11 a), ■ 14 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er, ◀ 15 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er (Abbildung 3.5 e) und ◆ 2-3 nm  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er Opferpartikel (Abbildung 3.4). Im Fall der Opferpartikel ist eine Sättigung der Fluoreszenz bei Anregungsintensitäten über 20 W zu beobachten. .... 124
- Abbildung Anhang 15: TEM Bilder von blau leuchtenden  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Tm<sub>0,2%</sub>/NaYF<sub>4</sub>-NP. .... 125
- Abbildung Anhang 16: XRD Bilder von blau leuchtenden  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Tm<sub>0,2%</sub>/NaYF<sub>4</sub>-NP. Referenz  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192)..... 125
- Abbildung Anhang 17: TEM Bilder von kubischen NaMnF<sub>3</sub>:Yb<sub>20%</sub>Er<sub>2%</sub> ..... 126
- Abbildung Anhang 18: Röntgendiffraktogramme von kubischen NaMnF<sub>3</sub>:Yb<sub>20%</sub>Er<sub>2%</sub>-NP Referenz  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> (PDF-Nr. 01-077-2042) ..... 126
- Abbildung Anhang 19: Röntgenpulverdiffraktogramm der NP Proben die für die größenabhängigen Aufnahme in Pflanzen verwendet wurden. a) und b) 15 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>/NaGdF<sub>4</sub>-Kern-Schale NP die in den Vorversuchen verwendet wurden und c) für die Hauptversuche. In d) ist die XRD Messung der 30 \* 60 nm großen  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-Nanostäbchen gezeigt. e)Referenz  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192)..... 127



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Pflanzenarten, in denen eine Aufnahme und ein Weitertransport von kubischen aufkonvertierenden Nanopartikeln <sup>+</sup> gezeigt wurde. ....	33
Tabelle 2: Ausbeute und Größe der Opferpartikel bei Synthesen mit unterschiedlicher Edukt-Konzentration .....	45
Tabelle 3: Die eingesetzte Zusammensetzung der Edukte und die Ergebnisse der XRF Messung der Na überschüssig hergestellten $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>(20%)</sub> ,Er <sub>(2%)</sub> -Opferpartikel und die daraus hergestellten $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>(20%)</sub> ,Er <sub>(2%)</sub> -Partikel.....	49
Tabelle 4: Zusammenfassung der Opferpartikelsynthesen mit niedrig siedenden Lösungsmitteln aus Abbildung 3.13 (Kristallgröße XRD: a- * c-Achse; d <sub>v</sub> = Volumenkorrigierter Kugeldurchmesser; <sup>+</sup> Mischphase aus den angegebenen $\beta$ - und 18 nm großen $\alpha$ -Partikeln) .....	58
Tabelle Anhang 1: Die eingesetzte Stöchiometrie der Edukte und die Ergebnisse der XRF Messung der SE überschüssig hergestellten $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>20%</sub> ,Er <sub>2%</sub> -Opferpartikeln und das Produkt nach Aufheizen der Opferpartikel auf 295°C.	106
Tabelle Anhang 2: Berechnete Größe der NPs aus Abbildung Anhang 5 mittels der Debye-Scherrer-Formel.....	107
Tabelle Anhang 3: Die verwendeten Opferpartikel (a und b) und daraus herausgestellten $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>20%</sub> ,Er <sub>2%</sub> -NP bei unterschiedlichen Opferpartikelkonzentrationen mit Ausbeute und Größe. ....	108
Tabelle Anhang 4: TEM Bilder Übersicht der Synthesereihe mit niedrig siedenden Lösungsmittel (beziehungsweise bei sehr schneller Injektion von 2333 $\mu$ l s <sup>-1</sup> mit ÖLS/Squalan) bei verschiedenen Zugabegeschwindigkeiten (siehe Abbildung Anhang 7).....	110
Tabelle Anhang 5: Übersicht der durchgeführten Synthesen in dieser Arbeit. (A: Aufheizmethode, HI: Heizinjektion, Abb.: Abbildung, OP: 2 nm kubische NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>20%</sub> Er <sub>2%</sub> -Opferpartikel).....	115

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
% (w)	Gewichtsprozent
°	Grad
μ	mikro
Abs	Absorption
Ag	Silber
Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Aluminiumoxid
C	Celcius
ca.	circa
ca.	Circa
Ce <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Ceroxid
cw	Dauerstrich (continuous wave)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
Em.	Emission
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Eisenoxid
FG	Frischgewicht
G	Erdbeschleunigung (m s <sup>-2</sup> )
HEDP	1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure)
HEEDA	N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin
l	Liter
m	milli (10 <sup>-3</sup> )
M	Molar (mol pro l)

mol	Stoffmenge
nm	Nanometer
NP	Nanopartikel
ODE	Oktadecen
ÖLS	Ölsäure
PTS	Pyranin; 8-Hydroxy-1,3,6-pyrentrisulfonsäuretrinitriumsalz
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SE	Seltene Erden
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Trockengewicht
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
Tr	Transmission
u. E.	unbestimmte Einheit
UCNP	Aufwärtskonvertierende Nanopartikel (engl. upconversion luminescent nanoparticle)
WH	Wuchshöhe
XRD	Röntgendiffraktometer (engl. X-ray diffraction)
ZnO	Zinkoxid
α	kubisch
β	hexagonal
Δ	delta
Θ	Theta
λ	Wellenlänge
v	Wellenzahl

---

## **Vorwort**

Diese Dissertation hat einen stark interdisziplinären Charakter mit einem chemischen und einem biologischem Schwerpunkt. Der chemische Teil befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung und Funktionalisierung von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln (UCNP: engl. upconversion luminescent nanoparticles), während sich der biologische Teil mit der Interaktion von Nanopartikeln mit Pflanzen beschäftigt. Aufgrund der stark unterschiedlichen Materialien und Methoden die in den einzelnen Kapiteln eingesetzt wurden, werden diese direkt am Ende der einzelnen Kapitel aufgeführt.

# 1 Einleitung

Nanomaterialien und Nanopartikel (NP) sind laut einer gesetzlich gültigen Definition, die im Rahmen der EU-Kosmetikverordnung erschienen ist, ein unlösliches oder biologisch beständiges und absichtlich hergestelltes Material mit mindestens einer äußeren Abmessung oder einer inneren Struktur im Bereich von 1 - 100 nm.<sup>[1]</sup> Die kleine Größe der Materialien führt zu verändertem physikochemischen Verhalten im Vergleich zum entsprechenden Bulkmaterial mit Abmessungen im Mikrometerbereich.<sup>[2]</sup> Die Eigenschaften der NP können dabei von der Größe, Form, Oberfläche und der Eigenschaft, Bindungen auszubilden, beeinflusst werden.<sup>[3]</sup>

Nanomaterialien sind in den letzten zwei Dekaden vermehrt in den Fokus der Forschung und Wirtschaft gerückt. Nanotechnologie ist aktuell eine Schlüsseltechnologie, die schätzungsweise im Jahr 2015 ein Marktvolumen von einer Billion Dollar beeinflusst.<sup>[4]</sup> Mittlerweile werden Nanopartikel im Tonnenmaßstab produziert und finden in vielen Produkten Anwendung. Großtechnisch produzierte nanopartikuläre Materialien sind TiO<sub>2</sub> (3 kt/a), SiO<sub>2</sub> (5,5 kt/a), ZnO (550 t/a), Kohlenstoffnanoröhrchen (300 t/a), Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (55 t/a), Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (55 t/a), Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (55 t/a), Ag (55 t/a), Fullerene (0,6 t/a) und Halbleiterpartikel (0,6 t/a).<sup>[5]</sup> Hauptanwendung finden diese Produkte in der Kosmetik als UV Schutz in Cremes (TiO<sub>2</sub>, ZnO), weißer Pigment-Zusatz in der Farbindustrie (TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>x</sub>) und als antimikrobieller Zusatzstoff in Farben und Kleidung (Ag).

Die hohe Produktionsmenge, gekoppelt mit dem Einsatzgebiet vieler Nanopartikel ermöglicht einen Eintrag dieser Materialien in die Umwelt.<sup>[1]</sup> Ausgehend von Berichten der Bundesregierungen in Deutschland und der Schweiz sind umfassende Studien zum Umweltverhalten nanopartikulärer Materialien bis jetzt jedoch nicht ausreichend erfolgt.<sup>[1,6-9]</sup>

## 1.1 Nanopartikel und Umwelt

Aufgrund der veränderten Eigenschaften des Materials im Nanometermaßstab greifen standardisierte Tests zur Erfassung von Umweltwirkungen, die für „klassische Chemikalien“ entwickelt wurden, nur unzureichend bei Nanomaterialien.<sup>[6]</sup> Es ist daher nicht verwunderlich, dass von der Politik spezielle Testmethoden und Risikoeinschätzungen für Nanomaterialien gefordert werden.<sup>[1,6]</sup> Besonders große Wissenslücken bestehen im Verhalten synthetischer NP in der Umwelt. So heißt es im Aktionsplan Nanotechnologie 2015, herausgegeben vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF; 2011) zum Thema „Nanomaterialien anthropogenen Ursprungs in der Umwelt – Belastungen für den Menschen“: „*Bisher ist noch*

nicht untersucht, ob und in welchem Ausmaß Nanomaterialien anthropogenen Ursprungs über die Verunreinigung von Boden, Wasser und Luft ungewollt in Lebensmittel gelangen können. Es soll daher eine Abschätzung möglicher ungewollter Eintragsquellen von Nanomaterialien in Lebensmittel erfolgen. Dazu müssen Analysetechniken und -methoden weiterentwickelt werden“. Weiter heißt es „Die Forschungsinitiativen zu den möglichen Umweltrisiken von Nanomaterialien sind in den letzten Jahren rasant angestiegen. Dennoch bestehen besonders im Umweltbereich Wissenslücken. (...) Hier gilt es, den gesamten Produktlebenszyklus und die Entsorgungswege wie z. B. Abwasser mit einzubeziehen, sowie die existierenden Methoden (z. B. standardisierte Tests zur Erfassung der ökotoxischen Wirkung nach ISO (International Organization for Standardization) oder OECD (Organisation for Economic Co-Operation and Development)) an die Untersuchung von Nanomaterialien anzupassen. Eine besondere Schwierigkeit stellt dabei die Herstellung von Referenzmaterialien und stabilen Testsuspensionen dar“.<sup>[1]</sup> Einige wenige wissenschaftliche Untersuchungen zum ökotoxikologischen Effekt von NP auf Organismen wurden mittlerweile durchgeführt, allerdings bezieht sich die Mehrzahl dieser Tests auf Untersuchungen an Organismen in Wasser-Ökosystemen, vor allem an Mikroorganismen, aquatischen Wirbellosen und verschiedenen Fischarten.<sup>[1,6]</sup> Bisher wurden nur wenige Arbeiten zum Verhalten von Nanopartikeln gegenüber Pflanzen durchgeführt, obwohl Pflanzen als Primärproduzenten einen starken Fokus in der NP-Umweltbeziehung haben sollten.<sup>[3,10–20]</sup>

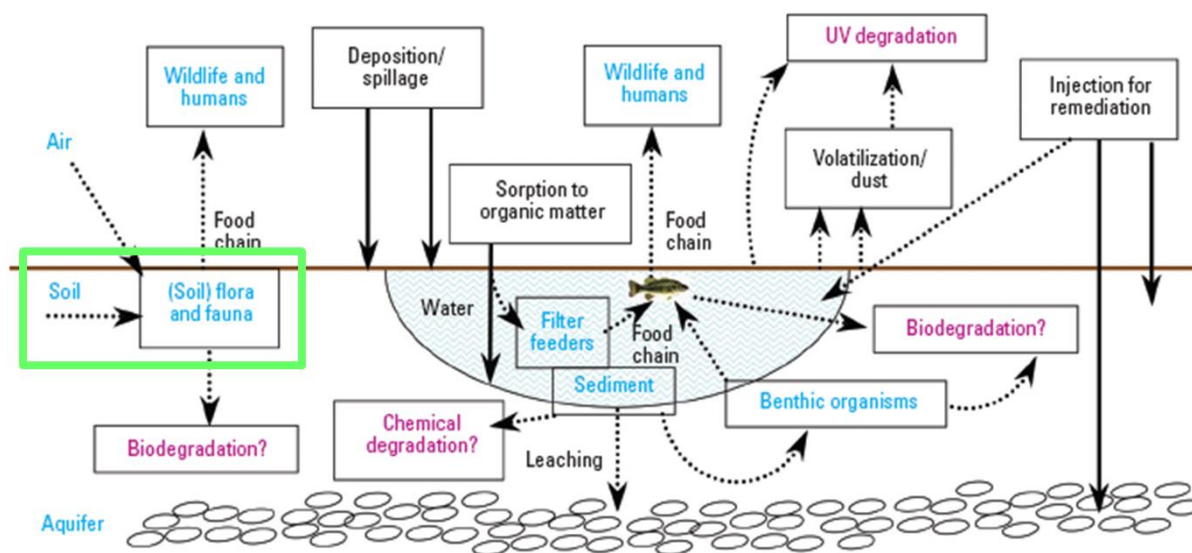


Abbildung 1.1: Mögliche Wege des Eintrags, Aufnahme, Verteilung und Abbau von Nanopartikeln (NP) in der Umwelt. Grün markiert wurde das in dieser Arbeit untersuchte Teilgebiet der NP-Pflanzen-Interaktion. ( ·····► : unbekannte Wege der NP-Aufnahme; —► : bekannte Wege der NP-Aufnahme) Modifiziert nach Oberdörster 2005.<sup>[21]</sup>

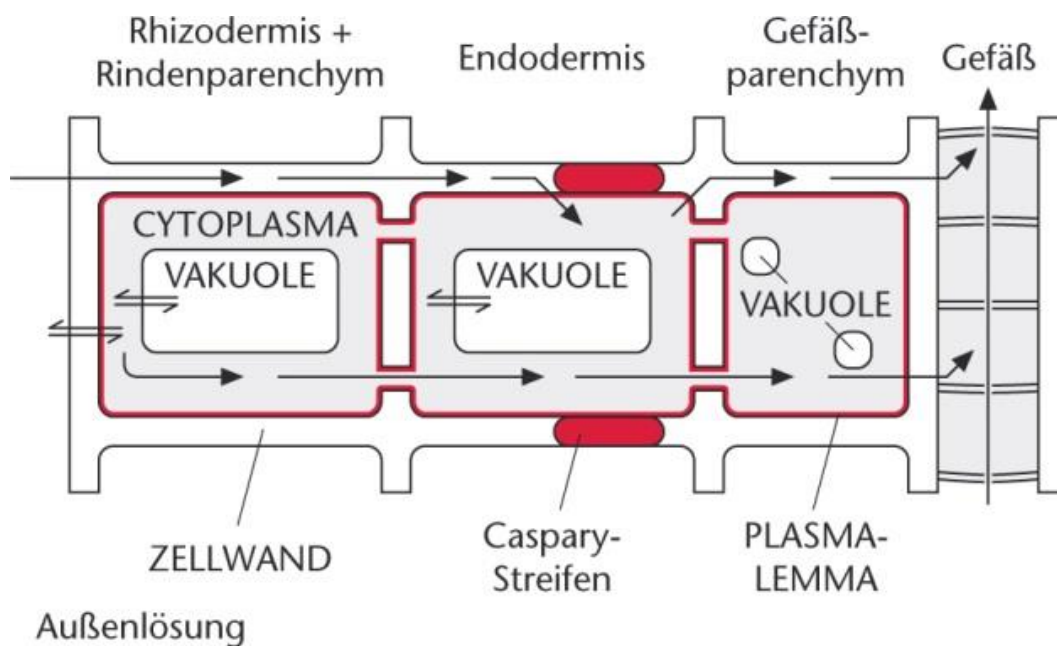
Die Interaktion von NP und der Umwelt ist ein sehr komplexes Themengebiet und setzt sich aus mehreren Teilgebieten zusammen (Abbildung 1.1). Grundsätzlich kann zwischen dem Eintrag der NP in die Umwelt, welcher bekannt ist, und der unbekanntem Verteilung in der Umwelt unterschieden werden. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der möglichen Aufnahme von NP durch Pflanzen (Abbildung 1.1 grüner Kasten). Unter den pflanzlichen Untersuchungsobjekten befinden sich Kulturpflanzen, die als Nahrungsmittel genutzt werden, um einen potentiellen Eintrag der NP in die Nahrungsmittelkette des Menschen zu untersuchen.

## 1.2 Aufnahme von Nanopartikeln durch Pflanzen

Wie weiter unten ausgeführt, besteht Grund zur Annahme, dass Nanopartikel wie andere Stoffe (z.B. Nährionen) mit der Wasseraufnahme über die Wurzel in die Pflanze gelangen. Die Verteilung und Fernausbreitung von Wasser und darin gelöster Partikel wird in Pflanzen vom Transpirationsstrom (Kohäsions-Tensions-Theorie) getragen. Wasser, darin gelöste Ionen sowie organische Verbindungen werden über die Rhizodermis aufgenommen und gelangen über die Wurzelrinde letztendlich in die Wasserfernleitungsbahnen (Xylemelemente: Tracheen und Tracheiden) im Zentralzylinder der Wurzel, mittels derer Wasser und gelöste Ionen in sämtliche Organe der Pflanze transportiert werden. Der Transpirationsstrom setzt sich aus dem Wurzeldruck, der Kapillarkraft (Kohäsionskräfte des Wassers und Adhäsionskräfte des Wassers mit den Xylemwänden) und dem Transpirationssog zusammen. Die treibende Kraft für den Transpirationssog und auch die Hauptantriebskraft ist ein Wasserpotentialgefälle zwischen den transpirierenden Oberflächen der Pflanzen (hauptsächlich die Blätter) und der Umgebung.<sup>[22]</sup>

Der Wurzeldruck ist ein hydrostatischer Druck. Durch einen aktiven Transport werden Ionen durch die Endodermis über die Membran in den Zentralzylinder transportiert und erhöhen dort das osmotische Potential. Daraus resultiert ein stärker negatives Wasserpotential im Zentralzylinder der Wurzel. Ist dieses stärker negativ als das des Bodens beziehungsweise der Wurzelrinde, strömt Wasser osmotisch in den Zentralzylinder. Der Weg des Wassers in die Wurzel ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Dieses kann über den apoplastischen Weg (außerhalb der Protoplasten) durch die Zellwände und die Zellwandzwischenräume bis zur Endodermis gelangen. Die in den Zellwänden vorhandene Cellulose ist in Strängen, sogenannten Micellen (Micellarsträngen) angeordnet. Diese sind wiederum in Fibrillen organisiert. Wichtig für den Transport von Wasser durch diese Strukturen sind die Zwischenräume der Micellen und Fibrillen. Die Poren im Intermicellarraum sind etwa 1 nm groß, während die Poren im Interfibrillärraum einen Durchmesser von 5 bis 30 nm aufweisen. Im Vergleich dazu sind Wassermoleküle etwa 0,3 nm, Natriumionen mit Hydrathülle zwischen 0,5 bis 0,7 nm

und Glukosemoleküle 0,75 nm groß.<sup>[23]</sup> Alternative Transportwege von Wasser in der Wurzel führen durch die lebende Zelle, den Protoplasten. Bei diesem symplastischen Weg bewegt sich das Wasser über Plasmodesmen und Aquaporine in den Zellmembranen von Zelle zu Zelle. Die durchschnittliche Größe der Plasmodesmen beträgt 20 nm und der Innendurchmesser der Aquaporine entspricht dem Durchmesser eines Wassermoleküls (0,3 nm).<sup>[24]</sup> Beim transzellulären Weg bewegt sich das Wasser durch den Protoplasten, wobei die Zentralvakuole nicht betroffen ist. Bei den beiden Wegen, die durch den lebenden Teil der Zellen führen (symplastischer und transzellulärer Weg) muss mindestens eine Zellmembran überquert werden.<sup>[25]</sup> Jede Zellmembranüberquerung stellt einen selektiven Aufnahmeschritt da.<sup>[26,27]</sup>



Aus: Strasburger, *Lehrbuch der Botanik*, 36. Aufl.  
© Spektrum Akademischer Verlag GmbH 2008

**Abbildung 1.2: Transportwege des Wassers und darin gelöster Stoffe in der Wurzel. Wasser kann dabei über die Zellwände (Apoplastischer Weg) oder über das Cytoplasma (Symplastischer Weg) bis zu der Endodermis mit dem Caspary-Streifen (ringförmige Suberin Einlagerungen) gelangen. Der Caspary-Streifen verhindert einen Weitertransport über die Zellwand, sodass spätestens ab der Endodermis ein symplastischer Transport erfolgt. Im Gefäßparenchym kann wieder neben dem symplastischen ein apoplastischer Transport in die Gefäße der Wurzeln erfolgen. Abbildung nach Strasburger 36. Auflage<sup>[28]</sup>**

Aktuell sind in der Literatur nur wenige Arbeiten über Aufnahme und Toxizität von NP in Pflanzen zu finden. Es handelt sich hier um ein junges Forschungsfeld und ein Großteil der Untersuchungen befasst sich mit der Applikation von NP während der Keimphase von Pflanzen oder auf Untersuchungen von Pflanzenzellkulturen.<sup>[11]</sup> Bei den wenigen Arbeiten zur Aufnahme von NP durch adulte Pflanzen wurde eine Aufnahme und Translokation der NP



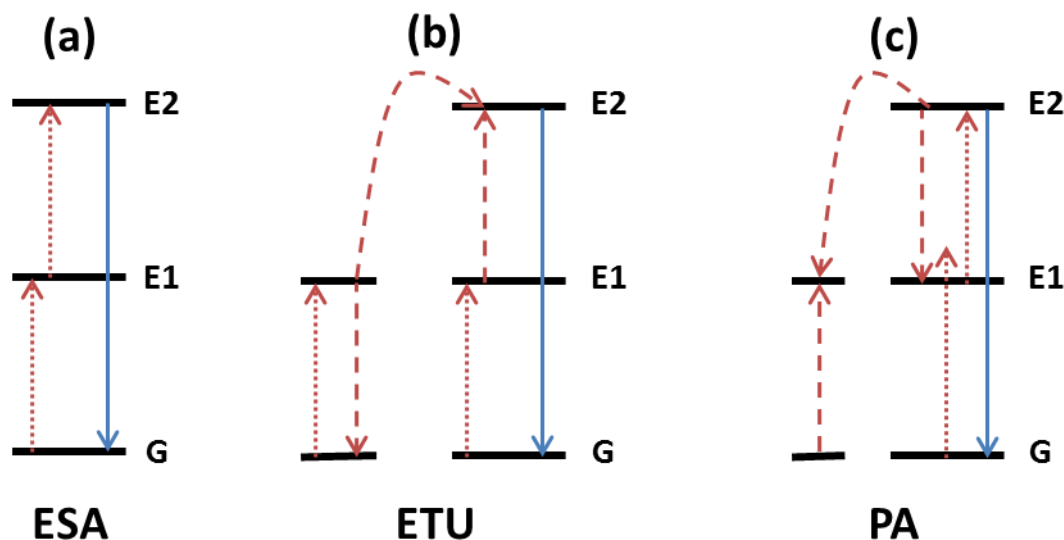
über das Wasserfernleitungssystem beobachtet. Die Arbeiten hierzu wurden mit  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$  und Fullerenen durchgeführt.<sup>[12,15,20,29–31]</sup> Bislang ist weitestgehend aber immer noch unbekannt, wie und mit welcher Geschwindigkeit NP aufgenommen und im Pflanzenkörper verteilt werden, ob die Aufnahme und Verbreitung in verschiedenen Pflanzengruppen einheitlich verläuft, und welche Effekte eine NP-Aufnahme auf die Pflanzenorganismen hat.

Eine bislang völlig unberücksichtigte Problematik bei der Erforschung von Wechselwirkungen zwischen Pflanzen und NP ist die große Diversität der Nanopartikel in Bezug auf ihre Oberflächeneigenschaften und potentielle Toxizität. Es wäre deshalb wünschenswert nicht jeden Nanopartikeltyp separat untersuchen zu müssen, sondern NP nach ihren (toxikologischen) Eigenschaften (z.B. nach ihrer Größe) gruppieren zu können.

### **1.3 Aufwärtskonvertierende Nanopartikel (UCNP)**

Bei der Aufwärtskonversion handelt es sich um einen nichtlinearen optischen Prozess, bei dem die Absorption von zwei oder mehr Photonen längerer Wellenlänge zur Emission eines oder mehrerer Photonen kurzer Wellenlänge führt. Dieser Prozess wurde erstmals 1966 von Auzel beschrieben und gehört zur Klasse der Anti-Stokes-Verschiebungen. Man unterscheidet drei Mechanismen, zum einen den APT-Effekt (Additionde Photon par Transfert d'Énergie) auch ETU (energy transfer upconversion) genannt, zum zweiten der ESA (excited state absorption) und zum dritten der PA (Photon Avalanche).<sup>[32,33]</sup> Allen Mechanismen liegt eine Absorption von zwei oder mehreren Photonen über metastabile, langlebige Zustände von Übergangsmetall oder Lantanoidionen in einen hohen angeregten Zustand zu Grunde. Aus diesem höheren Zustand relaxieren die Ionen in den Grundzustand wobei Photonen freigesetzt werden. Bei ESA erfolgt die schrittweise Absorption und die Emission der Photonen durch dasselbe Ion (Abbildung 1.3 a). Bei ETU wird ein Teil oder die gesamte benötigte Energie von einem als Sensibilisator genannten Ion absorbiert und auf das emittierende Ion (Aktivator) übertragen (Abbildung 1.3 b).<sup>[34,35]</sup> Die PA induzierte Aufwärtskonversion unterstützt einen ungewöhnlichen Pumpmechanismus, welcher eine Pumpintensität über einem bestimmten Grenzwert benötigt. Der PA Prozess startet mit einer Population des E1 durch eine nicht resonante schwache Grundzustandsabsorption. Diese wird gefolgt von einem resonanten ESA, um das sichtbare lichtemittierende Niveau E2 zu bevölkern (Abbildung 1.3 c). Nach der Population des metastabilen Zustandes E2 tritt eine „cross-relaxation“ zwischen dem angeregten Ion und einem benachbarten Ion im Grundzustand auf, welches zu der Besetzung des E1 Niveaus in beiden Ionen führt. Durch weitere Grundzustandsabsorptionen

und „cross-relaxation“ werden die E2 Niveaus exponentiell besetzt und es wird eine starke Aufwärtskonversion produziert.<sup>[36]</sup>



**Abbildung 1.3:** Aufwärtskonvertierende Prozesse für Lanthanid dotierte Kristalle. a) ESA (excited state absorption), b) ETU (energy transfer upconversion) und c) PA (photon avalanche). Die gepunkteten, gestrichelten und durchgezogenen Pfeile stellen die Photonen Anregung, den Energietransfer und die Emissionsprozesse dar.<sup>[35]</sup>

Im Vergleich zu klassischen Leuchtstoffen, deren Emissionswellenlänge kleiner als die Anregungswellenlänge ist und Effizienzen bis zu 90 % haben, ist die Effizienz der Aufwärtskonversion sehr gering.<sup>[37,38]</sup> Theoretisch ergibt sich aufgrund der Tatsache, dass mehrere Photonen benutzt werden, um ein Photon zu generieren, eine maximale Quantenausbeute von 50 % bei einem Zweiphotonen Prozess und 33% bei einem Dreiphotonen Prozess.<sup>[39]</sup> Realistisch liegen diese Werte noch deutlich unter den theoretischen. Die bisher höchste angegebene Quantenausbeute wurde 2012 von Faulkner et al. gemessen und beträgt ca. 20 %. Es handelt sich hierbei um eine Mischphase aus hexagonalem (80 - 90 %) und kubischem (20 - 10 %)  $\text{NaYF}_4$ , dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}$  (20 %) und  $\text{Er}^{3+}$  (2 %) mit einer Kristallgröße von 4,5  $\mu\text{m}$  für den hexagonalen und 0,5  $\mu\text{m}$  für den kubischen Anteil. Das Material wurde aus Metalltrifluoracetaten in einer Festkörpersynthese bei 700 °C unter Luftatmosphäre in einem Quarzrohr hergestellt.<sup>[40]</sup> Bei nanopartikulärem Material liegt die Effizienz noch deutlich unterhalb des makrokristallinen Materials. Hierbei ist eine Größenabhängigkeit der Quantenausbeute zu beobachten, die allerdings auch bei Anwendung einer passivierenden Schale unter 0,30 % liegt (8-10 nm : 0,005 %; 30 nm : 0,10 % ; 100 nm : 0,30 %; >> 100 nm : 3,0%).<sup>[39]</sup>

In diesem System ist das Ytterbium Ion ein idealer Sensibilisator. Das  $\text{Yb}^{3+}$  Ion weist ein sehr einfaches Energielevel-Schema mit nur einem angeregten 4f Level dem  $^2F_{5/2}$  auf (Abbildung

1.4). Die Absorptionsbande dieses Ions liegt um 980 nm und zeigt einen relativ hohen Absorptionsquerschnitt, im Vergleich zu den anderen Lanthanidionen. Der  ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$  Übergang weist eine ähnliche Energiedifferenz wie einige f-f Übergänge vom Grundzustand der Ionen  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  und  $\text{Ho}^{3+}$  auf, so dass ein Energietransfer vom Ytterbiumion auf diese möglich ist. Die Sensibilisatorkonzentration liegt bei den aufwärtskonvertierenden NP mit 20 % relativ hoch, wobei die Aktivatorkonzentration relativ gering ist ( $\text{Tm}^{3+}$  0,2 % und  $\text{Er}^{3+}$  2%). Folgend dem ETU-Modell (Abbildung 1.4) des  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  System erreicht das  $\text{Er}^{3+}$  seinem angeregten  ${}^4F_{7/2}$  – Zustand durch aufeinanderfolgenden Transfer der Energie eines oder mehrerer benachbarter angeregter  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen. Die Effizienz dieses Prozesses hängt von der Besetzungsrate des  ${}^4I_{11/2}$  Zustandes ab, wobei diese mit zunehmender Lebensdauer des Zustandes steigt. Durch strahlungslose Multiphononenrelaxation werden die  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  und  ${}^4F_{9/2}$  besetzt. Beim Übergang in den  ${}^4I_{15/2}$  Grundzustand emittiert das Ion schließlich grünes und rotes Licht.<sup>[41,42]</sup>

Nanoskaliges  $\text{NaYF}_4$ , welches mit Ytterbium(III)- und Erbium(III)-Ionen dotiert unter Anregung im infrarotem Licht ( $\lambda_{\text{ANR}}$  970 - 980 nm) eine helle, im sichtbaren Licht liegende aufwärtskonvertierende Fluoreszenz zeigt, bietet in der Diagnostik mehrere Vorteile.<sup>[35,44]</sup> Die hohe chemische Stabilität und hohe Resistenz gegen Ausbleichen ermöglicht einen Nachweis des Markers auch nach langer Verweil-, beziehungsweise Belichtungszeit.<sup>[45–47]</sup> Die Anregung im nahen infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ( $\lambda_{\text{ANR}}$ : 974 nm) bedingt eine geringe Autofluoreszenz der biologischen Objekte und einen Nachweis in tieferen Gewebeschichten.<sup>[43,45,48]</sup> Die  $\text{Er}^{3+}$ -Linienemission der Nanopartikel ermöglicht eine, nach Art eines optischer Fingerabdruck, eindeutige Charakterisierung der Partikel in der Mikroskopie.<sup>[31,49]</sup> Durch die kristalline Struktur der Nanopartikel und der hohen Atommasse der verwendeten Elemente (Yb, Er) ist neben der Fluoreszenzmikroskopie auch die Elektronenmikroskopie als bildgebendes Verfahren geeignet zum Nachweis der Nanopartikel in biologischen Geweben.<sup>[50]</sup> Darüber hinaus ist eine Massenbestimmung der NP mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) aufgrund der niedrigen Detektionsgrenze der verwendeten Elemente, auch in tieferen organischen Schichten mit hohen Sensitivitäten, möglich.<sup>[51]</sup>

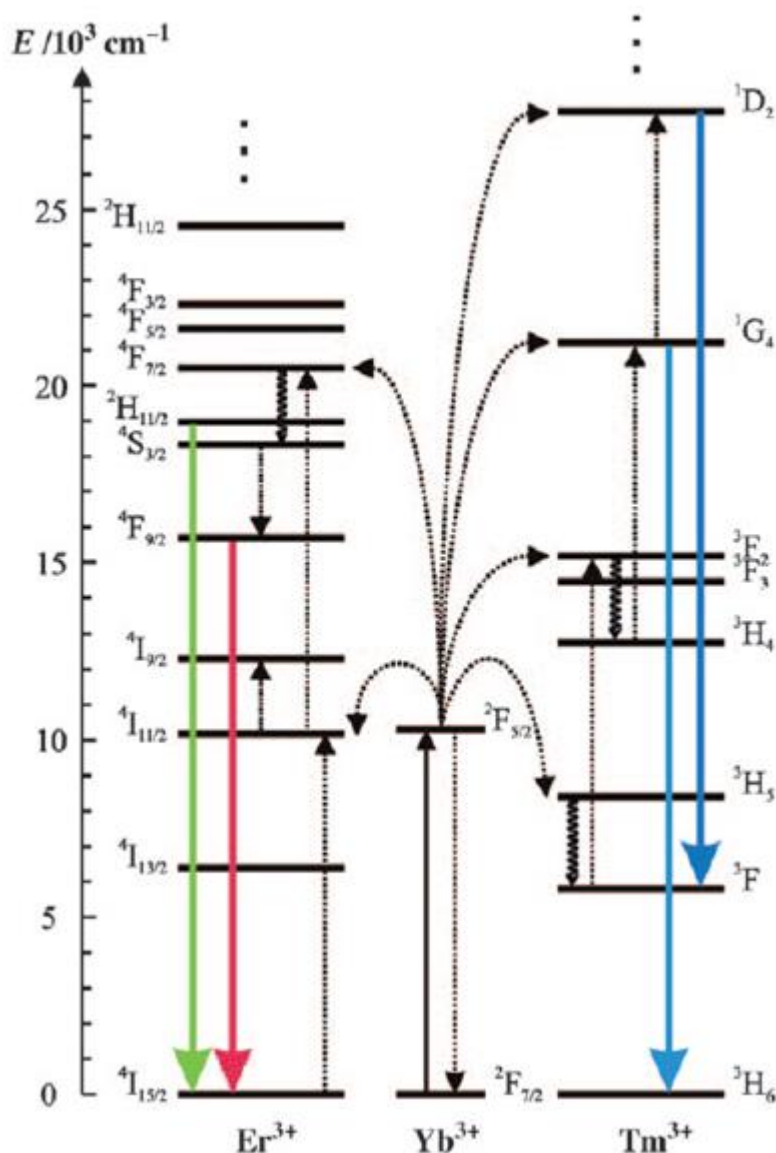


Abbildung 1.4: Energieniveaudiagramm für die Systeme mit  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen sensibilisierte und sowohl mit  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen als auch mit  $\text{Tm}^{3+}$ -Ionen aktivierte Systeme. Die Anregung erfolgt im unsichtbaren nahen infraroten Bereich (ca. 980 nm) bei sichtbarer Emission. Die Pfeile bilden strahlende und nichtstrahlende Energietransferprozesse sowie Multiphononenrelaxationsprozesse ab.<sup>[43]</sup>

## 1.4 Synthese von Nanopartikeln

Die Eigenschaften von Nanopartikeln und somit ihre Funktion werden durch ihre Form, Größe und Größenverteilung bestimmt. Bekannte Beispiele sind die größenabhängigen optischen Eigenschaften von Halbleiter Nanopartikeln, der Größeneffekt auf die katalytische Aktivität, die Bedeutung enger Größenverteilungen bei Einsatz von Nanopartikeln als magnetische Speichermedien, und die Größen- und Formselektive intrazelluläre Aufnahme von Nanopartikel bei medizinischen und diagnostischen Anwendungen.<sup>[31,52–56]</sup> Die präzise Kontrolle

der Partikeleigenschaften muss durch die Entwicklung geeigneter Synthesemethoden gewährleistet werden.

Nanokristalle mit definierten Größen und Formen werden vorwiegend über Flüssigphasenprozesse hergestellt. Eine angepasste Methode, welche zur Synthese von monodispersen Quantenpunkten, Metallnanopartikeln und nanokristallinen Metalloxiden eingesetzt wird, ist die Heißinjektionsmethode.<sup>[57,58]</sup> Die Methode basiert auf der schnellen Injektion von Präkursoren, wie Lösungen von Organometallverbindungen oder Metallsalze von amphiphilen Komponenten, in heiße Lösungen aus amphiphilen oder koordinierenden Lösungsmitteln. Aufgrund der hohen Temperatur ist die Zersetzungsrates der Präkursoren hoch, woraus eine Übersättigung von reaktiven Monomeren in der Lösung resultiert, die wiederum oft eine hohe Nukleationsrate von Partikelkeimen bedingt. Im Falle eines diffusionskontrollierten Wachstums erfolgt aufgrund der Übersättigung von Monomeren eine besonders starke Fokussierung der Partikelgrößenverteilung, welches als Resultat monodisperse Proben ergibt.<sup>[59–62]</sup> Die Physikochemischen Aspekte der Heißinjektionsmethode werden detailliert in mehreren Übersichtsartikeln diskutiert.<sup>[52,55,63]</sup>

Nach einer Theorie von Dagtepe und Chikan, basierend auf dem kinetischen Modell von Talapin, kann die gewünschte Fokussierung der Partikelgrößenverteilung auch beobachtet werden, wenn anstelle von molekularen Präkursoren sehr kleine Nanopartikel benutzt werden. Diese werden aufgrund ihrer Funktion als Opferpartikel bezeichnet. Aufgrund der höheren Löslichkeit kleinerer Partikel im Vergleich zu größeren Partikeln gleichen Materials (Gibbs-Thomson-Effekt), führt der Einsatz von Opferpartikeln als Edukt zu einer hohen Monomerkonzentration, sodass die großen NP unter Übersättigungsbedingungen wachsen.<sup>[59,64]</sup> Es wurde auch theoretisch gezeigt, dass eine Fokussierung der Partikelgrößenverteilung unter einer solchen konstanten Produktion neuer Monomere eintritt.<sup>[61]</sup>

Beim Einsatz von Opferpartikeln als Präkursoren zeigen sich mehrere Vorteile im Vergleich zu molekularen Präkursoren. Erstens sind sie ideale Edukte da sie identische, beziehungsweise sehr ähnliche Zusammensetzung wie das Endprodukt aufweisen (single source precursor). Zweitens erfolgt die Synthese in Abwesenheit jeglicher Nebenprodukte, da diese schon während der Synthese der Opferpartikel entfernt wurden. Zum dritten sind die kleinen Opferpartikel auch in hohen Konzentrationen leicht im Reaktionsmedium kolloidal löslich, da die Dispergierbarkeit durch die Zunahme der Partikeloberfläche und Anzahl der organischen Oberflächenliganden mit abnehmender Größe steigt. Somit ist eine hohe Produktionsmenge der NP pro Syntheseansatz möglich. Trotz dieser Vorteile fanden Opferpartikel bis jetzt kaum Beachtung als Präkursoren.<sup>[65,66]</sup>

In dieser Arbeit wird zum ersten Mal der Einsatz von Opferpartikeln in der Heißinjektionsmethode anhand der Synthese von  $\beta$ - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  Nanokristallen gezeigt. Dieses Material findet momentan große Beachtung, da es das Phänomen der aufwärtskonvertierenden Lumineszenz zeigt (siehe Kapitel 1.3). Aktuell werden zur Synthese von nanokristallinen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  vorwiegend molekulare Präkursoren wie Metalltrifluoracetate genutzt. Durch schnelles Hochheizen in hochsiedenden Lösungsmitteln oder durch Heißinjektion der gelösten Präkursoren werden monodisperse Partikel des oben genannten Materials hergestellt.<sup>[67–70]</sup> Es ist bekannt, dass sehr kleine ( $< 2$  nm)  $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  Nanokristalle in der kubischen  $\alpha$ -Phase als Zwischenprodukt, während der Synthese von  $\beta$ - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  Nanokristallen, entstehen.<sup>[71–73]</sup> Es wurden bereits kleine  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$  Nanokristalle als Edukte für die Synthese größerer Nanokristalle der hexagonalen Phase angewendet. Zum einen durch Aufheizen kubischer Partikel in einem Gemisch aus Ölsäure und Oktadecen zusammen mit Natriumfluorid.<sup>[71]</sup> Zum anderen durch den Einsatz von Opferpartikeln zur Bildung heterogener Schalen auf  $\beta$ - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  Nanokristallen.<sup>[74]</sup> Die Anwendung ternärer Fluoride als Opferpartikel und Edukt in der Heißinjektionsmethode zur Bildung monodisperser Kerne wurde bislang nicht untersucht.

### 1.5 Ziele und Struktur der Arbeit

Diese Arbeit hat zwei Teilziele. Zum einen liegt der chemische Schwerpunkt auf der Synthese, Charakterisierung und Funktionalisierung von monodispersen hexagonalen ( $\beta$ )  $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -Nanokristallen mit definierten Größen und einer relativ effizienten aufwärtskonvertierenden Lumineszenz. Die Funktionalisierung, die zur Fähigkeit der Dispergierbarkeit in Wasser führt, soll mit 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP) erfolgen, da dieses System bereits erfolgreich getestet wurde.<sup>[75]</sup> Zum anderen erfolgen im biologischen Teil *in vivo* Untersuchungen zur Interaktion zwischen Pflanzen und Nanopartikeln. Hierbei soll die Aufnahme der Partikel über die Wurzel und die Verteilung in der Pflanze untersucht werden. Hierzu werden neben Orchideen, die Luftwurzeln besitzen, auch Kulturpflanzen untersucht, die als Nahrungsmittel Verwendung finden. Für diese Tests sollen in ersten Versuchen mit HEDP funktionalisierte polydisperse kubische ( $\alpha$ )  $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ -NP eingesetzt werden. In weiteren Versuchen sollen monodisperse  $\beta$ - $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  mit verschiedenen definierten Größen eingesetzt werden um Erfahrungen über die Größenabhängigkeit der Aufnahme zu erhalten. Dazu muss eine neue Synthesemethode entwickelt werden, mit der die Größe, Form und Phase des Endproduktes eingestellt werden kann. Darüber hinaus soll ein Weg erarbeitet werden, die Produktionsmengen dieser Synthese in den Gramm-Maßstab zu erhöhen um den Bedarf an NP für die Pflanzenversuche zu decken. Bis dato sind nur Synthesen von  $\beta$ -

NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er im Milligramm-Maßstab bekannt. Anschließend muss eine neue Methode der HEDP-Funktionalisierung für die  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er-NP gefunden werden, da bei Synthesen dieses Materials andere Liganden verwendet werden. Im letzten Schritt sollen diese Partikel an Pflanzen getestet werden, um Informationen, sowohl zur Größenabhängigkeit und Geschwindigkeit der Aufnahme, als auch zur Konzentration und Verteilung der UCNP in der Pflanze, zu bekommen. Im Anschluss an diese Versuche sollen die UCNP im Hinblick auf ihre Eignung als Referenzmaterial zur Untersuchung der Interaktion von Nanopartikeln mit Pflanzen diskutiert werden. In den einzelnen Kapiteln werden methodisch stark unterschiedliche Thematiken behandelt. Aus diesem Grund wurden die zu einem Hauptkapitel gehörenden Materialien und Methoden in einem Unterkapitel am Ende eines jeden Kapitels behandelt.

## 2 *In vivo* Experimente mit polydispersen UCNP an Pflanzen

Für erste Experimente zur Interaktion von Nanopartikeln mit Pflanzen wurden in dieser Arbeit kubische NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er Nanopartikel via einer Synthese in N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin (HEEDA) hergestellt und einem anschließenden Ligandenaustausch mit 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP) unterzogen.<sup>[76,77]</sup> Durch die Nachbehandlung mit HEDP waren die Partikel kolloidal in Wasser dispergierbar, welches ein wichtiges Kriterium zum Einsatz in biologischen Systemen ist. Als pflanzliches Modellobjekt dienten anfangs Hybride von epiphytisch lebenden Orchideen der Gattung *Phalaenopsis* (Epiphyt = Aufsitzerpflanze; Epiphyten leben auf anderen Pflanzen, oder auf Substrat ohne in der Erde zu wurzeln). Grund für die Wahl dieses Objektes sind die leicht zu untersuchenden Luftwurzeln mit einem großen Wurzeldurchmesser und die Verfügbarkeit der Pflanze. Später wurden die Untersuchungen unter anderem auf im Boden wurzelnde Pflanzen, wie *Arabidopsis thaliana* (Acker-Schmalwand), *Lepidium sativum* (Kresse) und *Hordeum vulgare* (Gerste) ausgeweitet.

### 2.1 Kenntnisstand vor Beginn der Promotion zur Aufnahme von UCNP in Pflanzen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurden einige wenige Arbeiten zur Aufnahme von NaYF<sub>4</sub> in Pflanzen vor Beginn dieser Dissertation angefertigt. Diese wurden in meiner Examensarbeit unter dem Thema „Wasseraufnahme über Luftwurzeln bei epiphytischen Orchideen und Araceen: Entwicklung neuer Messmethoden auf der Basis von Nanopartikeln“ durchgeführt und 2008 in einer Fachzeitschrift unter dem Titel „*In Vivo* Imaging of the Uptake of upconversion Nanoparticles by Plant Roots“ publiziert.<sup>[31,75]</sup> In diesen Arbeiten wurden erste Untersuchungen zur Aufnahme von polydispersen HEDP funktionalisierten  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>-NP in *Orchideen* und *Brassicaceen* über die Wurzeln nachgewiesen. Diese Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit Anja Hischemöller, die ihren Schwerpunkt in der Synthese und HEDP Funktionalisierung der UCNP hatte. In Kapitel 2.1 werden die Hauptergebnisse dieser Arbeiten kurz zusammengefasst.

Wie oben erwähnt, wurden die Partikel in einer Synthese mit HEEDA als koordinierendes Lösungsmittel hergestellt. Die Synthese wurde 2004 von Heer et al. entwickelt.<sup>[77]</sup> Die kubische Kristallstruktur der Proben, sowie die mittlere Kristallgröße der Partikel lässt sich durch die XRD Daten und die Anwendung der Scherrer-Debye-Formel ermitteln. Die mittleren



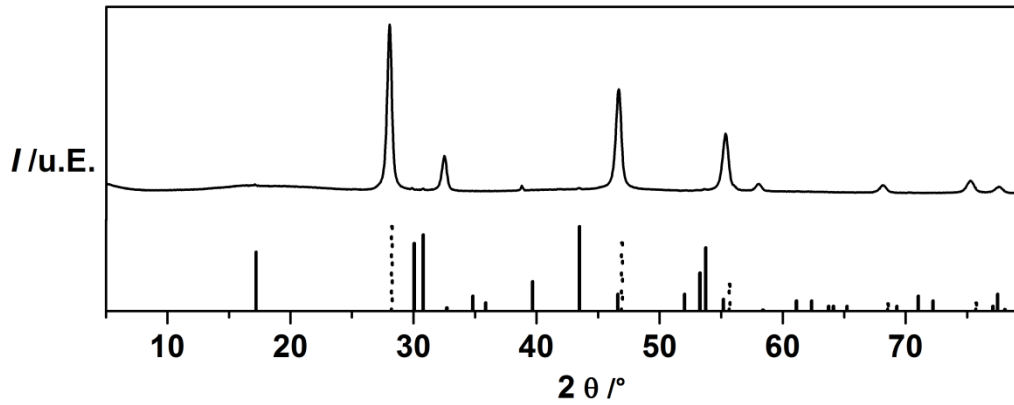


Abbildung 2.1: Röntgendiffraktogramm einer in den Pflanzenversuchen eingesetzten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$  NP Proben. Referenz  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192).

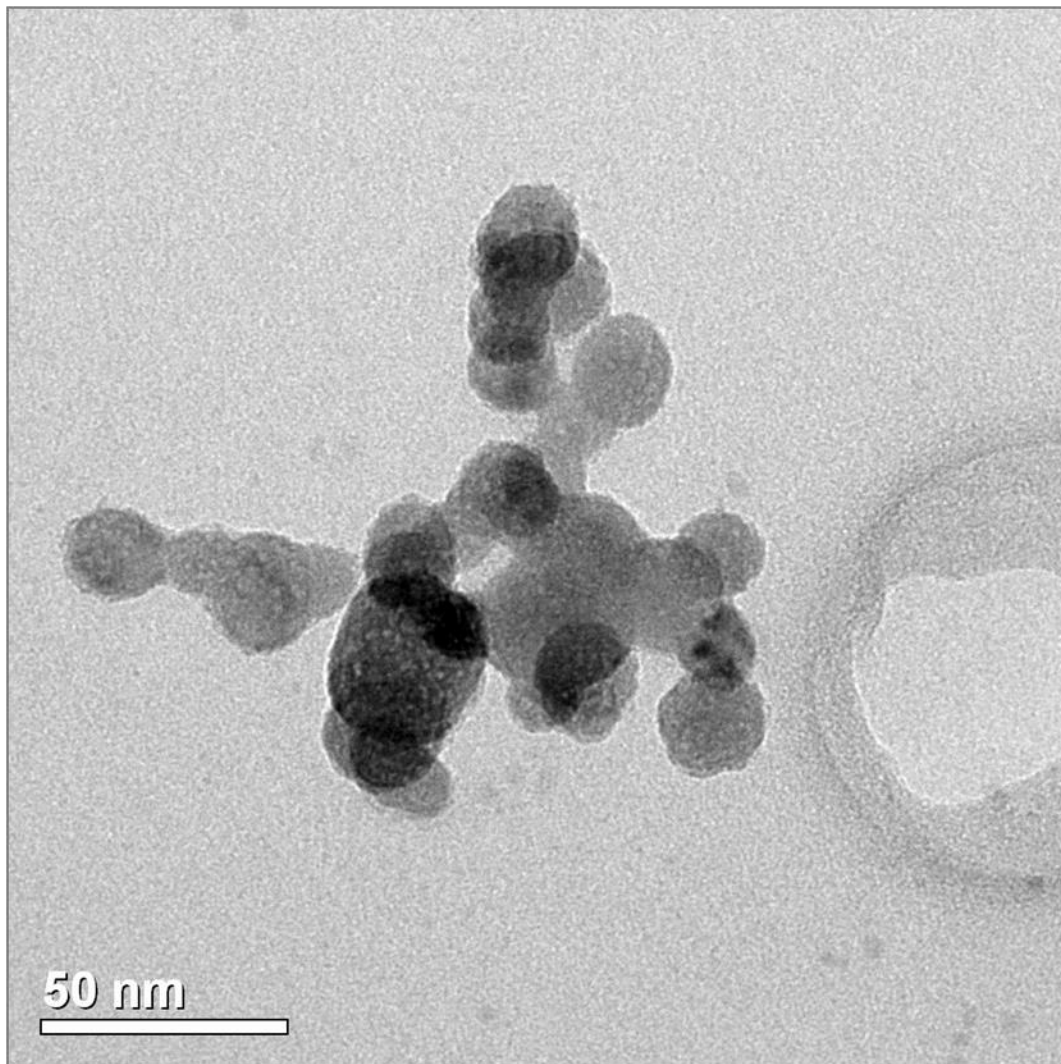


Abbildung 2.2: TEM Bild einer Probe von  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$  NP, die in den Pflanzenversuchen eingesetzt wurden.

Kristallgrößen bei den verwendeten Proben lagen zwischen 30 und 50 nm (Abbildung 2.1). Ausgehend von den TEM Untersuchungen (Abbildung 2.2) wird eine breite Größenverteilung der Proben angenommen, da NP von 5 bis 50 nm gefunden wurden. Die exakte Verteilung kann nicht genau ermittelt werden, da die Proben die Tendenz haben spätestens während der Präparation für die TEM Messung zu agglomerieren.

In Abbildung 2.3 ist ein Fluoreszenzspektrum einer Pulverprobe der Partikel unter Anregung eines Dauerstrichdiodenlasers bei einer Wellenlänge von 978 nm und einer Laserausgangsleistung von 1 W bei einem Strahldurchmesser von 5 mm zu sehen. Deutlich sind die Erbium Emissionslinien im roten (660 nm) und grünen (540 nm) Spektralbereich zu erkennen.

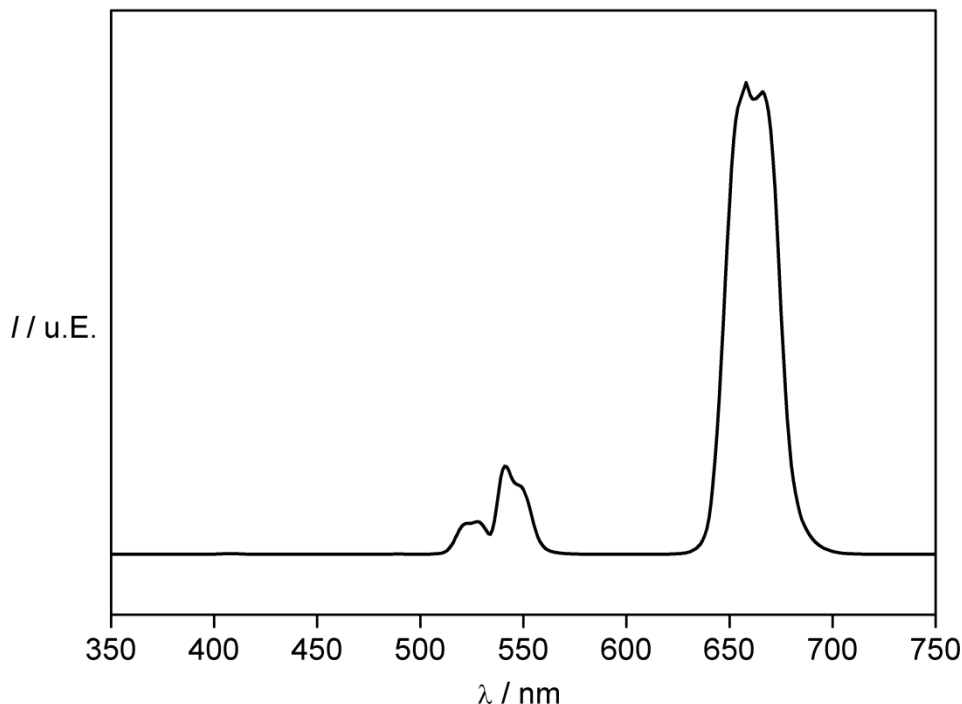
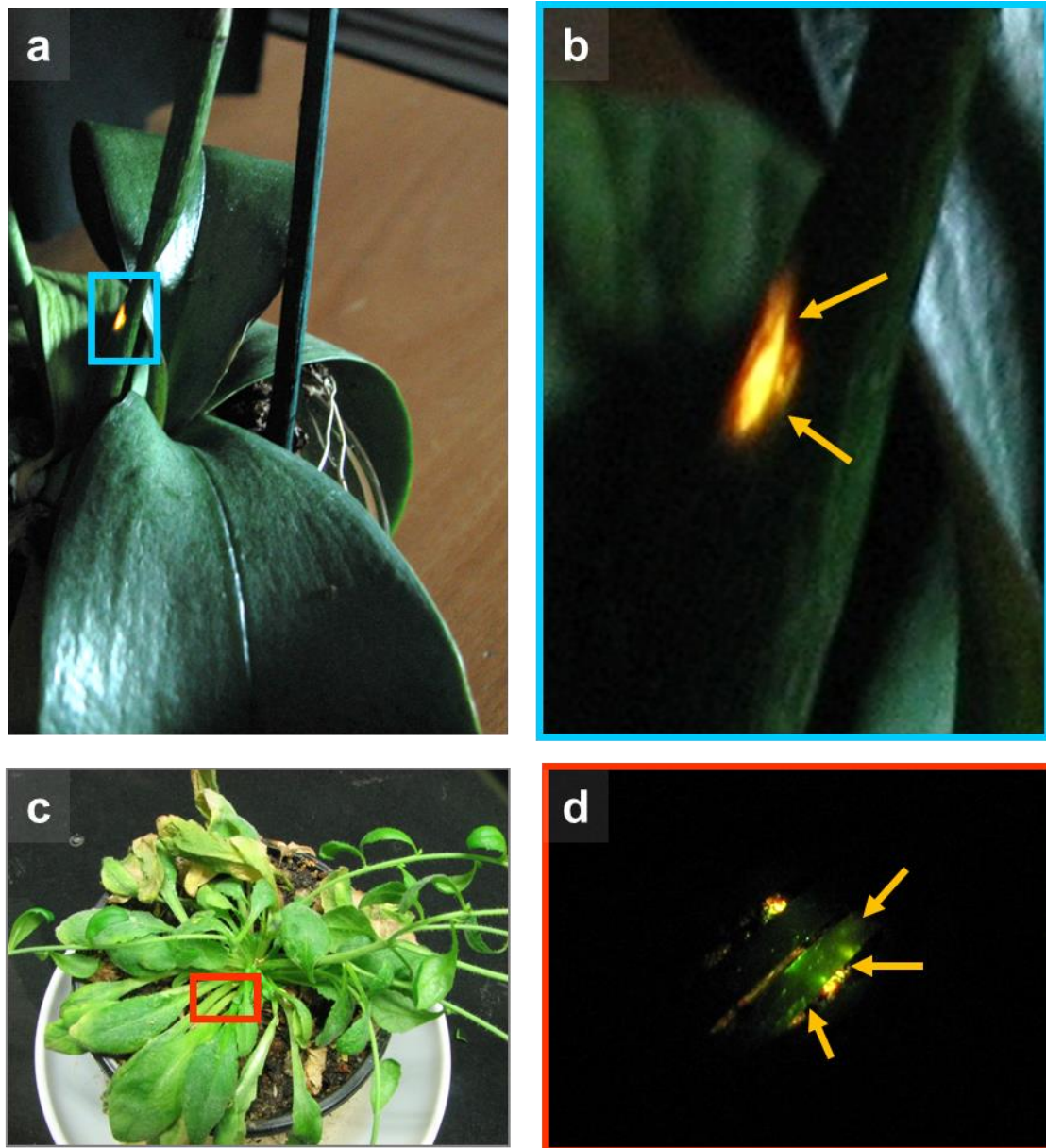


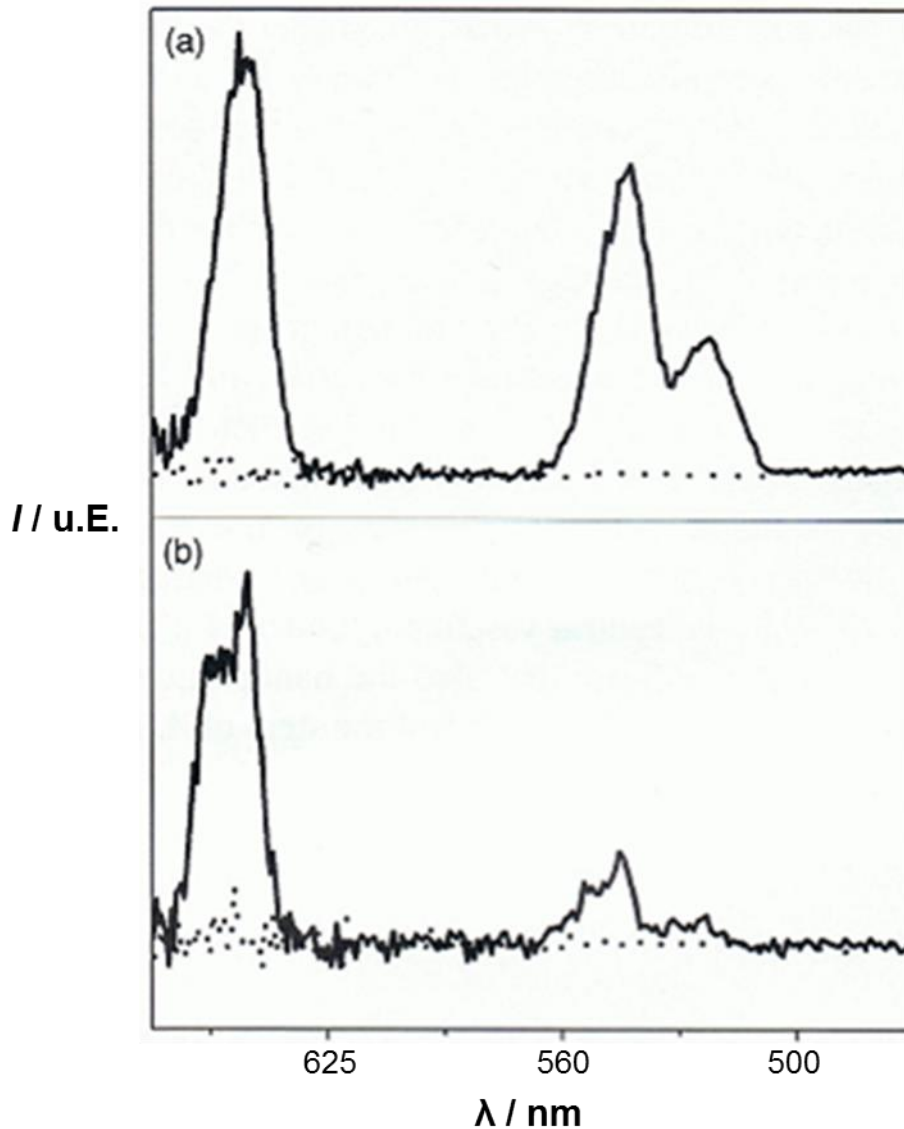
Abbildung 2.3: Emissionsspektrum der in den Pflanzenversuchen eingesetzten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$  NP bei  $\lambda_{\text{Anr}}: 978\text{nm}$ . Als Untersuchungsobjekte dienen in dieser Arbeit epiphytische Orchideen der Gattung der *Phalaenopsis spec.* und Brassicaceen der Art *Arabidopsis thaliana*. Die Wurzeln, beziehungsweise das Substrat wurde einmal täglich mit wenigen Millilitern einer 1 % (w) Lösung von mit HEDP funktionalisierten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP gewässert. Dabei wurde genau darauf geachtet, dass nur die Wurzeln und das Substrat mit der Lösung in Berührung kamen, um eine Kontamination des Sprosses und der Blätter auszuschließen. Der pH-Wert dieser Lösung lag im Bereich zwischen 7,5 und 8,5. Nach wenigen Tagen konnte die Emission der Nanopartikel durch einfache Belichtung der lebenden Pflanzen mit einem kollimierten Lichtstrahl (Laserdiode, Strahl 5 mm im Durchmesser,  $4,4\text{ W cm}^{-1}$ ) im Wellenlängenbereich um



**Abbildung 2.4:** a) Foto einer *Phalaenopsis spec.* die mit einer  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)}\text{Er}_{(2\%)}$  NP Lösung mehrere Tage behandelt worden war. Unter lokaler infraroter Anregung des Blütenstiels bei  $\lambda_{\text{Anr}}: 978$  nm ist eine sichtbare Fluoreszenz zu erkennen. In b) ist die Vergrößerung des blauen Kastens aus a) gezeigt, wobei die UCNP-Fluoreszenz mit gelben Pfeilen hervorgehoben ist. Unter c) ist eine *Arabidopsis thaliana* nach mehrtägiger UCNP-Applikation gezeigt. Bei d) ist der Bereich innerhalb des roten Kastens (c) unter IR Anregung gezeigt. Die gelben Pfeile in d) zeigen die UCNP Fluoreszenz innerhalb des Blattstiels in der Vergrößerung des roten Kastens an. Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup>

978 nm im Spross der *Phalaenopsis spec.* und *A. thaliana* festgestellt werden (Abbildung 2.4). Ebenfalls wurde in den Blättern eine Fluoreszenz nach Belichtung mit dem Diodenlaser festgestellt. Um den Nachweis der NP in den Blättern weiter zu erhärten, wurden Blätter von *Phalaenopsis* Pflanzen vor und nach einer Nanopartikelbehandlung spektroskopisch untersucht. Unter Infrarotanregung ( $\lambda_{\text{Anr}}: 978\text{nm}$ ) konnte bei Pflanzen nach einer regelmäßigen

Wässerung mit der Nanopartikellösung die charakteristische Erbiumemission in den Blättern nachgewiesen werden (Abbildung 2.5). Hingegen konnte bei unbehandelten Blättern unter denselben Bedingungen keine Fluoreszenz nachgewiesen werden. Somit konnte zum ersten Mal die Aufnahme von Nanopartikeln durch Pflanzen mit einem einfachen optischen Untersuchungsverfahren *in vivo* dokumentiert werden.

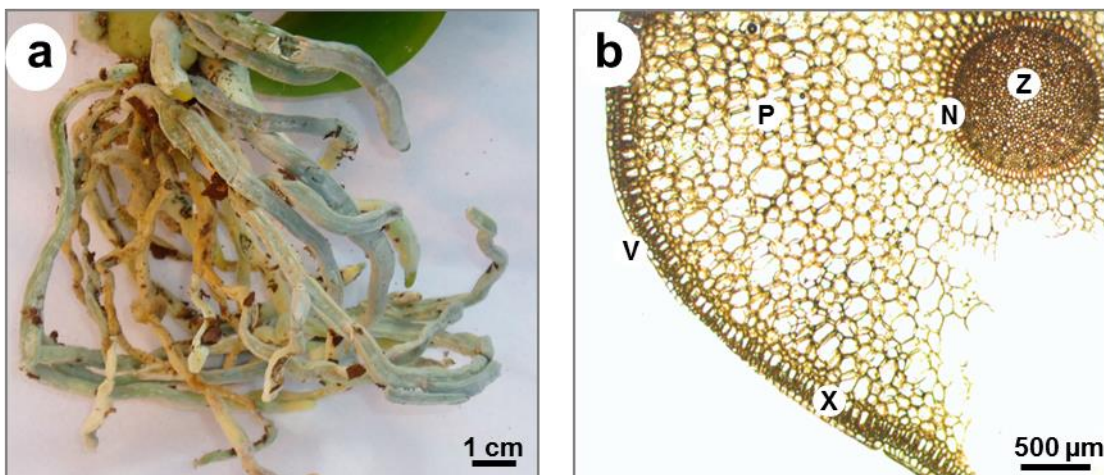


**Abbildung 2.5:** Blatt-Emissionsspektren von a) *Phalaenopsis spec.* und b) *Arabidopsis thaliana* unter Infrarotanregung bei  $\lambda_{\text{Anr}}: 978\text{nm}$  (Linie:  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)}\text{Er}_{(2\%)}$  NP- Applikation); gepunktete Linie: keine Nanopartikel (NP) appliziert. Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup>

Nachdem gezeigt wurde, dass Nanopartikel von *Arabidopsis* und *Phalaenopsis* Pflanzen aufgenommen werden, stellt sich nun die Frage des Aufnahmemechanismus. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen bezieht sich auf die Abschlussgewebe von *Phalaenopsis* Luftwurzeln (Exodermis, Endodermis), da diese für die selektive Aufnahme von Ionen und Mole-

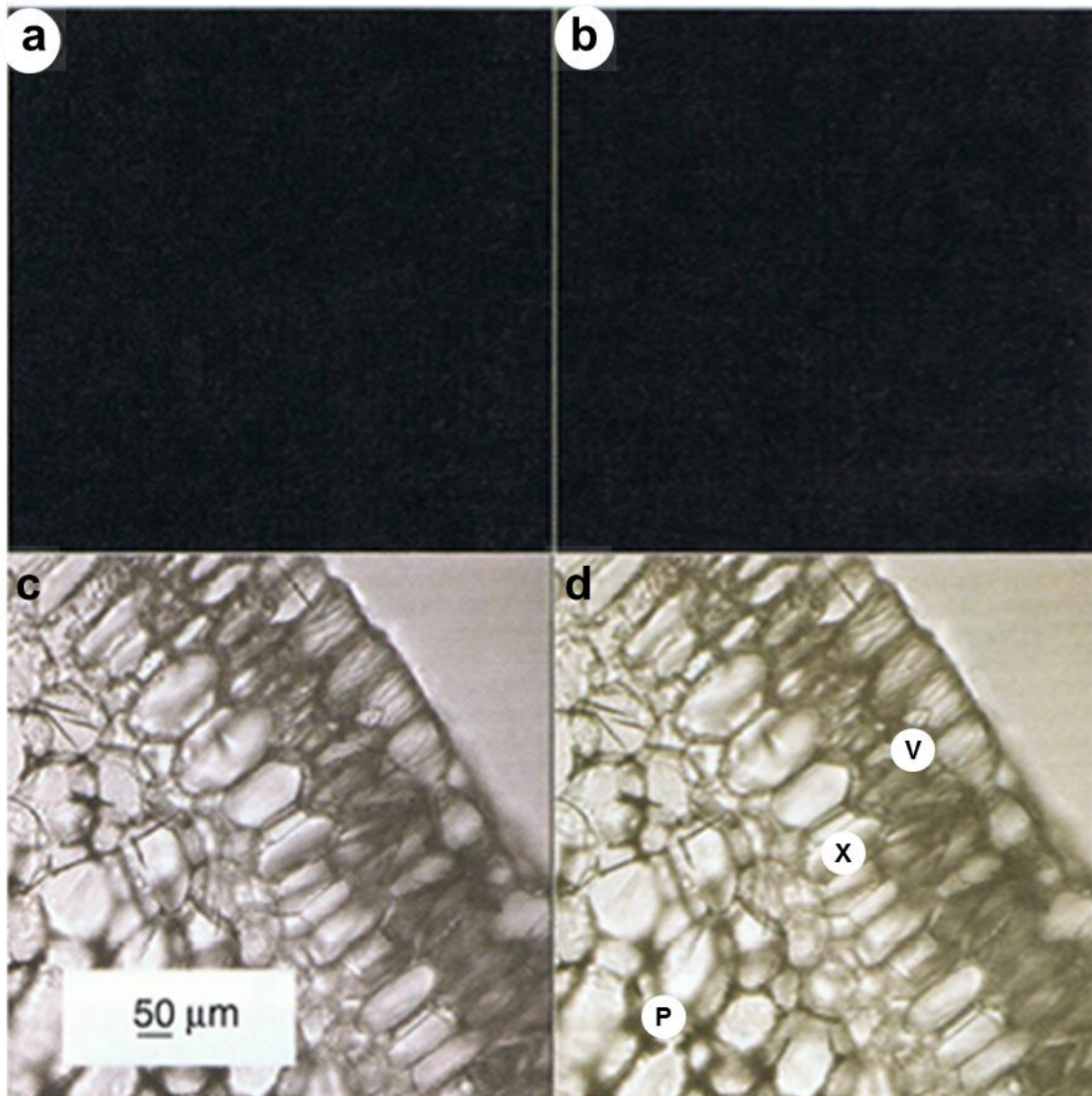


külen verantwortlich sind. Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 2.6 a ein Übersichtsfoto und in b ein Querschnitt der Luftwurzeln von *Phalaenopsis spec.* gezeigt. Beide untersuchten Pflanzenobjekte (*Arabidopsis* und *Phalaenopsis*) besitzen als inneres Abschlussgewebe eine Endodermis.<sup>[78]</sup> Dikotyle Pflanzen (*Arabidopsis*) weisen eine primäre Endodermis auf bei der in die horizontalen und radialen Zellwände Lignin und Suberin eingelagert ist (Casparyschen Streifen).<sup>[78]</sup> Im Falle einer sekundären Endodermis (Gymnospermen) sind die Zellwände der meisten Endodermiszellen allseits suberinisiert. Eine Wasseraufnahme über die Endodermis erfolgt ab diesem Entwicklungszustand nur noch über Durchlasszellen.<sup>[78]</sup> Die meisten monokotyle Pflanzen (*Phalaenopsis*) weisen eine tertiäre Endodermis auf.<sup>[78]</sup> Hierbei sind auf die Suberinschicht (Suberinlamelle) der sekundären Endodermis noch Cellulosewände aufgelagert (diese sind bei Orchideen O oder U förmig).<sup>[79]</sup> Durch die hydrophoben Eigenschaften dieser Einlagerungen wird der unkontrollierte radiale apoplastische Wassereinstrom verhindert.<sup>[80]</sup> Eine Aufnahme von Wasser und darin gelöster Stoffe ist bei dieser ringförmigen Barriere nur über den Symplasten der Durchlasszellen möglich. Somit wird das Wasser und die darin gelösten Stoffe gezwungen, spätestens an diesen Strukturen den Weg durch Membranen zu nehmen.<sup>[80]</sup> Die epiphytisch lebenden Orchideen weisen mit der Exodermis noch ein weiteres Abschlussgewebe auf, welches dem Aufbau der tertiären Endodermis ähnelt.<sup>[81]</sup> Darüber hinaus besitzen die Orchideen mit dem Velamen radicum ein schwammartiges, aus toten Zellen bestehendes Gewebe (ein bis vielschichtig), welches außen an die Exodermis anschließt.<sup>[82]</sup> Dieses Gewebe hat neben der Funktion als Transpirationsschutz wahrscheinlich noch die Funktion der Wasseraufnahme aus der Luft.<sup>[82]</sup>



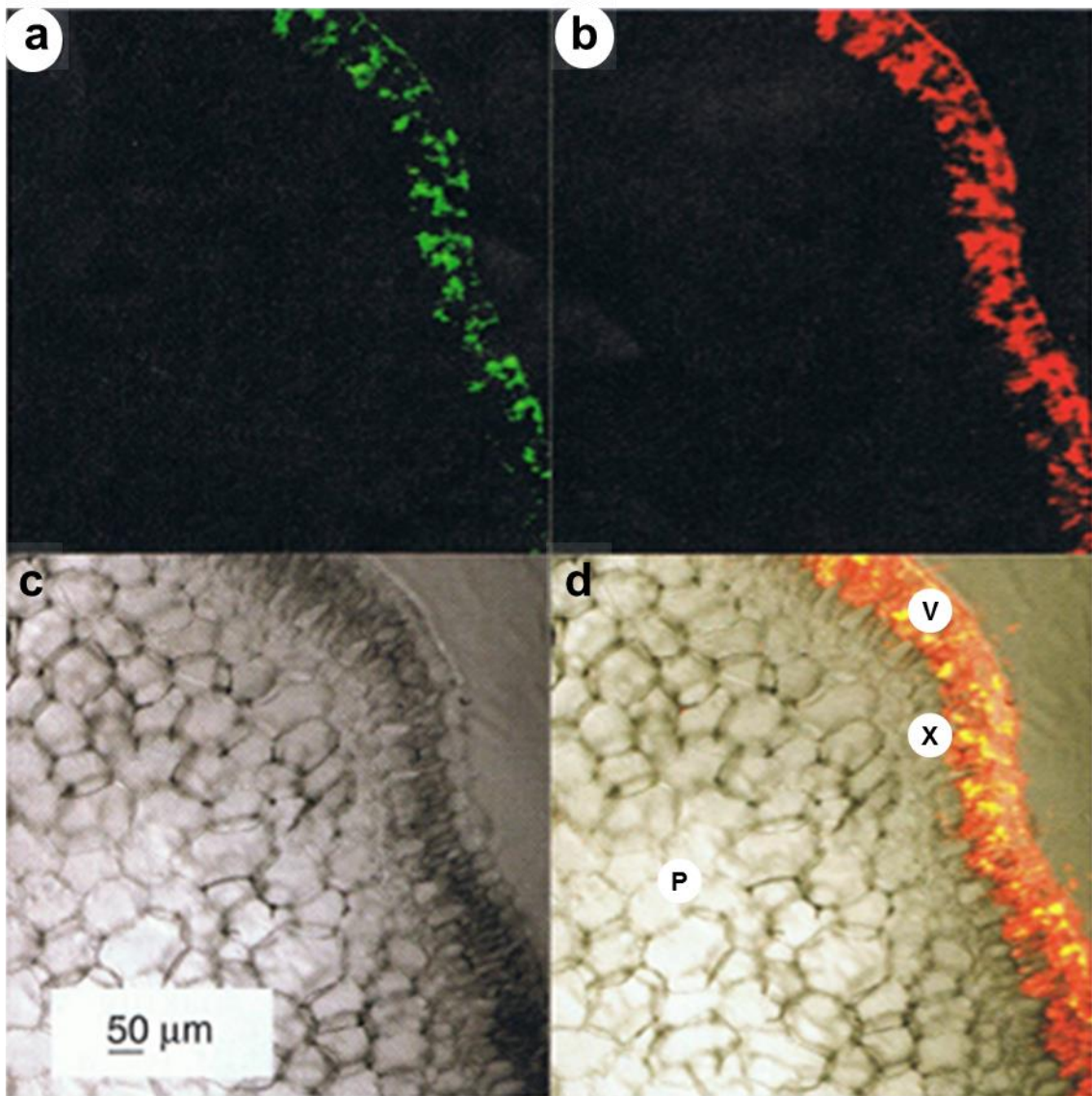
**Abbildung 2.6:** a) Querschnitt einer *Phalaenopsis spec.* Luftwurzel und b) Foto von *Phalaenopsis spec.* Luftwurzeln (Z: Zentralzylinder; N Endodermis; P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum). Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup>

Zum Nachweis, dass bei unseren Messungen der Luftwurzeln im konfokalen Laserscanning Mikroskop (LSM) keine Hintergrundfluoreszenzen (Autofluoreszenz) auftreten, wurden unbehandelte Luftwurzeln (Abbildung 2.7) und Luftwurzeln, die mit einer  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)}\text{,Er}_{(2\%)}$ -NP Lösung behandelt waren (Abbildung 2.8), miteinander verglichen. In beiden Fällen wurden die Bilder bei der Anregungswellenlänge von 974 nm und dem Einsatz sowohl eines roten (BP 650 - 710 IR), als auch eines grünen (BP 500 - 550 IR) Bandpassfilters aufgenommen. Bei dem Test ohne UCNP konnte keine Fluoreszenz unter den Testbedingungen



**Abbildung 2.7:** Fluoreszenzmikroskopische Bilder von Querschnitten einer Luftwurzel von *Phalaenopsis spec.* bei Anregung mit infrarotem Licht ( $\lambda_{\text{Anr}}$ : 974 nm) ohne NP Applikation (a)  $\lambda_{\text{Em}}$ : 500 - 550 nm, b)  $\lambda_{\text{Em}}$ : 650 - 710 nm, c) Hellfeld und d) zusammengesetztes Bild der drei vorigen Bilder. (P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum). Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup>

dokumentiert werden (Abbildung 2.7). Bei den Wurzeln, die wenige Sekunden nach einer UCNP Applikation untersucht wurden, war eine deutliche Fluoreszenz der Partikel im Velamen radicum sichtbar.

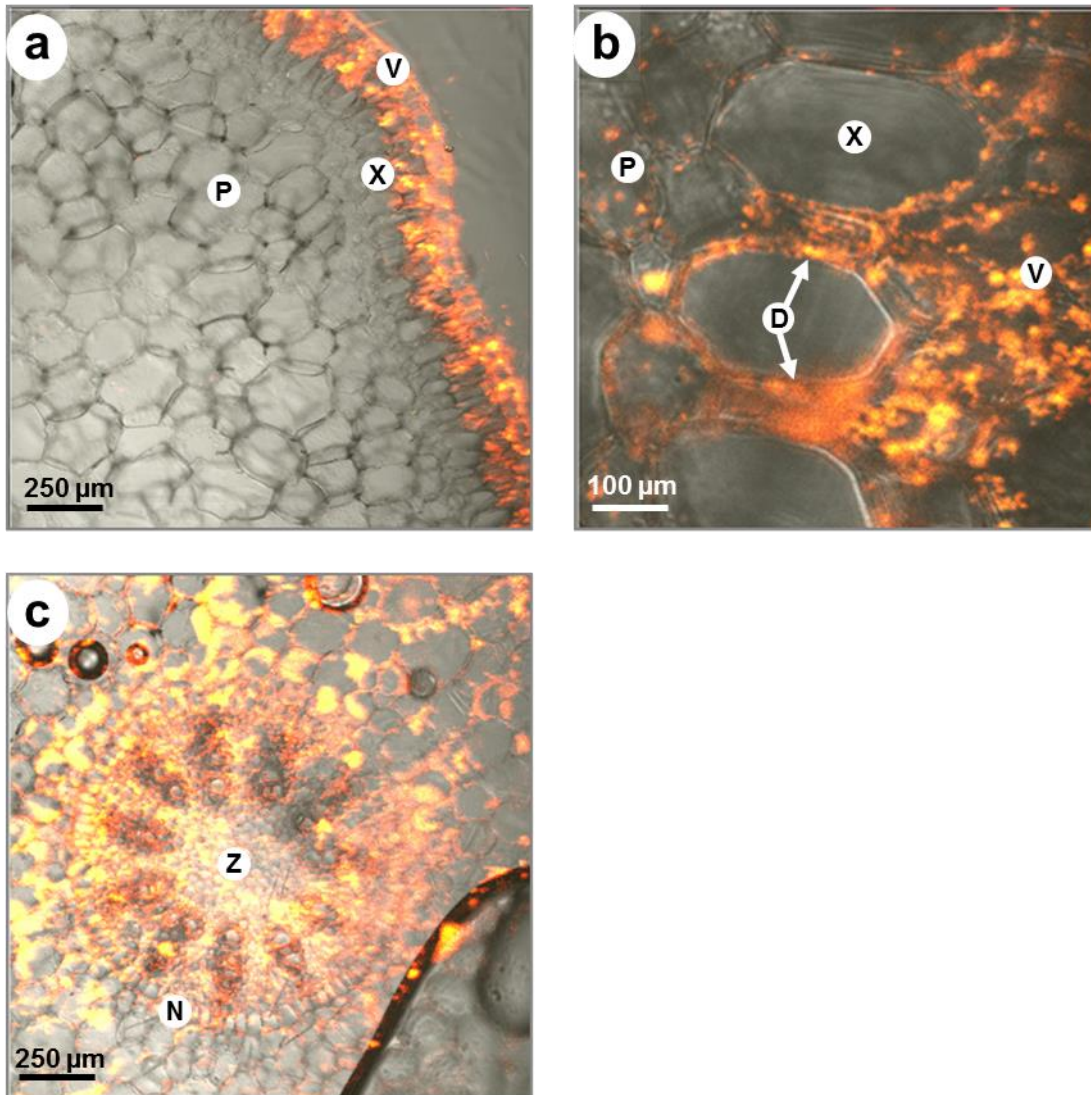


**Abbildung 2.8:** Fluoreszenzmikroskopische Bilder von Querschnitten einer Luftwurzel von *Phalaenopsis spec.* bei Anregung mit infrarotem Licht ( $\lambda_{Anr}$ : 974 nm). Die Aufnahmen entstanden wenige Sekunden nach einer Applikation mit einer  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}$ -NP-Lösung. (a)  $\lambda_{Em}$ : 500 – 550 nm, b)  $\lambda_{Em}$ : 650 – 710 nm, c) Hellfeld und d) zusammengesetztes Bild der drei vorigen Bilder. (P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum). Modifiziert nach Hischemöller 2009.<sup>[31]</sup>

Nach Verlängerung des Expositionszeitraumes der Luftwurzeln mit der Nanopartikellösung konnten die Partikel im Wurzelquerschnitt auch weiter innen nachgewiesen werden. In Abbildung 2.9 sind Aufnahmen von Luftwurzeln zu sehen, die unterschiedlich lang mit NP behandelt wurden. Nach wenigen Sekunden befinden sich die NP im Velamen radicum (Abbildung 2.9 a). Nach 10 min konnten die Partikel in den lebenden Durchlasszellen der Exodermis



sowie in benachbarten Parenchymzellen der Wurzelrinde nachgewiesen werden (Abbildung 2.9 b). Nach einer Inkubationszeit von sechs Tagen befanden sich die Partikel im Zentralzylinder (Abbildung 2.9 c). Sobald die Partikel im Zentralzylinder sind, ist ein axialer Ferntransport über die Xylemelemente in andere Pflanzenorgane möglich (Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5).



**Abbildung 2.9:** Fluoreszenzmikroskopische Bilder von Querschnitten der Luftwurzeln von *Phalaenopsis spec.* nach einer  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}$ -NP Behandlung bei Anregung im infraroten Bereich  $\lambda_{\text{Anr}}$ : 974 nm und Emission im sichtbaren Bereich ( $\lambda_{\text{Em}}$ : 500 – 550 nm und  $\lambda_{\text{Em}}$ : 650 – 710 nm). a) Nach wenigen Sekunden sind die NP im Velamen radicum zu sehen, b) nach 10 Minuten in den Durchlasszellen der Exodermis und c) nach 6 Tagen im Zentralzylinder (Z: Zentralzylinder; N Endodermis; P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum; D: Durchlasszellen).

Zusammenfassend wurde in den Vorarbeiten der Examensarbeit gezeigt das NP (am Beispiel von polydispersen UCNP), sowohl von im Boden wurzelnden (*A. thaliana*), als auch von e-



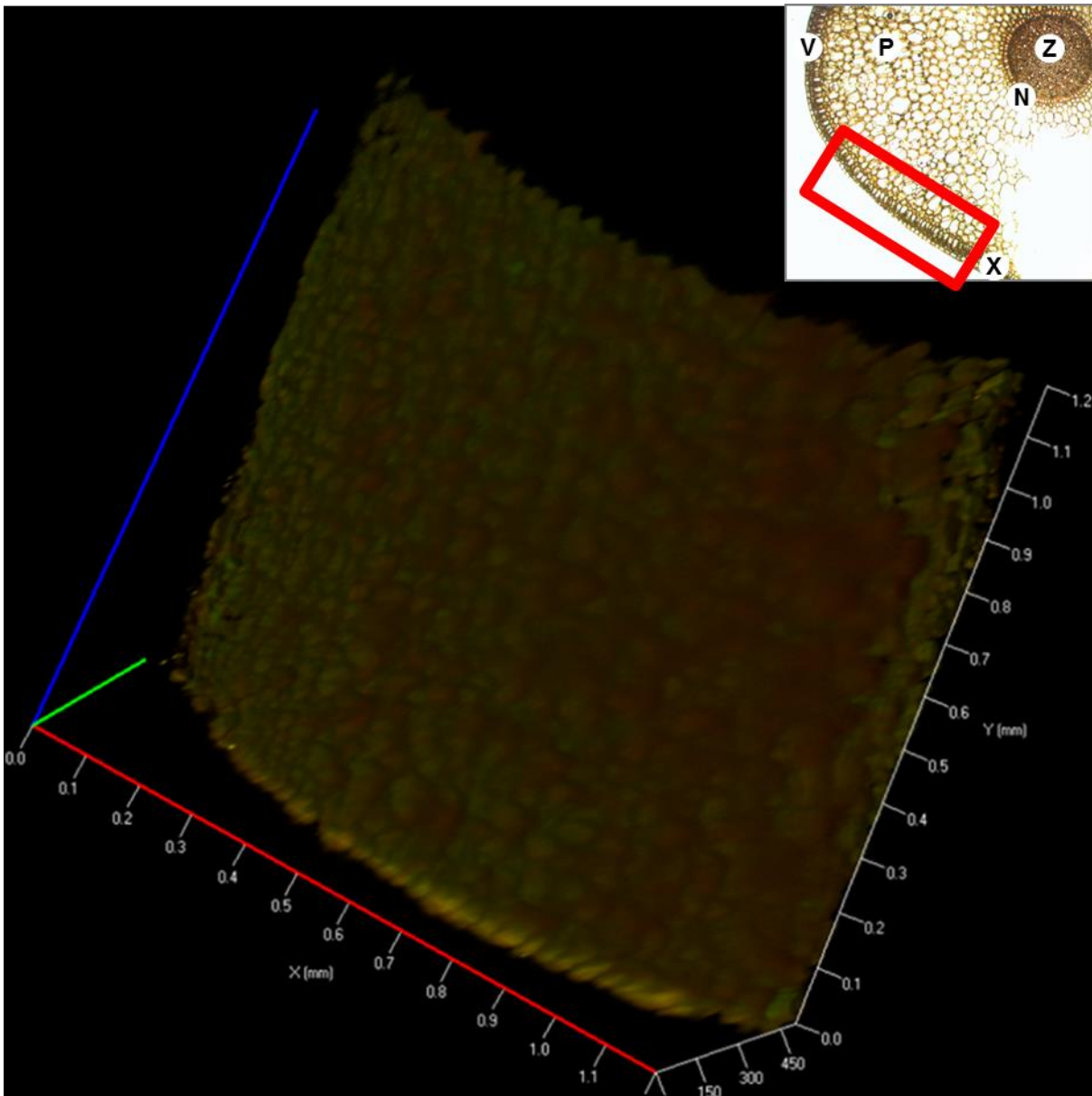
piphytisch lebenden Pflanzen (*Phalaenopsis spec.*) aufgenommen werden und sich in alle Pflanzenorgane verteilen. Der erste und wichtigste Schritt zur Aufnahme der Partikel ist der Eintritt in den lebenden Teil der Wurzeln. Hierbei sind wie oben beschrieben mit dem symplastischen und dem apoplastischen Transportweg zwei Wege voneinander zu unterscheiden (Abbildung 1.2). Im Unterschied zum apoplastischen Weg gelangen die Nanopartikel beim symplastischen Weg in den lebenden Teil der Zelle, wobei die Plasmamembran überschritten werden muss. Die Aufnahme von größeren Partikeln über die Plasmamembran ins Zytoplasma der Zelle geschieht vornehmlich durch den Mechanismus der Endozytose, was einen selektiven Prozess darstellt.<sup>[24,26,80]</sup> In den beschriebenen Versuchen aus der Examensarbeit (Abbildung 2.9) wurden Nanopartikel bereits nach wenigen Minuten in lebenden Durchlasszellen der Exodermis von Orchideenluftwurzeln gefunden. Aufgrund des Aufbaus der Durchlasszellen mit einem Casparischen Streifen in den radialen Zellwänden wird eine unselektive, apoplastische Aufnahme verhindert, sodass eine Aufnahme der NP über den symplastischen Weg angenommen werden kann.<sup>[81]</sup>

## **2.2 Untersuchungen zum Aufnahmeweg und zur Aufnahmekinetik polydisperser UCNP in Pflanzen**

Aufbauend auf den in Kapitel 2.1 beschriebenen Ergebnissen aus der Examensarbeit wird in dieser Promotion an dem Weg der Aufnahme der polydispersen UCNP in Pflanzen geforscht. Darüber hinaus wird die Aufnahmekinetik in Pflanzen untersucht. Die Untersuchungen wurden an Orchideen-Luftwurzeln der Gattung *Oncidium* und *Phalaenopsis*, sowie an Wurzeln der Brassicaceae *Lepidium sativum* durchgeführt.

### **2.2.1 In vivo Untersuchungen am Laser-Scanning-Mikroskop zur UCNP-Aufnahme in Wurzeln**

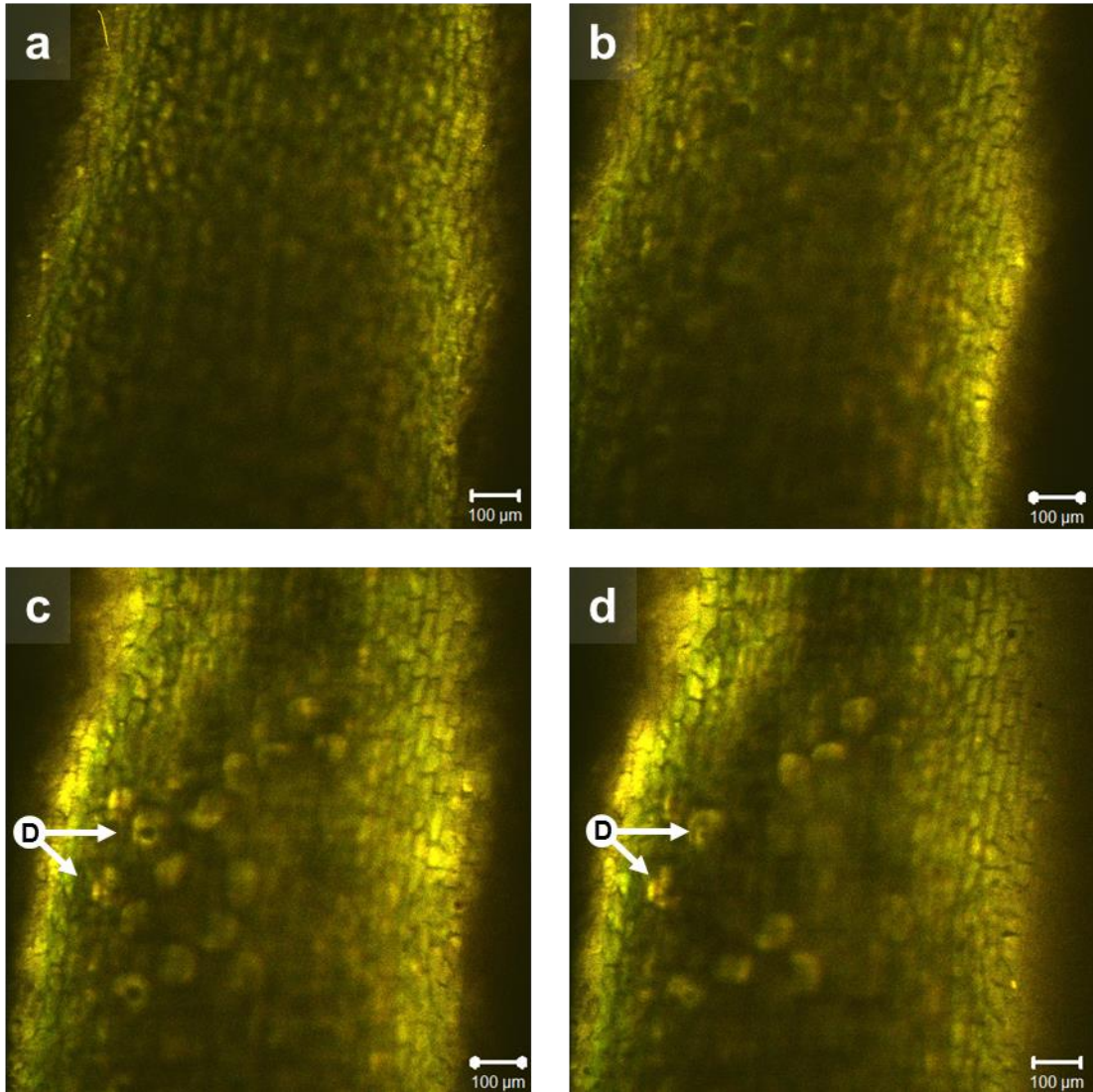
Eine der ersten Untersuchungen zum Aufnahmeweg wurde an Luftwurzeln der Orchidee der Gattung *Oncidium* durchgeführt. Aufgrund des dünnen Wurzeldurchmessers von etwa 2 mm und der hohen Austrocknungstoleranz sind sie ideale Objekte zur *in vivo* Langzeituntersuchung am LSM (Details zur Durchführung siehe 2.5 Experimentelles).<sup>[82–85]</sup> Die lebenden Pflanzen wurden auf dem Objektisch fixiert und es wurde auf einen Teil der Wurzel fokussiert, welcher etwa 3 cm oberhalb der Wurzelspitze liegt. Direkt nach der ersten Applikation mit einer  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP-Lösung wurde die charakteristische Nanopartikelemission nur im Velamen radicum der Wurzel (Abbildung 2.10) detektiert. Das Velamen radicum ist bei den untersuchten Pflanzen zwei bis dreischichtig bei einer ungefähren Dicke von 100  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 2.10:** 3D-Aufnahme der Nanopartikelfluoreszenz im Velamen radicum (Ansicht des Velamens von innen) einer *Oncidium* spec. Luftwurzel 15 min nach Applikation der  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)}, \text{Er}_{(2\%)}$ -NP-Lösung ( $\lambda_{\text{Anr}}$ : 974 nm;  $\lambda_{\text{Em}}$ : 405 - 415 nm, 544 - 554 nm und 651 - 661 nm). Der Untersuchungsbereich ist im Übersichtsbild rot markiert. Es wurde eine Fläche von  $1100 \mu\text{m} * 1100 \mu\text{m}$  mit einer Schichtdicke von  $466 \mu\text{m}$  untersucht (Z: Zentralzylinder; N Endodermis; P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum).

In der Abbildung 2.11 sind Aufnahmen der Luftwurzel nach unterschiedlichen Inkubationszeiten dargestellt, wobei die Wurzeln nach jeder Aufnahme erneut mit wenigen Tropfen der Nanopartikellösung beträufelt wurden. Fokussiert wurde hierbei auf die Region der Exodermis knapp unterhalb des Velamens (siehe auch Details zum *Phalaenopsis* Querschnitt in Abbildung 2.6). Wie oben erläutert, repräsentiert die Exodermis bei Orchideenluftwurzeln die erste selektive Hürde bei der Wasser- und Ionenaufnahme. Nach einer Inkubationszeit von 10 min

konnten noch keine Nanopartikel im Bereich der Exodermis nachgewiesen werden. Nach 60 min sind erste Signale in der Exodermis detektiert worden. Mit fortlaufender Versuchszeit wurden die Signale in der Exodermis stärker, wobei diese lokal auf bestimmte Bereiche (Durchlasszellen) begrenzt sind.





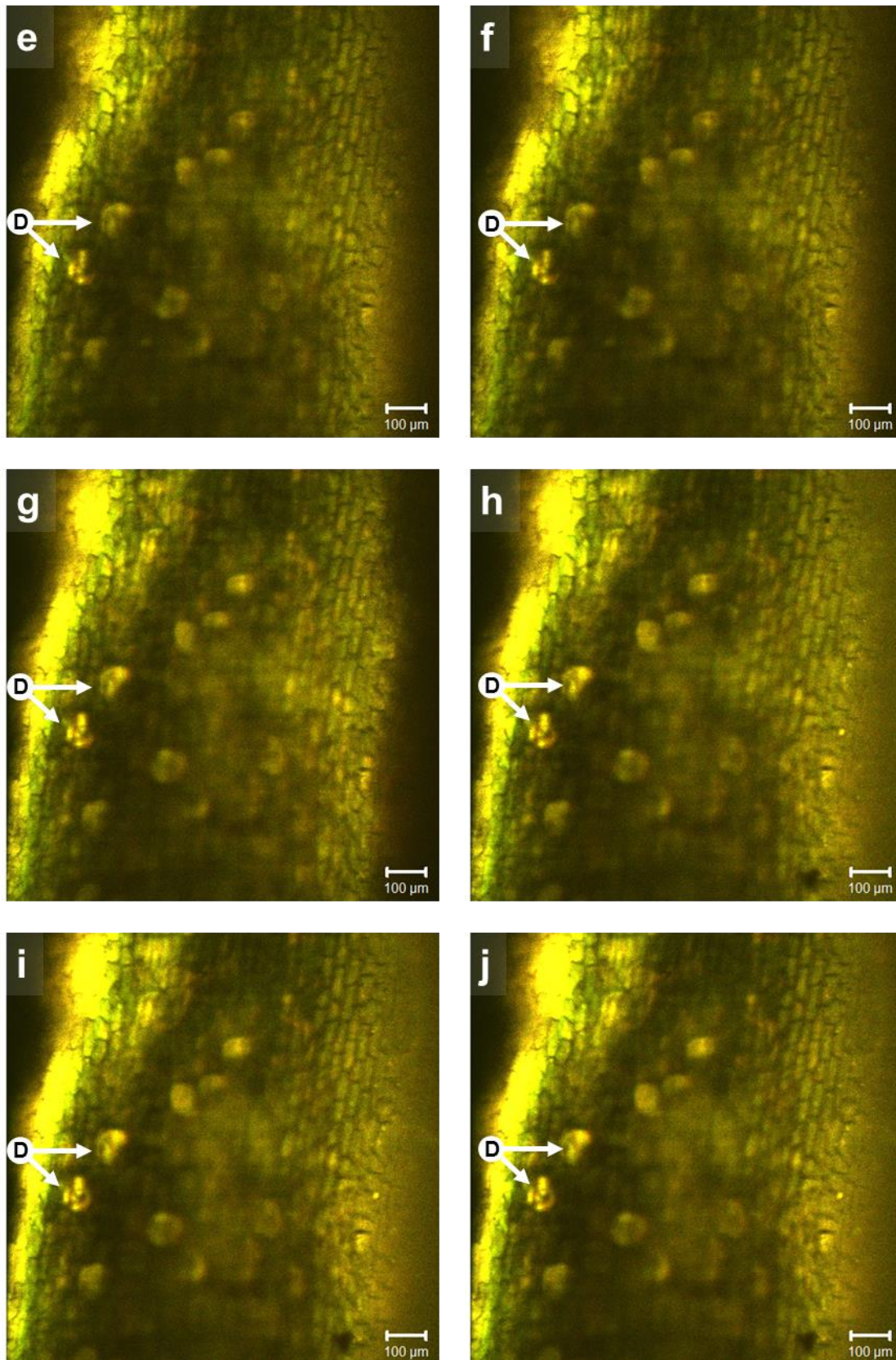


Abbildung 2.11: *In vivo* LSM Abbildungen der Exodermis von *Oncidium spec.* Luftwurzeln nach verschiedenen Inkubationszeiten mit einer  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$  NP Lösung a) 10 min, b) 40 min, c) 60 min, d) 80 min, e) 100 min, f) 130 min, g) 160 min, h) 190 min, i) 220 min und j) 250 min ( $\lambda_{\text{Anr}}:974$

nm;  $\lambda_{Em}$ : 405-415 nm, 544-554 nm und 651-661 nm). Bei den rundlichen, stärker fluoreszierenden Strukturen handelt es sich um Durchlasszellen (siehe Pfeil (d)); nähere Erläuterung siehe Text).

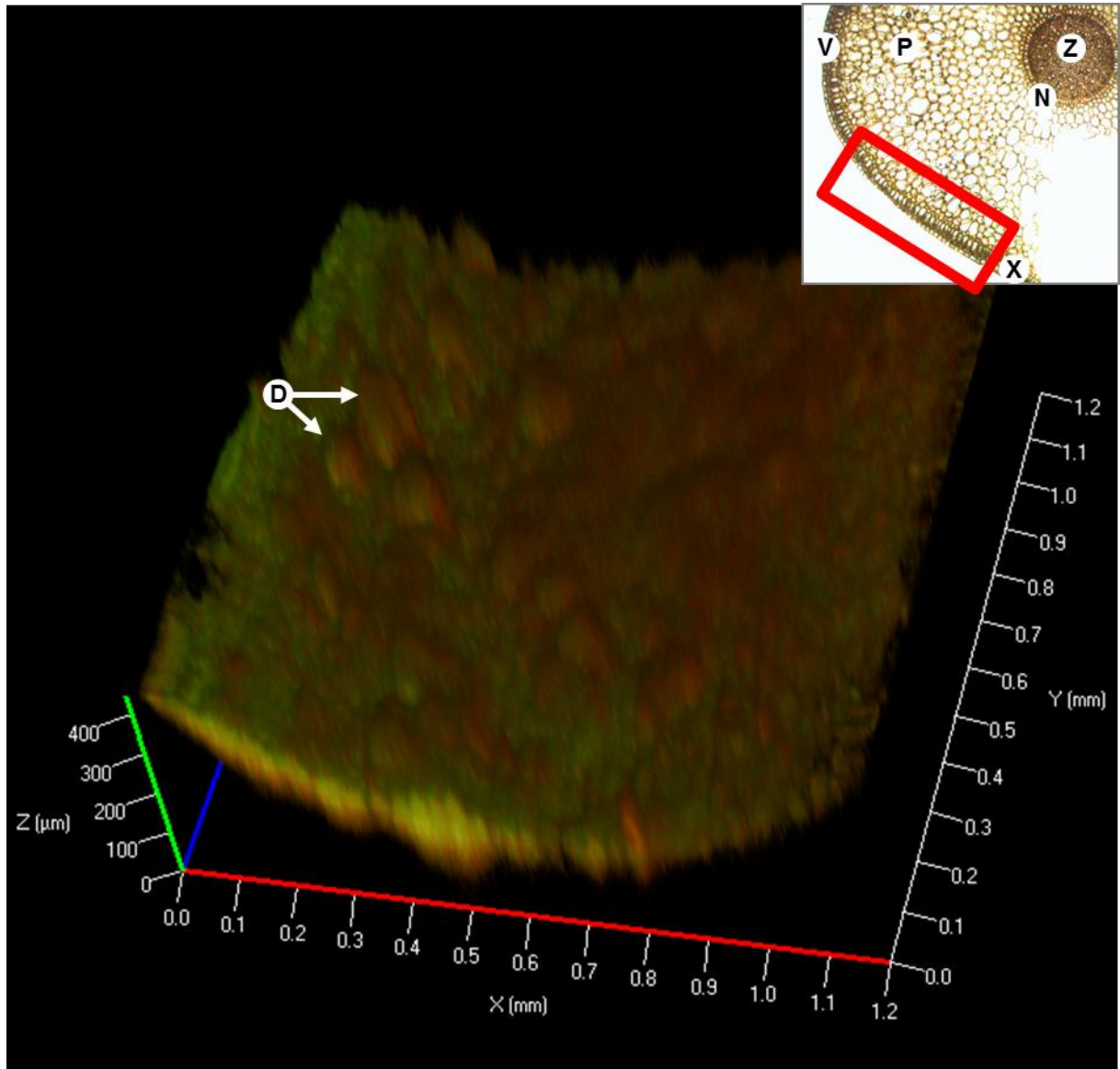


Abbildung 2.12: 3D-Aufnahme der Nanopartikelfluoreszenz im Velamen radicum (Ansicht des Velamens von innen) einer *Oncidium spec.* Luftwurzel 320 min nach Applikation der  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)}, \text{Er}_{(2\%)}$  NP Lösung ( $\lambda_{Anr}$ :974 nm;  $\lambda_{Em}$ : 405-415 nm, 544-554 nm und 651-661nm). Im Vergleich zu der Abbildung nach 15 min (Abbildung 2.10) sind die Bereiche zu erkennen, bei denen die NP in die Durchlasszellen und somit in die Pflanze hinein gelangen (Pfeil). Der Untersuchungsbe- reich ist im Übersichtsbild rot markiert. Es wurde eine Fläche von  $1100 \mu\text{m} * 1100 \mu\text{m}$  mit einer Schichtdicke von  $466 \mu\text{m}$  untersucht (Z: Zentralzylinder; N Endodermis; P: Parenchym; X: Exodermis; V: Velamen radicum).

In Abbildung 2.12 ist nach 250 min erneut ein 3D Bild erzeugt worden. Auf diesem sind die Signale in der Exodermis als kleine Erhebungen erkennbar, die in die Wurzel hineinragen. Werden vorige Ergebnisse berücksichtigt (Abbildung 2.9), in denen die Partikel in Durchlass-

zellen der Exodermis gefunden wurden, ist anzunehmen, dass es sich bei diesen „Hügeln“ um mit Nanopartikeln gefüllte Durchlasszellen handelt. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass die „hügeligen“ Strukturen eine vergleichbare Größe ( $41 \pm 12 \mu\text{m}$  breit und  $35 \pm 9 \mu\text{m}$  hoch) zu den Durchlasszellen in der Exodermis haben.

### **2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zur symplastischen Aufnahme von NP in Rindenparenchymzellen von Phalaenopsis Luftwurzeln**

Wie oben dargestellt, werden Nanopartikel mit dem Wasser im Bereich der Exodermis über den Symplasten der Durchlasszellen aufgenommen, wobei sie die Plasmamembran durchqueren müssen. Aus Versuchen zur Aufnahme von Nanopartikeln in tierische Zellen ist bekannt, dass Nanopartikel via eines endo- und exozytischen Prozesses die Membranen passieren können.<sup>[86–88]</sup> Dabei werden die Partikel von Teilen der Membran umschlossen, welche dann Einstülpungen in die Zelle bilden und sich im weiteren Verlauf vom Rest der Membran abschnüren. Die so entstandenen Vesikel können sich durch den Symplasten bewegen. Bei meinen elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten in vesikulären Strukturen und im Zytoplasma von Parenchymzellen von mit Nanopartikeln behandelten Luftwurzeln kontrastreiche Teilchen nachgewiesen werden (Abbildung 2.13). Diese Partikel mit einer Größe zwischen 10 und 40 nm entsprechen sowohl der Größe der applizierten Nanopartikel als auch der von Ribosomen (20 bis 30 nm).<sup>[89]</sup> Eine eindeutige Zuordnung der kontrastreichen Strukturen als Nanopartikel konnte nicht durchgeführt werden, da bei der Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie die Proben aufgrund der hohen Energiedichte beschädigt wurden. Der Nachweis einer Aufnahme von Nanopartikeln in das Wurzelparenchym über die Durchlasszellen der Exodermis (Abbildung 2.9) legt allerdings nahe, dass es sich bei einigen der kontrastreichen Strukturen in der TEM Analyse um Nanopartikel handelt.



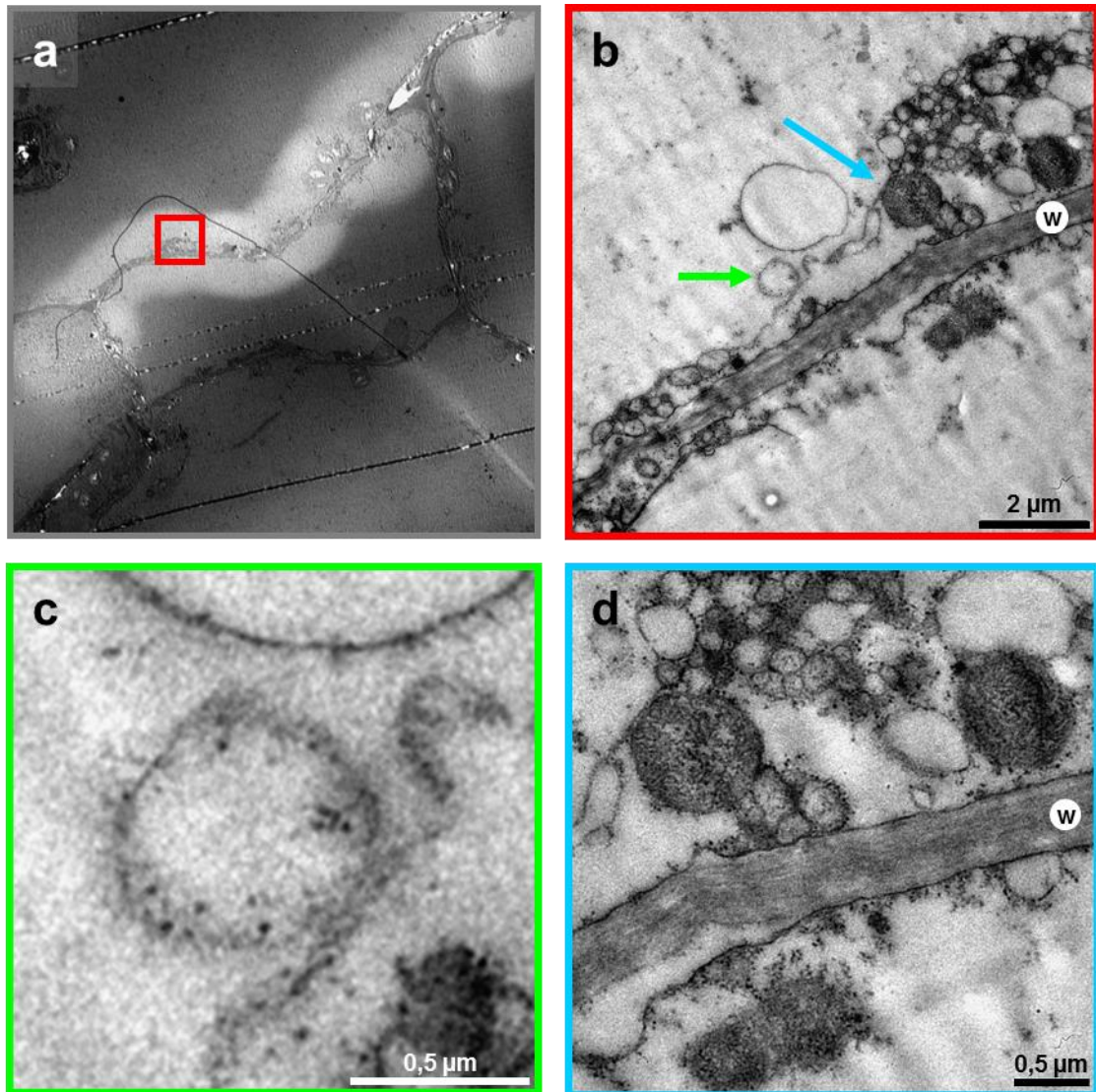


Abbildung 2.13: TEM Übersichtsaufnahme a) einer Parenchymzelle aus der Luftwurzel von *Phalaenopsis spec.* b) Vergrößerung der Zellwand und des zellwandnahen Bereichs des Protoplasten (roter Kasten in a). c) Vergrößerung b) (grüner Pfeil) eines Vesikels mit kontrastreichen Strukturen, die in der Größe den eingesetzten UCNP entsprechen. Bei d) handelt es sich um Vergrößerungen aus b) (blauer Pfeil) mit Zellorganellen, die von den kontrastreichen Strukturen umgeben sind (z: Zellwand mit Zellmembran)

### 2.2.3 Untersuchung zu Beschädigungen des Casparischen Streifens in der Endodermis durch die UCNP

Um auszuschließen, dass Nanopartikel das Abschlussgewebe beschädigen und dieses dann unkontrolliert (apoplastisch) überqueren können, wurde ein Kontrollversuch mit Hilfe des Farbstoffes Pyranin (PTS; Trinatrium-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat) durchgeführt. Dieser Farbstoff ist ein bekannter Indikator für Beschädigungen des Casparischen Streifens.<sup>[81,90–94]</sup> Untersucht wurden zwei Versuchsgruppen von *Diplotaxis spec.* (Brassicaceae) zu je fünf Pflanzen, wobei zu einer Gruppe neben dem PTS noch eine Nanopartikellösung zugegeben

wurde. Sollte eine Beschädigung des Abschlussgewebes vorliegen, würde eine erheblich höhere Menge des Farbstoffes in den Blättern zu finden sein als ohne Beschädigung. Nach drei Tagen wurden die PTS Menge in den Blättern der Versuchspflanzen untersucht. Die Gruppe ohne NP Applikation (Kontrolle) wies eine PTS Menge von 6,4  $\mu\text{g}$  pro 1 g Frischgewicht (12 nmol) auf, während in der Gruppe mit NP Applikation eine PTS Menge von 7,8  $\mu\text{g}$  pro 1 g Frischgewicht (15 nmol) nachgewiesen wurde. Die Ergebnisse der beiden Versuchsgruppen zeigten keine signifikanten Unterschiede. Bei einer Beschädigung des Casparischen Streifens wäre eine signifikant höhere Menge an PTS im Vergleich zur Kontrolle zu erwarten.<sup>[92]</sup> Somit kann eine Beschädigung des Gewebes ausgeschlossen werden und damit ein wahrscheinlich symplastischer Aufnahmeweg der Nanopartikel angenommen werden.

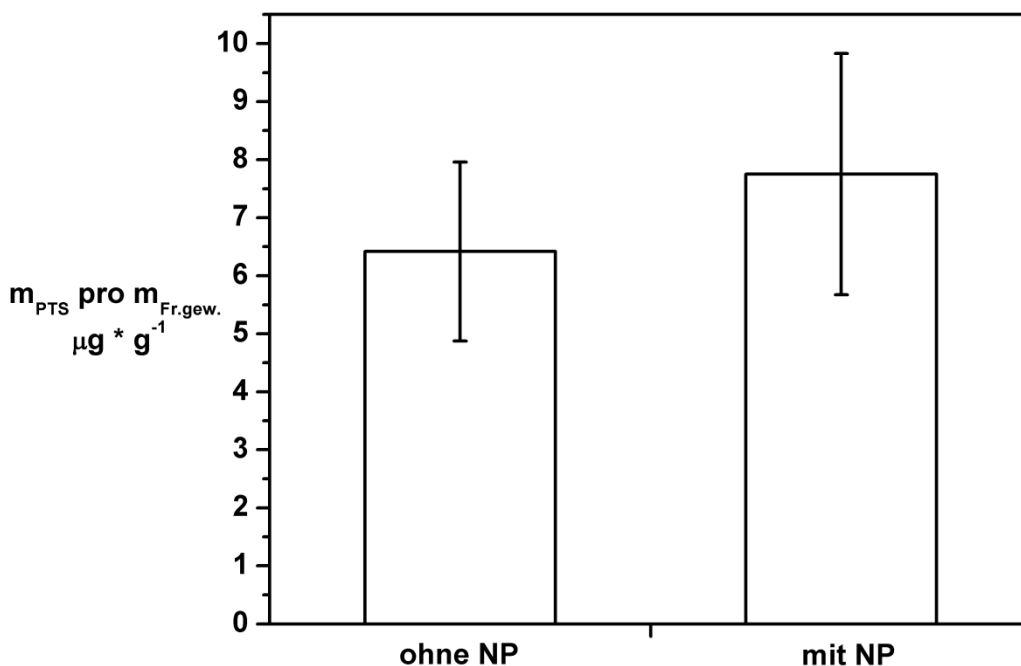


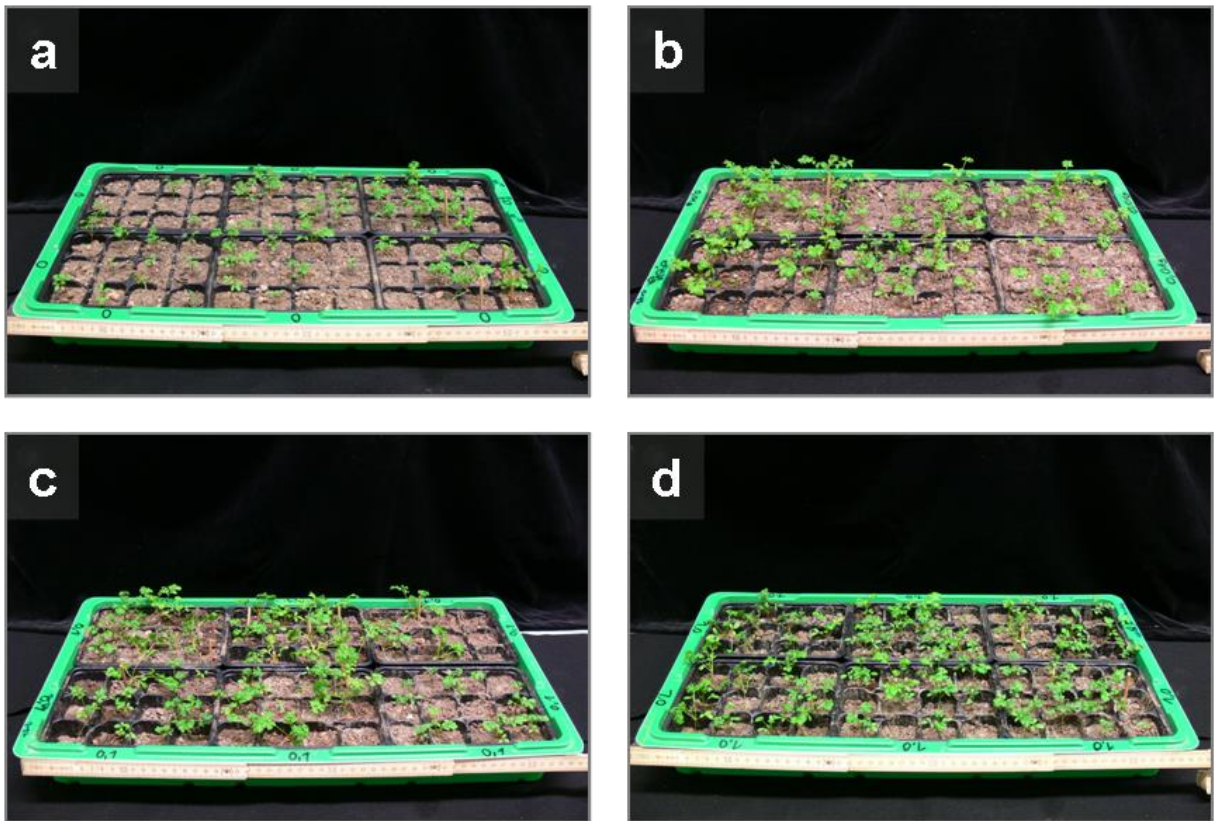
Abbildung 2.14: Menge des aufgenommenen PTS in *Diplotaxis spec.* ohne und mit Applikation von  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}\text{-NP}$ .

### 2.3 Untersuchungen zur Toxizität der UCNP auf Pflanzen

Nachdem gezeigt wurde, dass die eingesetzten Nanopartikel von den Versuchspflanzen mit dem Wasserstrom über die Durchlasszellen der Exodermis aufgenommen werden und sich in den Pflanzen akkumulieren, sollten nun Tests zur Untersuchung der Toxizität der eingesetzten Nanopartikel auf Pflanzen durchgeführt werden. Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit von Sören Buczka mit dem Titel „Phytotoxizität und horizontaler Transfer von Nanopartikeln“ durchgeführt.<sup>[95]</sup> Dabei wurde die Methode eines Phytotoxizitätstests der OECD (Keimlingstest nach Richtlinie 208: Terrestrial Plant



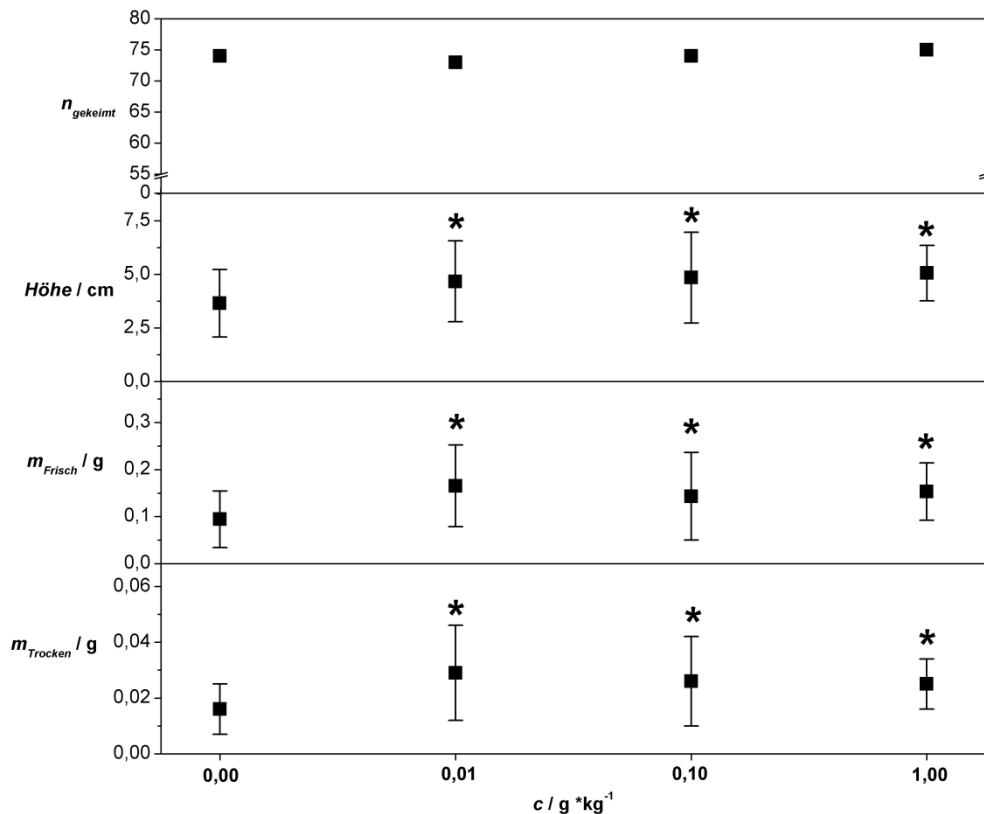
Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test) angewendet. Hierzu wurden jeweils 80 Keimlinge auf Erde angezogen, die mit Nanopartikeln in verschiedenen Konzentrationen ( $0,01 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) angereichert war. Zusätzlich wurde eine Kontrollgruppe ohne Nanopartikel angezogen (Kontrolle). Nachdem 50% der Samen gekeimt waren wurden die Pflanzen noch 21 Tage lang wachsen gelassen und anschließend geerntet. Die Analyse der Pflanzen erfolgte anhand der Anzahl der gekeimten Pflanzen, der Wuchshöhe, dem Trocken- und Frischgewicht. Zusätzlich erfolgte eine Fluoreszenzanalyse am Laser-Scanning-Mikroskop bei der Anregungswellenlänge von 974 nm, um eine Aufnahme der Partikel in die Pflanze zu verifizieren. Als Versuchspflanzen dienten als Vertreter der Dikotyledonen *Lepidium sativum* (Salatkresse, Brassicaceae) und als Vertreter der Monokotyledonen *Hordeum vulgare* (Gerste). Der Versuchsaufbau des Keimling Tests ist in Abbildung 2.15 am Beispiel von *L. sativum* nach 21 Tagen gezeigt.



**Abbildung 2.15:** Toxizitätstest an *Lepidium sativum* Keimlingen, denen verschiedene  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)}\text{Er}_{(2\%)}$ -NP Konzentrationen a)  $0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , b)  $0,01 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , c)  $0,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  und d)  $1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Gewicht NP pro 1 kg Erde) appliziert wurden.

Die Ergebnisse des Keimlingstests wurden mithilfe des Zweistichproben-t-Tests ausgewertet, wobei die Ergebnisse des Kontrollversuchs mit denen der jeweiligen Partikelkonzentration verglichen wurden. Der Signifikanzwert lag hierbei bei 0,05. In Bezug auf die Keimrate gab es bei *L. sativum* keine signifikante Änderung bei der NP Applikation (Keimraten um

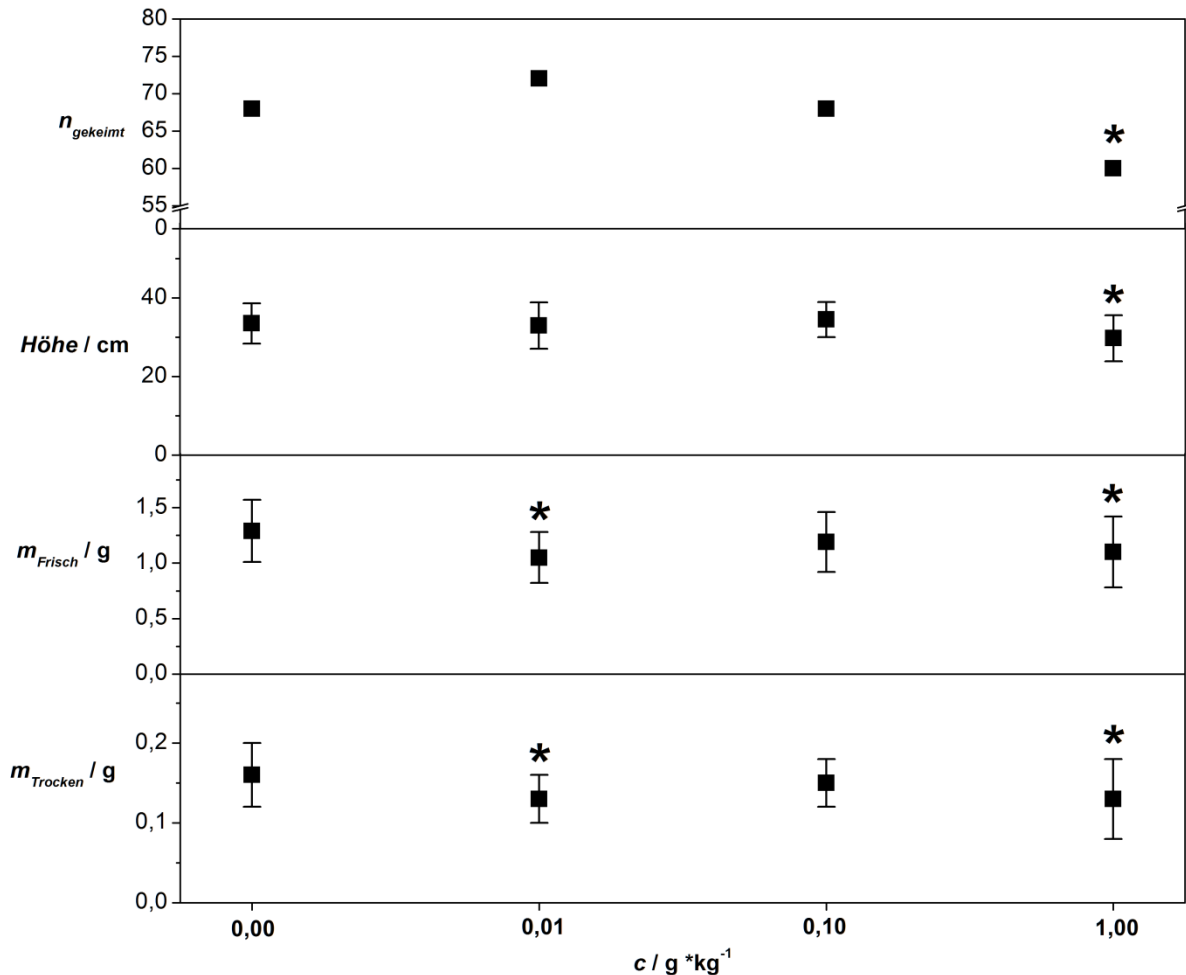
92%). In Bezug auf die Wuchshöhe (WH), dem Frischgewicht (FG) und dem Trockengewicht (TG) zeigte sich bei *L. sativum* bei jeder Konzentration eine signifikante Änderung zur Kontrolle. Die Wuchshöhe nahm mit steigender NP-Konzentration um 28% (0,01 g \* kg<sup>-1</sup>) bis 39% (1,0 g \* kg<sup>-1</sup>) zu. Beim Frisch- und Trockengewicht gab es ebenfalls starke Zunahmen, allerdings nicht wie bei der Wuchshöhe in Abhängigkeit von steigender Konzentration. Wie in Abbildung 2.16 gezeigt wird, schwanken die Werte beim Frisch- und Trockengewicht der mit NP behandelten Pflanzen. Sie liegen aber immer weit oberhalb der Werte der Kontrolle. Beim Frischgewicht weisen sie 53% (0,1 g \* kg<sup>-1</sup>) bis 76% (0,01 g \* kg<sup>-1</sup>) und beim Trockengewicht 61% (0,01 g \* kg<sup>-1</sup>) bis 83% (1,0 g \* kg<sup>-1</sup>) mehr Gewicht als die Kontrolle auf.



**Abbildung 2.16: Auswertung des Keimlingstests mittels des Zweistichproben-t-Tests zwischen der Kontrolle und Versuchen mit verschiedenen  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}$ -NP Konzentrationen bei *Lepidium sativum*. Untersucht wurden die Keimrate, die Wuchshöhe, das Frischgewicht und das Trockengewicht. Der Stern zeigt signifikante Änderungen zur Kontrolle an.**

Bei den Versuchen mit der Monokotylen *H. vulgare* lagen die Keimraten der Versuche bei NP Konzentration von 0,01 und 0,1 g \* kg<sup>-1</sup> bei 85 – 90 % und zeigten somit keine signifikante Abweichung von der Kontrolle. Bei einer NP Konzentration von 1,0 g \* kg<sup>-1</sup> konnte mit 70 % (60 Pflanzen) ein signifikanter Unterschied in der Keimrate ermittelt werden. In Bezug auf die Messparameter Wuchshöhe, Frischgewicht und Trockengewicht liegen im Vergleich zur *L. sativum* nicht alle Werte signifikant höher. Bei der applizierten NP-Konzentration von 0,01

$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  liegen nur die Werte des Frisch- ( $1,1 \pm 0,2 \text{ g}$ ) und Trockengewichts ( $0,13 \pm 0,03 \text{ g}$ ) um 19 %, beziehungsweise 15 % signifikant unterhalb der Kontrolle. Bei der Konzentration von  $0,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  wurden keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle gemessen. Bei der höchsten Nanopartikelkonzentration von  $1,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (WH:  $29,7 \pm 5,8 \text{ cm}$ ; FG:  $1,1 \pm 0,3 \text{ g}$ ; TG:  $0,13 \pm 0,05 \text{ g}$ ) lagen alle Werte signifikant unterhalb der Kontrolle (WH:  $33,5 \pm 5,2 \text{ cm}$ ; FG:  $1,3 \pm 0,3 \text{ g}$ ; TG:  $0,16 \pm 0,04 \text{ g}$ ).



**Abbildung 2.17:** Auswertung des Keimlingstests mittels des Zweistichproben-t-Tests zwischen der Kontrolle und Versuchen mit verschiedenen  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}\text{-NP}$  Konzentrationen bei *Hordeum vulgare*. Untersucht wurden die Keimrate, die Wuchshöhe, das Frischgewicht und das Trockengewicht. Der Stern zeigt signifikante Änderungen zur Kontrolle an.

*Lepidium sativum* Pflanzen wiesen bei einer NP-Applikation eine signifikant höhere Wachstumsrate auf (Abbildung 2.16). Bei *H. vulgare* konnte bei der geringsten Konzentration von applizierten NP ( $0,01 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ein leicht negativer Einfluss auf das Gewicht der Pflanzen beobachtet werden, wobei die Pflanzen bei einer NP Konzentration von  $0,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  keine Änderung zur Kontrolle zeigten. Bei der höchsten NP Konzentration von  $1,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  zeigte sich ein leichter, aber noch signifikanter negativer Einfluss auf alle untersuchten Faktoren.

Zusammenfassend lässt sich lediglich bei der Konzentration  $1,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  bei *H. vulgare* ein negativer Einfluss der eingesetzten Partikel erkennen. Ansonsten lagen die Werte im Bereich der Kontrolle oder wie im Fall von *L. sativum* signifikant über dieser.

## 2.4 Zusammenfassende Diskussion der Aufnahme von polydispersen UCNP in Pflanzen

Im Kapitel „In Vivo Experimente von UCNP an Pflanzen“ wird am Beispiel von mit HEDP funktionalisiertem  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{(20\%)\text{,Er}_{(2\%)}}$ -Partikeln gezeigt, dass Nanopartikel von verschiedenen Pflanzenarten aufgenommen werden und sich in allen Pflanzenorganen verteilen. Eine Aufnahme der Partikel konnte in monokotylen Pflanzen mit Luftwurzeln am Beispiel von epiphytischen Orchideen und an im Boden wurzelnden Pflanzen am Beispiel der Poaceae *Hordeum vulgare* gezeigt werden. Bei dikotylen Pflanzen erfolgte der Nachweis bei verschiedenen Brassicaceen Arten (vgl. Kapitel 2.2.1). Eine Aufnahme der UCNP konnte über die Wurzel bei Luftwurzeln (*Oncidium spec.* und *Phalaenopsis spec.*) und im Boden wurzelnde Arten (*Arabidopsis thaliana*, *Hordeum vulgare*) gezeigt werden. Dabei müssen die bekannten physischen Barrieren Exodermis (Orchideen) und Endodermis überwunden werden. Die Aufnahme der UCNP erfolgt im Bereich der Abschlussgewebe der Exodermis und Endodermis (da die Endodermis ähnliche physiologische Eigenschaften zur Exodermis hat wird es sich hier analog verhalten) über den Symplasten. Sie folgen somit dem normalen Wassereinstrom in den lebenden Teil der Pflanze bei dem spätestens im Bereich der Abschlussgewebe (Exo- und Endodermis) der apoplastische Transport vom Casparischen Streifen blockiert wird. Bei dem Eintritt der UCNP in den Symplasten wird mindestens eine Zellmembran überwunden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TEM Untersuchungen legen eine vesikuläre Aufnahme der NP, wie bereits bei tierischen Organismen bekannt ist, nahe.<sup>[27,53,96]</sup>

Um eine Aussage über die Verträglichkeit der Partikel auf Pflanzen machen zu können, wurde ein Phytotoxizitätstest (Keimlingstest) der OECD durchgeführt. Im Vergleich zur Kontrolle führte bei *L. sativum* eine Behandlung mit UCNP zu einer signifikant erhöhten Wachstumsrate, was sich auch im Frisch- und Trockengewicht äußerte. Der Einfluss auf das Wachstum von *H. vulgare* wurde bei niedrigen Partikelkonzentrationen nur wenig beeinflusst. Erst bei der höchsten eingesetzten Konzentration von  $1,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  riefen die Nanopartikel einen negativen Effekt auf das Wachstum hervor.

Der positive Effekt auf das Pflanzenwachstum nach einer Applikation von NP wurde ebenfalls in anderen Arbeiten gezeigt.<sup>[97–100]</sup> Bei Tests mit  $\text{TiO}_2$  zeigte sich eine beschleunigte Keimung und höhere Fitnessparameter.<sup>[100]</sup> Bei Versuchen mit  $\text{CeO}_2$  NP an Luzerne (*Medi-*

*cago sativa*), Mais (*Zea mays*), Gurke (*Cucumis sativus*) und Tomate (*Lycopersicon esculentum*) zeigt sich bei allen Pflanzen ein verstärktes Wachstum des Sprosses. Die Keimungsraten hingegen waren niedriger als bei der Kontrolle.<sup>[99]</sup> Bei einer Behandlung von Tomatensamen mit Kohlenstoffnanoröhrchen zeigte sich eine erhöhte Keimrate und eine stärkere Zunahme der Biomasse im Laufe des Wachstums der Keimlinge. Die Ursachen für die Zunahme der Vitalparameter sind bis jetzt nicht bekannt.

Negative Effekte auf die Keimrate und Vitalparameter der Pflanzen infolge von NP Behandlung wurde mit einer Vielzahl von NP (z.B.: Au, Ag, Si, Cu, CeO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...) an einer Vielzahl von Pflanzen (z.B.: Mais, Soja, Spinat,...) gezeigt.<sup>[18]</sup> Die Mechanismen der Toxizität von NP sind bisher weitestgehend unbekannt. Eine Hypothese für einen negativen Effekt bei der Entwicklung von Pflanzen geht von einer Veränderung der Zellwandporengröße von 6 auf 3 nm aus, infolge dessen der Wassertransport und die Nährstoffaufnahme blockiert, beziehungsweise verringert werden.<sup>[101]</sup>

Eine mögliche Erklärung für den positiven Effekt unserer UCNP auf die Vitalparameter der getesteten Pflanzen könnte vom eingesetzten Liganden, dem HEDP, herrühren. Phosphonate werden seit Jahren als Fungizide im Ackerbau eingesetzt, da sie toxisch auf einige Pilze der Klasse der Oomycota (Eipilze) wirken, aber nicht auf höhere Pflanzen.<sup>[102,103]</sup> In diesen Arbeiten wird erläutert, dass die Phosphonate den Phosphatmetabolismus und damit die Signaltransduktionskette für Phosphatmangel beeinflussen, da sie eine Phosphatquelle imitieren. Bei Pflanzen, denen genügend Phosphat zur Verfügung steht, könnte dies zunächst zu einer Erhöhung der Stoffwechselaktivität und somit zu schnellerem Wachstum führen. In höheren Konzentrationen wirkt sich das Phosphonat allerdings negativ auf das Pflanzenwachstum aus, da ein Phosphatmangel durch die Phosphonate maskiert werden würde und die Pflanze dadurch nicht genügend verstoffwechselbare Phosphatquellen aufnimmt.

Ein Muster in der Wirkung von NP auf Pflanzen, seien sie nun positiv oder negativ, kann bis jetzt nicht erstellt werden, da die Ergebnisse beim Einsatz bestimmter NP oder Pflanzen nicht einheitlich sind.

**Tabelle 1: Pflanzenarten, in denen eine Aufnahme und ein Weitertransport von kubischen aufkonzentrierenden Nanopartikeln<sup>+</sup> gezeigt wurde.**

	Familie	Gruppe	NP Aufnahme nachgewiesen
<b><i>Phalaenopsis spec.</i></b>	Orchidaceae	Monocotyledonae	Wurzel, Spross, Blatt
<b><i>Oncidium spec.</i></b>	Orchidaceae	Monocotyledonae	Wurzel

<i>Hordeum vulgare</i>	Poaceae	Monocotyledonae	Wurzel, Spross
<i>Diplotaxis tenuifolia</i>	Brassicaceae	Dicotyledonae	Wurzel, Spross, Blatt
<i>Diplotaxis cretacea</i>	Brassicaceae	Dicotyledonae	Spross
<i>Capsella bursa-pastoris</i>	Brassicaceae	Dicotyledonae	Spross
<i>Lepidium sativum</i>	Brassicaceae	Dicotyledonae	Wurzel, Spross, Blatt
<i>Arabidopsis thaliana</i>	Brassicaceae	Dicotyledonae	Wurzel, Spross, Blatt

<sup>+</sup>NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>

## 2.5 Experimentelles

### 2.5.1 Synthese und HEDP Funktionalisierung von $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP

Für die Pflanzenversuche wurden Synthesen von  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Partikeln in 10 bis 50 mmol Ansätzen hergestellt. Bei Variation der Ansätze wurden die Mengen der eingesetzten Chemikalien alle im gleichen Verhältnis geändert. Hier wird exemplarisch ein 10 mmol Ansatz beschrieben. Dazu wird eine Kationenlösung aus 2,36 g YCl<sub>3</sub> \* 6 H<sub>2</sub>O (7,8 mmol), 0,79 g YbCl<sub>3</sub> \* 6H<sub>2</sub>O (2 mmol) und 0,076 g ErCl<sub>3</sub> \* 6 H<sub>2</sub>O (0,2 mmol) in einem 100 ml Dreihalskolben abgewogen und in 20 ml Methanol gelöst. Danach wird die Lösung mit 20 ml HEEDA aufgefüllt und am Rotationsverdampfer wird das Methanol bei 60°C schrittweise bis auf 20 mbar abgezogen. Im nächsten Schritt wird im Hochvakuum bei 80 °C die Lösung erneut aufgereinigt. Parallel wird die Anionen-Lösung angesetzt. Im 50 ml Schlenkkolben wird 1,46 g NH<sub>4</sub>F (39,4 mmol) in 20 ml Methanol gelöst, mit 20 ml HEEDA gemischt und am Rotationsverdampfer bei 60 °C und 1 mbar wird das Methanol wieder entfernt. Anschließend erfolgt auch hier die finale Aufreinigung bei 80 °C im Hochvakuum. Als Natriumquelle wird 0,23 g elementares Natrium (10 mmol) im 25 ml Schlenkkolben mit 10 ml HEEDA gelöst. Dazu wird der Kolben mehrfach mit Stickstoff an der Hochvakuumpumpe sekuriert und bei 45 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt bis eine klare Kationenlösung entsteht. Die beiden Kationenlösungen werden bei Temperaturen zwischen 30 bis 60 °C vereinigt und dreimal sekuriert. Im Anschluss wird die Fluoridlösung zugegeben und wieder dreimal sekuriert. Die Synthese wird unter N<sub>2</sub> bei 200°C für 16 h durchgeführt. Anschließend wird die Lösung abgekühlt und mit einem 1:1 Gemisch Isopropanol und Wasser (je 75ml) ausgefällt. Zur Aufreinigung wird das Produkt mit reinem Isopropanol dreimal gewaschen und abzentrifugiert (5 min, 3260 G). Ein Teil des Produktes wird zur Charakterisierung mittels Pulver-XRD, DLS, TEM und Fluoreszenzspektroskopie abgenommen und bei 100 °C unter Hochvakuum getrocknet.

Der Hauptteil des Produktes wird in ein 250 ml Einhalskolben überführt und in 100 ml HEEDA für drei bis vier Stunden am Rotationsverdampfer bei 85°C, 10 mbar und schneller Drehung wieder dispergiert. Im nächsten Schritt werden 2,5 g einer 60 % wässrigen HEDP-Lösung hinzugegeben. Bei 75 °C und 10 mbar wird die Lösung erneut für zwei Stunden gelassen. Die Lösung wird 1:1 mit Isopropanol gewaschen, das Produkt in der Zentrifuge (5 min, 3260 G) aufgereinigt und für 2 Tage im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Im letzten Schritt werden die NP in Wasser in der gewünschten Konzentration dispergiert.

### 2.5.2 LSM-Aufnahmen

Die LSM Aufnahmen wurden am LSM 510 meta von Zeiss durchgeführt. Die Anregung erfolgt mittels eines Titan Sapphire Lasers bei 974 nm und einer Ausgangsleistung von ca. 600 mW. Die Emissionen wurden mittels eines Meta Detektors bei 405-415 nm, 544-554 nm und 651-661nm oder mittels Bandpassfiltern BP 650 - 710 IR und BP 500 - 550 IR detektiert. Vor der Applikation der Nanopartikellösung war keinerlei optisches Signal zu detektieren. Der zu untersuchende Wurzelbereich wurde mit einer  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP-Lösung beträufelt.

### 2.5.3 TEM Fixierung

Für die TEM-Präparation wurden drei verschiedene Lösungen angesetzt.

- Primäre Fixierlösung in Wasser:  
2,1405 g Cacodylat (Dimethylarsinsäure Natriumsalz Trihydrat) (ergibt finale Konzentration 0,2 M)  
5 ml Glutaraldehyd einer 25 % wässrigen Lösung (ergibt eine finale 2,5 %ige Lösung)  
0,263 g Paraformaldehyd  
42,6 ml Wasser
- Osmiumlösung:  
0,5 g Osmiumtetroxid ergibt eine 2 %ige Lösung mit  
24,5 ml Wasser
- Universelle Kunstharzmischung

Die Pflanzenproben wurden grob in der Fixierlösung zurechtgeschnitten und mit einer Wasserstrahlpumpe wurde Vakuum für 1 h angelegt. Dabei sanken die Proben zu Boden. Anschließend wurden die Proben auf Eis gekühlt und in 4 °C kalte Fixierlösung überführt. In dieser Lösung wurden die Proben 2 h bei 4 °C gelassen, wobei die Fixierlösung innerhalb der ersten 30 min dreimal ausgetauscht wird. Zur Postfixierung wurden die Präparate in die 4 °C kalte Osmiumlösung überführt, wobei die Lösung dreimal innerhalb von 30 min gewechselt wurde. Bei der anschließenden Dehydrierung mittels einer Ethanolreihe (1 \* 30%, 1 \* 60%, 1 \* 70 %, 1 \* 90% und 2 \* 100% Ethanol) wurden die Präparate jeweils für 30 min in die 4 °C kalte Ethanol-Wasser Gemische überführt. Anschließend erfolgt der Transfer erst in ein 1:1 Ethanol (100 %) - Propylenoxid Gemisch und anschließend zweimal in reines Propylenoxid. Die Lösungen sind alle auf 4 °C gekühlt und die Proben blieben jeweils für 10 min in den Lösungen. Über Nacht werden die Proben in ein 3 : 1 Propylenoxid : Kunstharz Gemisch versenkt, wobei das Gefäß geöffnet bleibt, sodass Propylenoxid entweichen kann. Im nächsten Schritt werden die Pflanzenstücke in Kunstharz überführt, nochmal zurechtgeschnitten und in Formen eingebettet. Bei 40 °C für 12 h und 60 °C für 48 h wurde das Harz ausgehärtet. Anschließend können die Harz Blöcke getrimmt und zuletzt mittels eines Mikrotoms mit Diamantmesser geschnitten werden. Dazu wurden 70 nm dicke Schnitte angefertigt, die mit Kupfernetzen, welche mit einem Pioloformfilm überzogen sind, aufgefangen. Die mikroskopischen Untersuchungen wurden an einem TEM mit 50 kV der Firma Zeiss (Zeiss 902A) durchgeführt.

### 2.5.4 Test zur Beschädigung der Endodermis

Der Nachweis, ob die Endodermis beschädigt ist erfolgte in Anlehnung an die Versuchsvorschrift von Petersson.<sup>[90]</sup> Für den Test wurden fünf adulte *Diplotaxis tenuifolia* mit PTS (0,19 mM; 8-Hydroxy-1,3,6-pyrentrisulfonsäuretrinitriumsalz) und fünf Pflanzen mit PTS (0,19 mM) und wasserlöslichen UCNPs (7 ml ein 1 Gewichts % Lösung) für 3 Tage behandelt. Anschließend wurden 1 g Blattmaterial in 5 ml Methanol unter flüssigem Stickstoff gemörsert und durch ein Nesseltuch gefiltert. Von dem Filtrat wurden pro Probe 5 ml entnommen und

mit 10 ml Chloroform versetzt. Dieses Gemisch wurde 30 min geschüttelt, mit 5 ml Wasser versetzt und bei 2800 g abzentrifugiert. Die wässrige Phase wurde entnommen und im Fluoreszenzspektrometer bei  $\lambda_{ANr}$ :405 nm und  $\lambda_{Em}$ : 510 nm untersucht.

### 2.5.5 Toxizitätstest - Keimlingstest

Der Toxizitätstest erfolgte an Keimlingen nach Vorgabe der OECD (208: Terrestrial plants, Growth test). Für den Test wurde Pflanzenerde (10% Lehm, 30% Sand, 10% Bims Kies, 50% Kompost, sowie pro Kubikmeter 1 kg Polycrecal (mineralischer Volldünger), 1 kg Hornspäne, 1 kg kohlensaurer Kalk und 75 g Radigen (Eisenpräparat); autoklaviert bei 135 °C und 310 kPa für 2 h) mit in Wasser dispergierten UCNPs in den Konzentrationen 0,01, 0,1 und 1,0 g UCNP pro kg Erde vermengt. Ebenfalls wurde eine Kontrollerde ohne UCNPs genommen. Für jede Konzentration und jeden Test wurden 80 Blumentöpfe mit der entsprechenden Erde gefüllt. Je ein *L. sativum*, beziehungsweise *H. vulgare* Samen wurde in einen Blumentopf knapp unterhalb der Erdoberfläche gesät. Zur Gewährleistung stabiler Umweltbedingungen wurden die Versuche in einer Klimakammer bei 22 °C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ), 75 % ( $\pm 5\%$ ) relative Luftfeuchtigkeit und 18 h Licht / 6 h dunkel durchgeführt. Belichtet wurde mit handelsüblichen Leuchtstoffröhren in ca. 50 cm Abstand. Nachdem 50 % der Samen einer Pflanzenart gekeimt waren wurden die Pflanzen 21 Tage wachsen gelassen und im Anschluss die Wuchshöhe, das Frischgewicht, das Trockengewicht und die Keimrate aufgenommen.

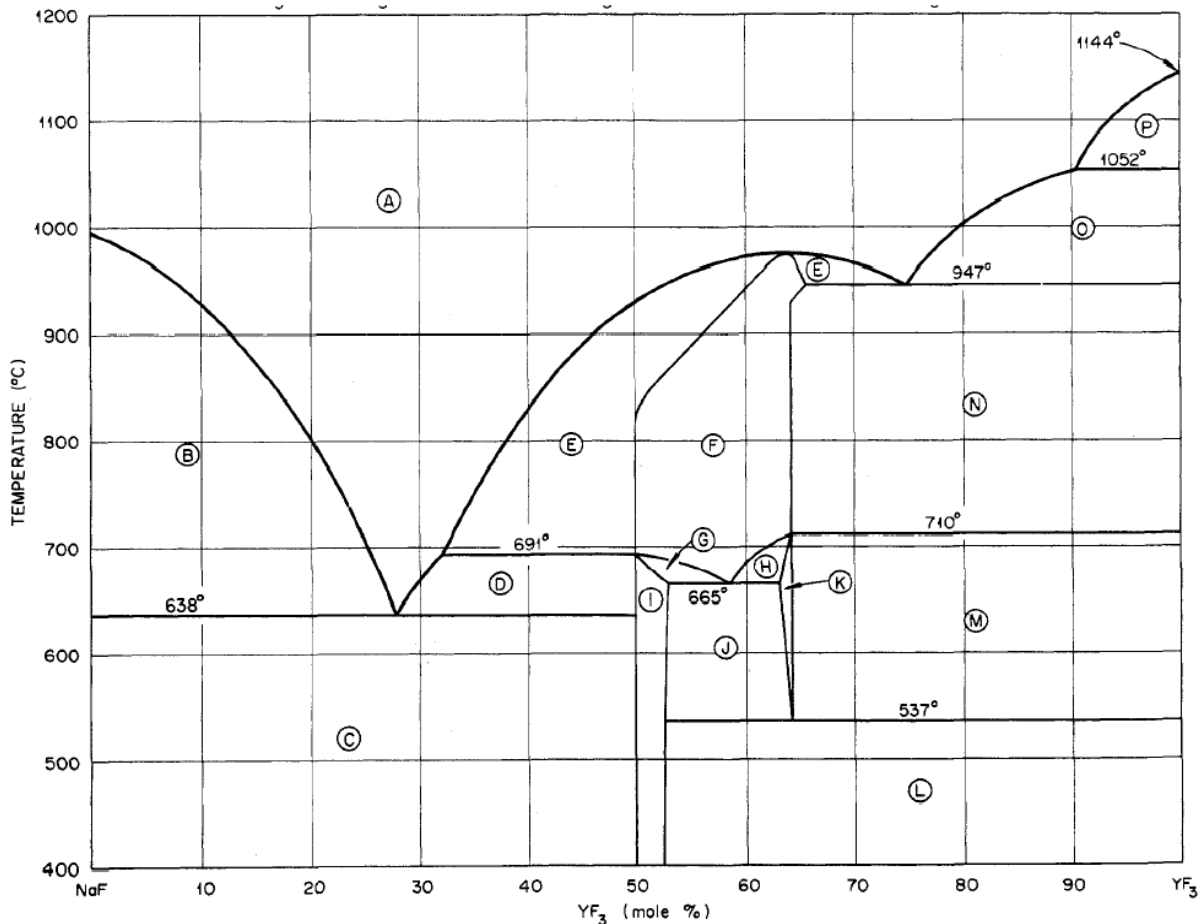


### **3 Synthese von monodispersen hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ als Opferpartikel/Eduktpartikel**

Mittels der Versuche in Kapitel 2 sollte geklärt werden, ob eine Aufnahme der Partikel durch Pflanzen möglich ist. Hierzu wurden polydisperse Partikel mit einer mittleren Größe zwischen 30 und 50 nm verwendet. Bei diesen konnte die Größenselektivität bei der Aufnahme durch die Pflanze zunächst vernachlässigt werden. Um zu klären, ob die Aufnahme der Partikel von ihrer Größe abhängt, sollen NP mit verschiedenen Größen hergestellt werden. Da zum damaligen Zeitpunkt keine Synthesemethode bekannt war, die definierte Größen von UCNP hervorbringt, musste eine neue Synthesemethode entwickelt werden. Der Anspruch an die Synthese ist, UCNP mit definierter Größe, enger Größenverteilung (monodispers), hohe Lumineszenzintensität der Aufwärtskonversion in großer Produktmenge herzustellen. Das Material welches die effizienteste Aufwärtskonversion zeigt ist hexagonales  $\text{NaYF}_4$  dotiert mit 20 %  $\text{Yb}^{3+}$  und 2 %  $\text{Er}^{3+}$  (siehe Kapitel 1.3).

Bereits 1950 beschrieb Hund in seinem Artikel „Das ternäre Fluorid  $\text{NaYF}_4$ “ die kubische und hexagonale Phase des  $\text{NaYF}_4$ .<sup>[104]</sup> Die kubische  $\alpha$ -Phase (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) ist in der Festkörperchemie die Hochtemperaturphase und entspricht der Struktur des  $\text{CaF}_2$  mit statistisch auf die  $\text{Ca}^{2+}$ -Plätze verteilten  $\text{Na}^+$  und  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen. In dem von Thoma 1963 publizierten  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  Phasendiagramm (Abbildung 3.1) ist ersichtlich, dass die kubische Phase in eine Phasenbreite zwischen  $\text{NaYF}_4$  bis  $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  ( $\text{Na}_{0,56}\text{YF}_{3,56}$ ) existiert.<sup>[105]</sup> Die hexagonale  $\beta$ -Phase, welche die Tieftemperaturphase ( $< 700$  °C) bei der Festkörpersynthese ist, existiert vor allem in der Zusammensetzung  $\text{NaYF}_4$  (Raumgruppe  $P6\bar{3}$ ), beziehungsweise als Phase mit einem leichten  $\text{NaF}$ -Unterschuss. Bei nasschemischen Synthesen von nanopartikulärem  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$  verhält es sich allerdings genau andersherum. Bei niedrigen Temperaturen entsteht, wie bei  $\text{CdSe}$  die kubische Phase und erst bei höheren Temperaturen ( $> 300$  °C) die hexagonale Phase als thermodynamisches Produkt.<sup>[106–108]</sup>

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel



**Abbildung 3.1: Phasendiagramm des  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3$ -Systems: A flüssig, B  $\text{NaF}$  + flüssig, C  $\text{NaF}$  + hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3$ , D hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3$  + flüssig, E Fluorit kubisches  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3\cdot 5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$  Feste Lösung + Flüssig, F Fluorit kubisches  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3\cdot 5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$  feste Lösung, G hexagonal  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3$   $_{SS}$  + kubisches  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3\cdot 5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$   $_{SS}$ , H kubisches  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3\cdot 5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$   $_{SS}$  + geordnetes  $5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$   $_{SS}$ , I Hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3$   $_{SS}$ , J hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3$   $_{SS}$  + geordnetes  $5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$   $_{SS}$ , K geordnetes  $5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$   $_{SS}$ , L hexagonales  $\text{NaF}\cdot\text{YF}_3$   $_{SS}$  orthorombisches  $\text{YF}_3$ , M geordnetes  $5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$  orthorombisches  $\text{YF}_3$ , N kubisches  $5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3$  orthorombisches  $\text{YF}_3$ , O orthorombisches  $\text{YF}_3$  + flüssig, P Hochtemperatur  $\text{YF}_3$  + flüssig. Abbildung nach Thoma 1963.<sup>[105]</sup>**

Die einzigen bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von monodispersen  $\beta\text{-NaYF}_4\text{-NP}$  sind Verfahren, die hochsiedende Lösungsmittelgemische aus Ölsäure und Oktadecen, manchmal noch zusätzlich Oleylamin, verwenden. Eine Synthese, die Partikel mit enger Größenverteilung ergibt, verwendet Natriumtrifluoracetat und Seltenerdtrifluoracetate als Ausgangsstoffe.<sup>[68,71]</sup> Bei dieser Synthese zersetzen sich die Trifluoracetate schlagartig bei hoher Temperatur, wodurch eine Übersättigung von Monomeren in Lösung auftritt, welches ein wichtiger Faktor für die Herstellung monodisperser Proben ist. Eine andere Synthesestrategie verwendet die Oleate der Kationen und Natriumfluorid oder Ammoniumfluorid als Fluoridquelle. Oft wird bei dieser Synthese eine methanolische Lösung bei niedriger Temperatur (50°C), in die Reaktionslösung gespritzt, welche gelöste Natrium- und Fluorid-Ionen enthält. Hierbei bildet sich fein verteiltes Natriumfluorid und Partikel mit engerer Größenverteilung entstehen.<sup>[109]</sup>

Trotz der hohen Qualität der Produkte aus diesen Synthesen, sind sie nicht ideal hinsichtlich Herstellung großer Mengen und der Variabilität der Synthese. Bei den Synthesen mit Trifluoracetaten als Edukte herrscht ein hoher Fluorid-Ionen Überschuss im Reaktionsgemisch vor, der die Synthese beeinflusst. Dies beschränkt die Möglichkeit den Einfluss verschiedene Fluoridkonzentrationen zu testen. Weitere Nachteile dieser Synthesen sind zum einen die starke Gasentwicklung bei der Zersetzung der Trifluoracetate welche keine Synthesen mit hohen Konzentrationen erlaubt. Zum anderen bildet sich vor allem bei großen Ansätzen, bedingt durch den hohen Fluorid-Überschuss in Gegenwart von Natriumionen und Glas, Natriumhexafluorosilikat als makrokristallines Nebenprodukt. Bei den Synthesen direkt aus den Oleaten kann zwar die Zusammensetzung besser variiert werden, allerdings sind die Synthesen stark abhängig von der Konzentration, so dass Form und Größe der Partikel sich mit dieser verändern. Ein Aufskalieren („upscaling“) der Synthesen ist somit nur schwer möglich. Zudem können bei diesen Synthesen Kern-Schale NP nicht in einem Schritt bei hoher Temperatur hergestellt werden, da sich die Fluoridquellen bei der hohen Temperatur schlagartig zersetzen würden. Die Kern-Partikel müssen erst aufgearbeitet und wieder redispersiert werden, beziehungsweise die Lösung erst abgekühlt werden, bevor die Edukte zugegeben werden.

In dieser Arbeit wurde erstmals die Herstellung von hexagonalen  $\beta\text{-NaYF}_4$  mittels einer Heißinjektionsmethode über kleine 2 nm große  $\alpha\text{-NaYF}_4$  (kinetisches Produkt bei tiefen Temperaturen) Nanopartikel in einem Ölsäure-Oktadecen-Gemisch (1:1) durchgeführt. Die kleinen dispergierbaren kubischen NP dienen als Opferpartikel und somit als „single source precursor“. Somit ist bei dieser Synthese die chemische Zusammensetzung der Edukte identisch mit den Produkten wodurch keinerlei Nebenprodukte entstehen. Dadurch können die Opferpartikel in hohen Konzentrationen und auch bei hohen Temperaturen zugegeben werden. Somit können Heißinjektionsverfahren für die Synthese von  $\text{NaYF}_4$  verwendet werden, die zu Partikeln mit enger Größenverteilung führen. Des Weiteren sind so Kern-Schale Synthesen bei hoher Temperatur möglich.

### **3.1 Erste Versuche zur Synthese von hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Nanopartikeln mittels 2 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Opferpartikel als Edukte**

Die kubische Phase des  $\text{NaYF}_4$  eignet sich bei der Synthese von hexagonalen NP als Opferpartikel (Eduktpartikel, Einzelquellenpräkursoren), da kleine kubische  $\text{NaYF}_4$ -NP bei vielen Synthesemethoden für hexagonale  $\text{NaYF}_4$ -NP als Zwischenprodukte entstehen. Im ersten Schritt musste die Beschaffenheit der Opferpartikel geklärt werden, die zur Herstellung von ca. 10 nm großen, monodispersen und in großen Mengen herstellbaren  $\beta$ -

### 3. Synthese von monodispersen hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP führt. Dazu wurden ausgehend vom Phasensystem des  $\text{NaYF}_4$  verschiedene Stöchiometrien bei der Herstellung der Opferpartikel verwendet. Alle Synthesen der kubischen Opferpartikel wurden in einem 1:1 Gemisch bestehend aus Ölsäure und Oktadecen durchgeführt. Bei der Synthese der Opferpartikel wurden unterschiedliche Verhältnisse von Na : Ln : F eingesetzt, nämlich für Natrium 0,5; 1; 2,5; 10 und Fluor 4 oder Natrium 0,56 und Fluor 3,56 (Ln =  $\text{Y}_{78\%}, \text{Yb}_{20\%}, \text{Er}_{2\%}$ ). Der Wert von 0,5 entspricht in etwa der kubischen Phase mit dem geringsten Natrium Anteil. Der Natrium Anteil von 1,0 entspricht der kubischen Phase mit dem höchsten Natrium Anteil und dem Wert der hexagonalen Phase (siehe Abbildung 3.1). Bei einem leichten Natriumüberschuss von 2,5 ist aus der Literatur eine enge Partikelgrößenverteilung bei der Synthese bekannt.<sup>[109]</sup> Zusätzlich wurde ein starker Überschuss des Alkalimetalls getestet. Als Kationenquelle dienten die Oleate der Metallionen und als Fluoridquelle Ammoniumfluorid. Bei relativ niedriger Temperatur von 240 °C und einer Synthesedauer von 90 min bildeten sich in allen Fällen identisch aussehende, kubische, 2 bis 4 nm große Opferpartikel (siehe XRD Abbildung Anhang 1). Bei den Synthesen in denen hohe Natriummengen (2,5 und 10) eingesetzt wurden, entstand makrokristallines Natriumfluorid als Nebenprodukt. Die kubischen Partikel wurden isoliert und erneut in einem Ölsäure/Oktadecen-Gemisch dispergiert und für 90 min auf 320 °C erhitzt. Die so hergestellten Endpartikel wiesen deutliche Unterschiede in Phase, Form und Größe auf (siehe für die XRD und TEM Daten Abbildung Anhang 1 und Abbildung Anhang 2).

Im Fall der mit Natriumüberschuss (Natrium = 0,5 und Fluor = 4 oder Natrium = 0,56 und Fluor = 3,56) hergestellten Opferpartikel blieb das Endprodukt auch nach 90 min und bei höherer Temperatur kubisch, wobei die mittlere Kristallitgröße mit steigender Temperatur zunahm (siehe für die XRD und TEM Daten, Abbildung Anhang 3 und Abbildung Anhang 4; 240 °C = 7 nm; 260 °C = 9 nm; 280 °C = 11 nm, 295 °C = 13 nm und 320 °C = 20 nm). Das Natrium zu Lanthanoid Verhältnis lag bei mit Natriumunterschuss hergestellten Opferpartikeln bei 0,42 zu 1 und nach 60 minütigem Erhitzen bei 320 °C bei 0,52 zu 1 (siehe Tabelle Anhang 1).

Synthesen, bei denen stöchiometrisch (Na : Ln : F = 1 : 1 : 4) hergestellte Opferpartikel verwendet wurden, führten zu kleinen (< 20 nm) hexagonalen NP (siehe für die XRD und TEM Daten Abbildung Anhang 1 und Abbildung Anhang 2). Um das dritte Kriterium, eine hohe Produktionsmenge pro Synthese zu testen, wurde eine Konzentrationsreihe durchgeführt. Dabei sind vor allem die Ergebnisse bei den hohen Konzentrationen interessant, da hier viel Produkt pro Synthese zu erwarten war. Die getesteten Opferpartikelkonzentrationen waren 0,005 M, 0,01 M, 0,05 M, 0,25 M und 0,5 M. Versuche höhere Konzentration anzusetzen blieben erfolglos, da die Löslichkeitsgrenze der Opferpartikel in dem ÖLS/ODE Gemisch erreicht war. Die Synthesen mit stöchiometrisch hergestellten Opferpartikeln (320° C, 60 min) führten bei jeder Konzentration stets zu  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP. Die Form der NP wies

### 3. Synthese von monodispersen hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

allerdings eine starke Abhängigkeit zur eingesetzten Konzentration auf. Bei niedriger Konzentration von  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bestand das Produkt aus  $46 \cdot 20 \text{ nm}$  (a- \* c-Achse) großen Plättchen und bei Erhöhung der Konzentration änderte sich das Aspektverhältnis zu Stäbchen mit bis zu  $30 \cdot 63 \text{ nm}$  (a- \* c-Achse) großen Stäbchen bei  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (siehe XRD Daten und Zusammenfassung der Synthesen Abbildung Anhang 5 und Tabelle Anhang 2).

Synthesen, in denen Opferpartikel verwendet wurden, die bei einem leichten Natriumüberschuss von 2,5 ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 2,5 : 1 : 4$ ) hergestellt wurden, ergaben hexagonale NP mit einer mittleren Größe von  $16 \cdot 22 \text{ nm}$  (a- \* c-Achse; siehe für die XRD und TEM Daten Abbildung Anhang 1 und Abbildung Anhang 2). Wie bei den stöchiometrisch hergestellten Opferpartikeln ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 1 : 1 : 4$ ) wurde auch mit den bei leichtem Natriumüberschuss hergestellten Opferpartikeln Synthesen bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt ( $0,005 \text{ M}$ ,  $0,01 \text{ M}$ ,  $0,05 \text{ M}$ ,  $0,25 \text{ M}$  und  $0,5 \text{ M}$ ; siehe XRD Daten Abbildung Anhang 6). Diesmal zeigten die hexagonalen Produktpartikel, hergestellt bei den unterschiedlichen Konzentrationen, eine enge Größenverteilung im Bereich von 15 bis 20 nm (siehe Tabelle Anhang 3). Bei den Ausbeuten der Synthesen war eine Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen. So resultierten geringe Opferpartikelkonzentrationen von  $0,005 \text{ M}$  und  $0,01 \text{ M}$  in niedrigen Ausbeuten (30 bis 50 %), wohingegen der Einsatz hoher Opferpartikelkonzentrationen ( $0,25 \text{ M}$  und  $0,5 \text{ M}$ ) hohe Ausbeuten an Produktpartikeln (70 bis 80 %) lieferte.

Bei Verwendung von mit zehnfachem Natriumüberschuss hergestellten Opferpartikeln war das Endprodukt hexagonal mit einer Größe im Bulkbereich (siehe XRD Abbildung Anhang 1) und fand daher keine weitere Verwendung.

Von den vier getesteten Verhältnissen bei der Herstellung der Opferpartikel erfüllen nur die mit einem 2,5 fachen Natriumüberschuss hergestellten Opferpartikel die vorher festgelegten Bedingungen. Es wurden Partikel mit der gewünschten hexagonalen Phase rein hergestellt. Zudem weisen sie mit 15 bis 20 nm eine für  $\beta\text{-NaYF}_4$  kleine Partikelgröße, bei enger Größenverteilung auf. Zusätzlich zeigt sich bei diesen Opferpartikeln kein Einfluss des Endproduktes auf Konzentrationsvariationen. Dies ermöglicht die Synthese von monodispersen kleinen ( $< 20 \text{ nm}$ )  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP auch bei hohen Konzentrationen und somit hohen Mengen pro Synthese. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden in den folgenden Versuchen zur Herstellung von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP Opferpartikel eingesetzt, die mit einem leichten Natriumüberschuss hergestellt wurden.

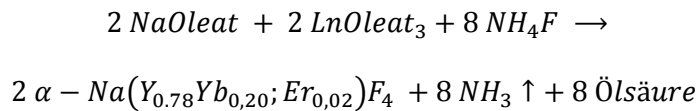
#### 3.1.1 Synthese kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Opferpartikel

In diesem Unterkapitel wird die Herstellung der natriumüberschüssigen Opferpartikel untersucht. In einer der ersten Versuchsreihen werden die Opferpartikel bei verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Hiermit soll der Konzentrationsbereich gefunden werden, in dem die

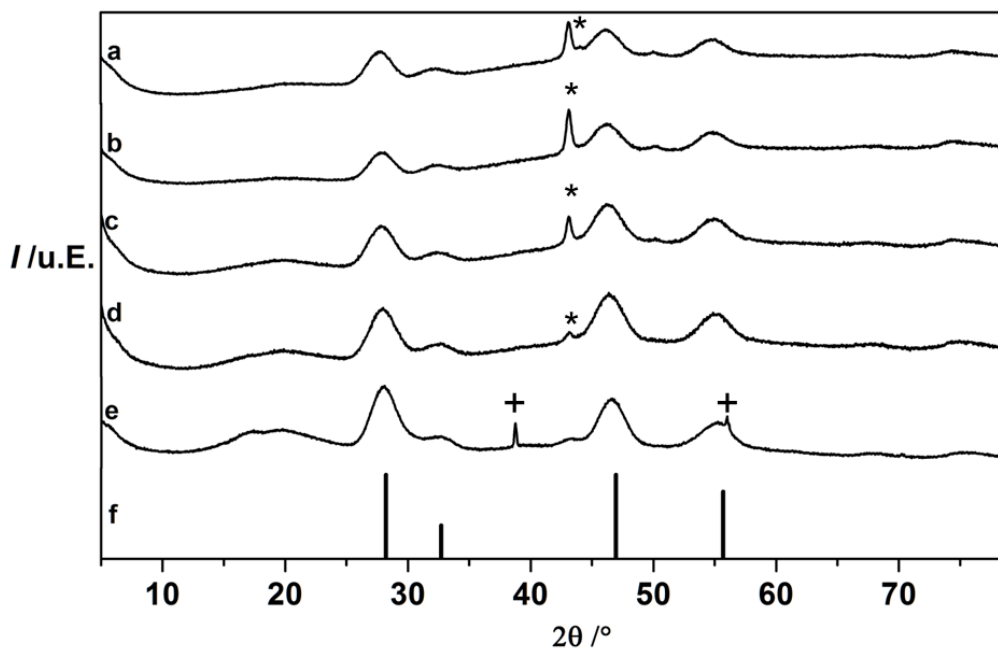
3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

Opferpartikel in hohen Ausbeuten hergestellt werden können (Upscaling). Beim Aufheizen der Lösung unter einer Stickstoffatmosphäre wird eine Gasentwicklung ab  $150^\circ\text{C}$  beobachtet. Hierbei zersetzt sich das feste Ammoniumfluorid in Ammoniak, welches aus der Lösung entweicht und wahrscheinlich HF. Dieses reagiert schnell mit den Kationen und es bildet sich  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Kristallite (Formel 1).

**Formel 1:**  $\text{Ln} = \text{Y}_{78\%}, \text{Yb}_{20\%}, \text{Er}_{2\%}$

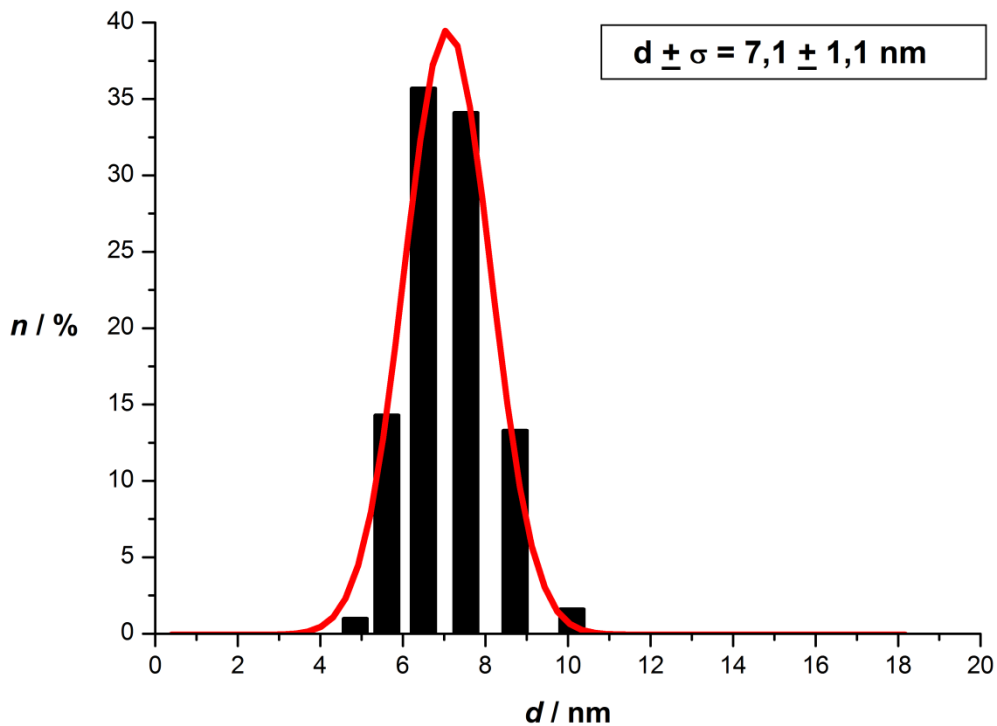


Die untersuchten Konzentrationen waren erneut  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20%)},\text{Er}_{(2\%)}$ . Wie die XRD Ergebnisse zeigen (Abbildung 3.2) ergab jede Synthese der Konzentrationsreihe kleine  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP mit einer berechneten mittleren Kristallitgröße von ca. 2 nm (Scherrer Formel). Bei der Synthese mit der höchsten Konzentration ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20%)},\text{Er}_{(2\%)}$ ) entstand ein mikrokristallines Nebenprodukt, welches nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Bei den anderen vier Synthesen entstand Natriumfluorid als Nebenprodukt. Durch einmaliges zentrifugieren der Produktlösung direkt nach der Synthese, bevor die Partikel mit Ethanol ausgefällt werden, können die Nebenprodukte entfernt werden.



**Abbildung 3.2:** Röntgendiffraktogramme von mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$  Opferpartikel hergestellt in OA/ODE bei  $240^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von a)  $0,004 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , b)  $0,008 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , c)  $0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , d)  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , e)  $0,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  für 90 min. f) Referenz  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  (Linie: PDF-Nr. 01-077-2042). Die Sterne zeigen die Reflexe von NaF und die Kreuze nicht zuordnenden Reflexe.

In allen Synthesen waren die  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP sehr gut in Hexan redispergierbar und zeigten bei den DLS Messungen keine Agglomerate bei einem mittleren hydrodynamischen Radius von ca.  $7 \pm 1 \text{ nm}$  (Abbildung 3.3).



**Abbildung 3.3:** DLS Ergebnis von mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikeln.

Die Größe von ca. 4 nm wird auch in den TEM Untersuchungen bestätigt (siehe Abbildung 3.4). Hier sind die NP als klar voneinander getrennte kristalline Gebilde zu erkennen.

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

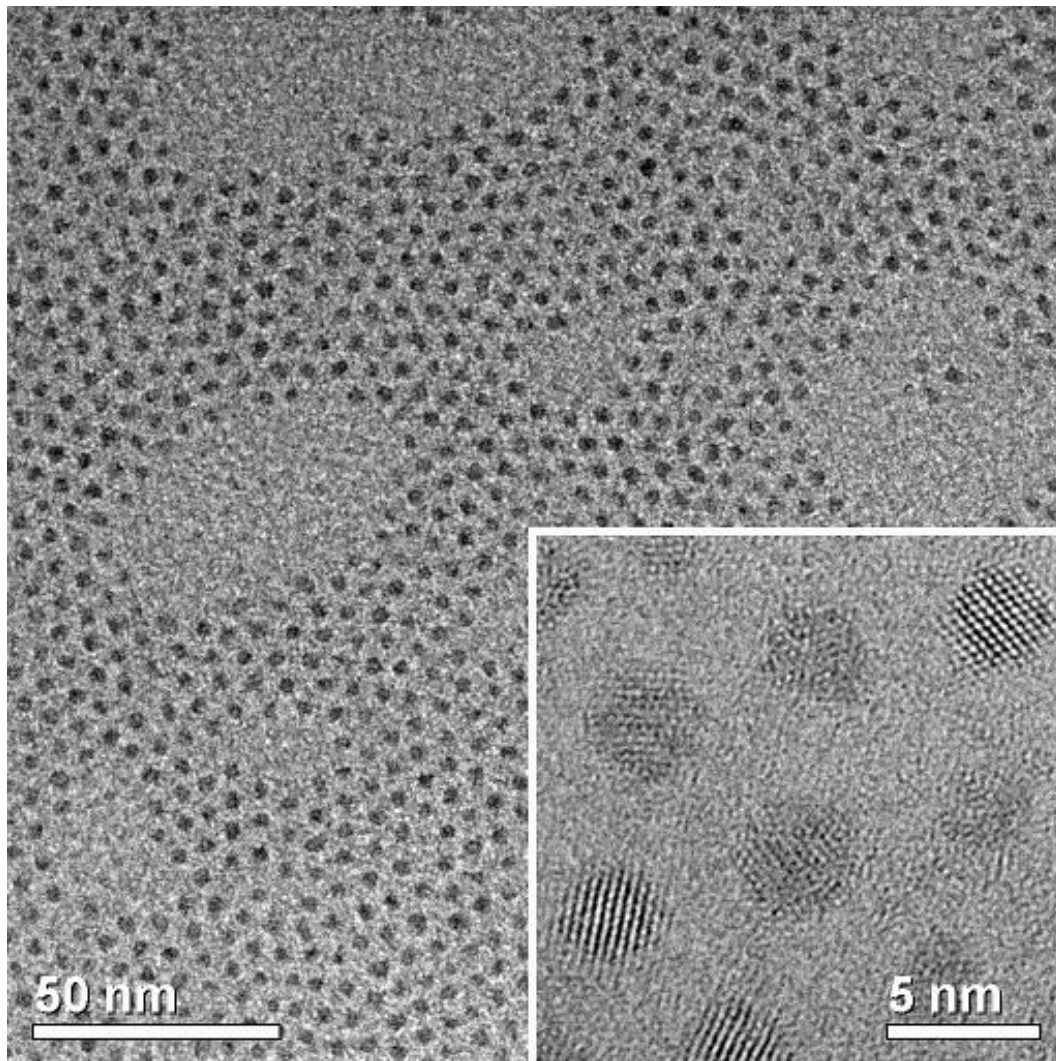


Abbildung 3.4: TEM Bild von mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikeln.



3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

Im nächsten Schritt wurden die Ausbeuten der Synthesen miteinander verglichen, nachdem die Nebenprodukte abgetrennt worden waren. Bei sehr niedriger Eduktkonzentration von  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ist die Ausbeute der Opferpartikel mit nur 26 % am geringsten, wobei unklar ist, ob dieser Wert auf unvollständiger Fällung in verdünnter Lösung oder durch Nebenreaktionen bei der Synthese entsteht. Mit steigender Eduktkonzentration steigt die Ausbeute der Produkte an bis sie bei  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  mit 96 % die höchste Ausbeute hat. Bei noch höherer Konzentration von  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ist die Ausbeute mit 92 % ähnlich. Ausgehend von diesen Resultaten wurden die Opferpartikel für weitere Untersuchungen in hohen Konzentrationen hergestellt. Für die folgenden Versuche wurden Opferpartikelsynthesen bis 100 mmol mit einer Konzentration von 0,2 M durchgeführt. Diese Konzentration wurde gewählt, da sie im Bereich der hohen Ausbeute liegt, aber noch deutlich unterhalb der Löslichkeitsgrenze der Opferpartikel. Die Ausbeute der Synthesen lag immer über 90 %. Somit konnten in einem Ansatz ca. 35 g Produkt, mit einem Ölsäureanteil von 46 % an der Oberfläche der NP hergestellt werden, wobei der Anteil Ölsäure thermogravimetrisch bestimmt wurde.

**Tabelle 2: Ausbeute und Größe der Opferpartikel bei Synthesen mit unterschiedlicher Eduktkonzentration**

Eduktkonzentration	a-Achse 1,0,0 (nm)	Ausbeute (%)
a (0,005 mol*l <sup>-1</sup> )	4	26
b (0,01 mol*l <sup>-1</sup> )	4	37
c (0,05 mol*l <sup>-1</sup> )	4	73
d (0,1 mol*l <sup>-1</sup> )	4	96
e (0,5 mol*l <sup>-1</sup> )	4	92

**3.1.2 Bestimmung der Phasenumschwingungstemperatur - Temperaturreihe von  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel**

Nachdem die Bedingungen für die Synthese von Opferpartikeln in großen Mengen bekannt sind wurden Untersuchungen zur Bildung der gewünschten hexagonalen Phase, der  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP durchgeführt. Durch die Vorversuche (siehe XRD und TEM Abbildung Anhang 1 und Abbildung Anhang 2) und aus der Literatur sind einige Syntheseparameter für die hexagonale Phase bekannt (60 - 90 min bei 320 °C).<sup>[71]</sup> Zur Ermittlung welcher Temperatur es bedarf die kubischen Opferpartikel bei dieser Synthesemethode in die hexagonale Phase umzuwandeln und für weitere Erkenntnisse zum Partikelwachstum wurde eine

### 3. Synthese von monodispersen hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

Temperaturreihe durchgeführt. Dabei wurde eine 0,0875 M Opferpartikellösung in einem Ölsäure/Oktadecen Gemisch (40 ml) angesetzt, aufgereinigt und für 90 min auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Für diese Temperaturreihe wurden wie bei der Opferpartikelsynthese 240 °C, wie bei den Vorversuchen zu der Natriumreihe 320 °C und darüber hinaus die Zwischenschritte 260, 280 und 295 °C verwendet. In Abbildung 3.5 a und Abbildung 3.6 a sind die verwendeten  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel dargestellt. Die mittlere Größe der Eduktpartikel wurde mittels der Scherrer Formel aus den XRD Daten für die 001 und 100 Richtung berechnet und beträgt 3,6 nm. Durch ein erneutes Aufheizen der NP auf 240 °C und 260 °C verändert sich die Kristallphase der Produkte im Vergleich zu den Eduktpartikeln nicht. Aus den berechneten Größen aus den XRD Daten ist ein leichtes Wachstum der kubischen Partikel ersichtlich. Die Opferpartikel wachsen von 3,6 nm auf 4,1 nm nach 90 min Reaktion bei 240 °C und auf 4,4 nm bei 260°C. Bei 280 °C wuchsen die  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Partikel auf 7 nm und es bildeten sich NP der hexagonalen Phase mit einer Größe von 6 nm. Bei 295 °C war nur noch die hexagonale Phase in der Probe, deren Partikel mittlere Abmessungen von 12 \* 15 nm (a- \* c-Achse) aufwiesen. In den TEM Ergebnissen sind allerdings neben diesen NP noch kleinere Partikel von der Größe der NP aus dem Versuch bei 280 °C erkennbar. Ob es sich dabei um Material der hexagonalen oder der kubischen Phase handelt, konnte in dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Bei einer Reaktionstemperatur von 320°C weisen die hexagonalen Partikel eine mittlere Kristallitgröße von 13 \* 18 nm und somit eine stärkere Elongation in der c-Achse auf, als bei den 295 °C Versuchen. In den TEM Untersuchungen wurden hauptsächlich diese leicht elongierten Kristalle gefunden.

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

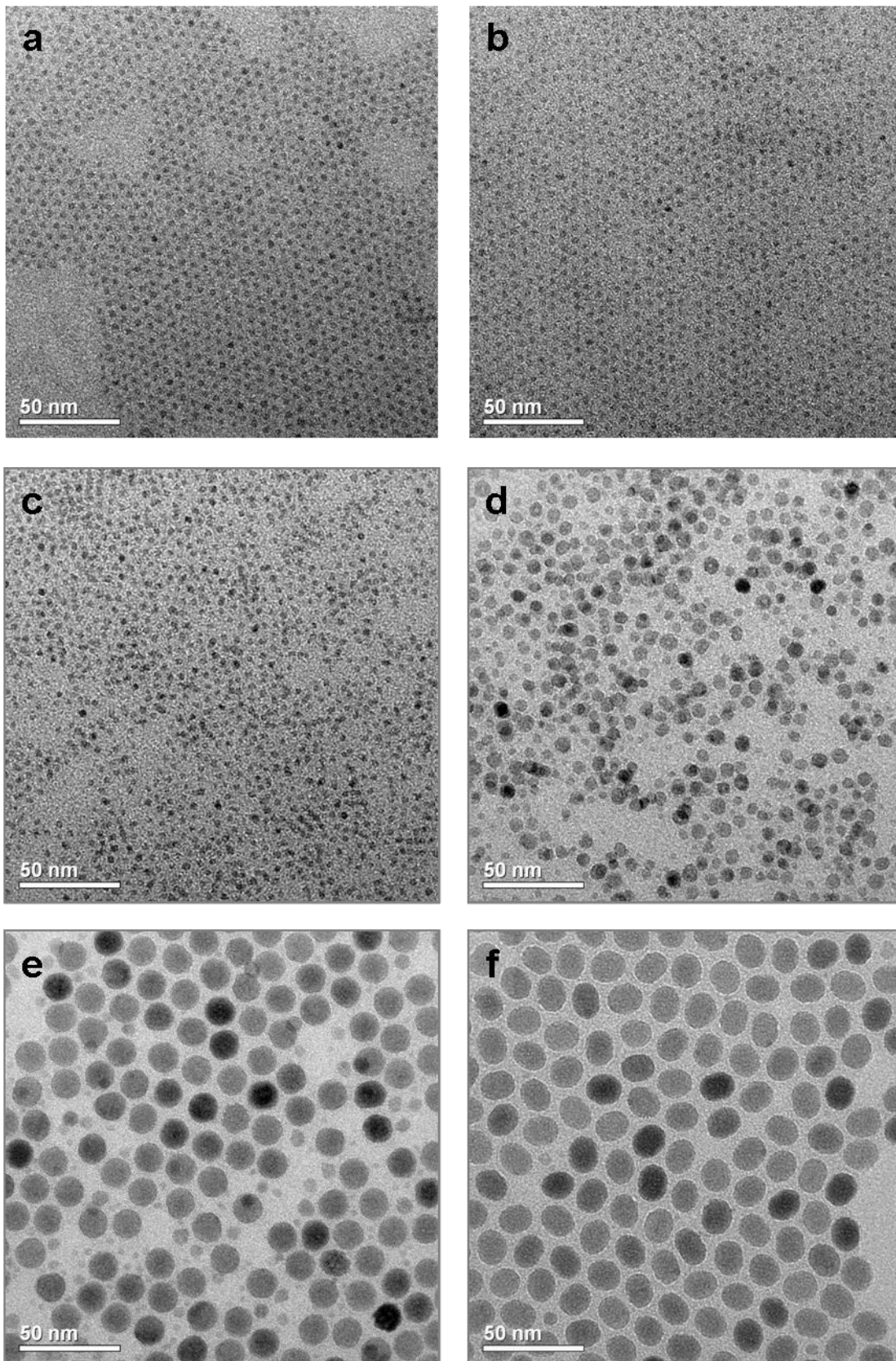
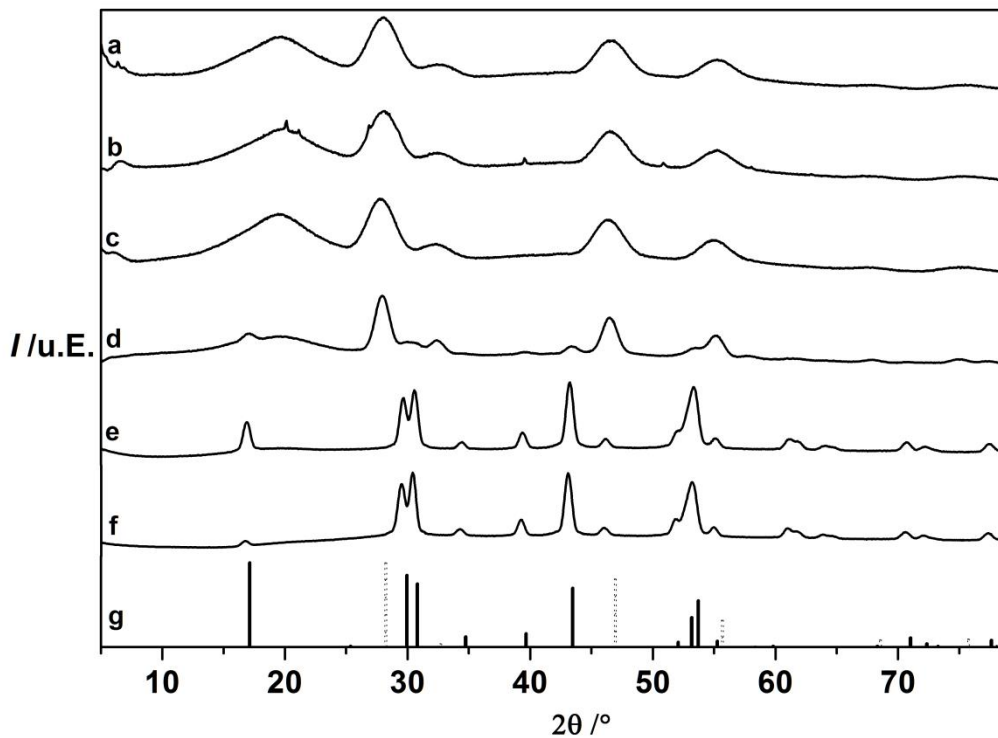


Abbildung 3.5: TEM Bilder der Temperaturreihe von a) mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei b) 240, c) 260, d) 280, e) 295, f) 320 °C für 90 min.



**Abbildung 3.6:** Röntgendiffraktogramme von a) mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei einer 90 minütigen Erhitzung auf b) 240 °C, c) 260 °C, d) 280 °C, e) 295 °C, f) 320 °C. g) Referenz  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192).

Zum Abschluss der Temperaturreihe wurden Untersuchungen zur Zusammensetzung des finalen Endproduktes sowie der Opferpartikel durchgeführt. Mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) wurden die Proben untersucht, wobei aufgrund der Methodik die Analyse der Fluoridmenge nur ungenau bestimmbar ist. Obwohl nach Thoma das Verhältnis von Natrium zu den Seltenen Erden den Wert 1 nicht überschreiten kann, ergaben die Messungen mittels XRF einen Wert von 1,26.<sup>[105]</sup> Dies könnte dadurch zu erklären sein, dass die Partikel aufgrund der sehr kleinen Größe (ca. 4 nm) ein hohes Oberfläche zu Volumenverhältnis besitzen. Dies ergibt bei einer Anreicherung von Natriumionen an der Oberfläche einen deutlich größeren Effekt auf die Zusammensetzung als bei größeren Materialien bei denen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen nur noch eine untergeordnete Rolle hat. Um dies zu prüfen wurden die Opferpartikel mehrfach mit Hexan und Ethanol gewaschen, wodurch die Liganden und Teile der Oberfläche der Partikel abgetragen wurden. Bei anschließenden XRF Messungen wurde eine deutliche Abnahme des Natrium zu Seltenen Erden Verhältnisses auf 0,79 beobachtet. Dies unterstützt die Theorie, dass der erhöhte Natriumwert auf die Anreicherung der Natriumionen an der Oberfläche (Natriumionen an der Oberfläche oder Natriumoleat in der Ligandenschicht) zurück zu führen ist. Die größeren hexagonalen Partikel,

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

hergestellt bei 320 °C aus den Opferpartikeln, mit einem leichten Natriumüberschuss zeigen wie bei dem Phasendiagramm von makrokristallinem Material, ein Verhältnis von 1 zwischen Natrium und den Seltenen Erden.

**Tabelle 3: Die eingesetzte Zusammensetzung der Edukte und die Ergebnisse der XRF Messung der Na überschüssig hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel und die daraus hergestellten  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Partikel.**

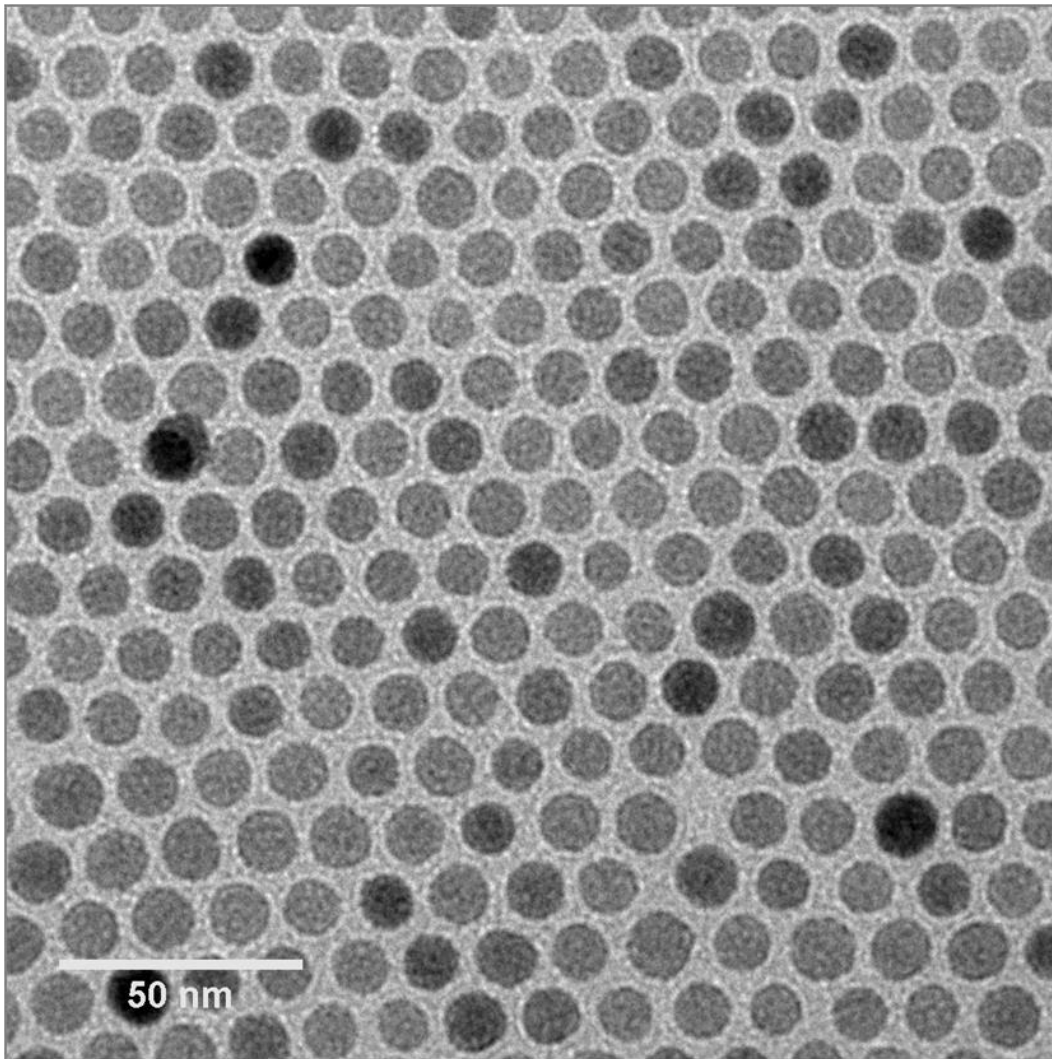
	Na	SE (Y;Yb;Er)	F
<b>eingesetzt</b>	2,50	1,00 (0,78;0,20;0,02)	4,00
<b><math>\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}</math>- Opferpartikel</b>	1,26	1,00 (0,77;0,22;0,02)	2,72
<b><math>\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}</math>- Opferpartikel (5* gewaschen)</b>	0,79	1,00 (0,81;0,17;0,02)	3,28
<b><math>\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}</math>- Endprodukt</b>	1,04	1,00 (0,79;0,18;0,03)	3,40

### 3.2 Monodisperse hexagonale $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -Nanopartikel - Heißinjektionsverfahren mit kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -Opferpartikeln als Edukte

In den ersten Versuchen zur Synthese von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Nanokristallen mittels des Heißinjektionsverfahrens wurden  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel in einem Gemisch aus Ölsäure und Oktadecen dispergiert und in eine 320 °C heiße Lösung, ebenfalls ein Ölsäure-Oktadecen-Gemisch, schnell injiziert ( $7000 \mu\text{l s}^{-1}$ ). Wie bei den anderen Synthesen mit Natriumüberschuss hergestellten Opferpartikeln (Kapitel 3.1.2) wies das entstandene ternäre Fluorid die hexagonale Kristallphase auf. Im Gegensatz zu den bisher hergestellten hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP weisen die durch Heißinjektion produzierten Partikel keine Vorzugswachstumsrichtung auf (Abbildung 3.7).

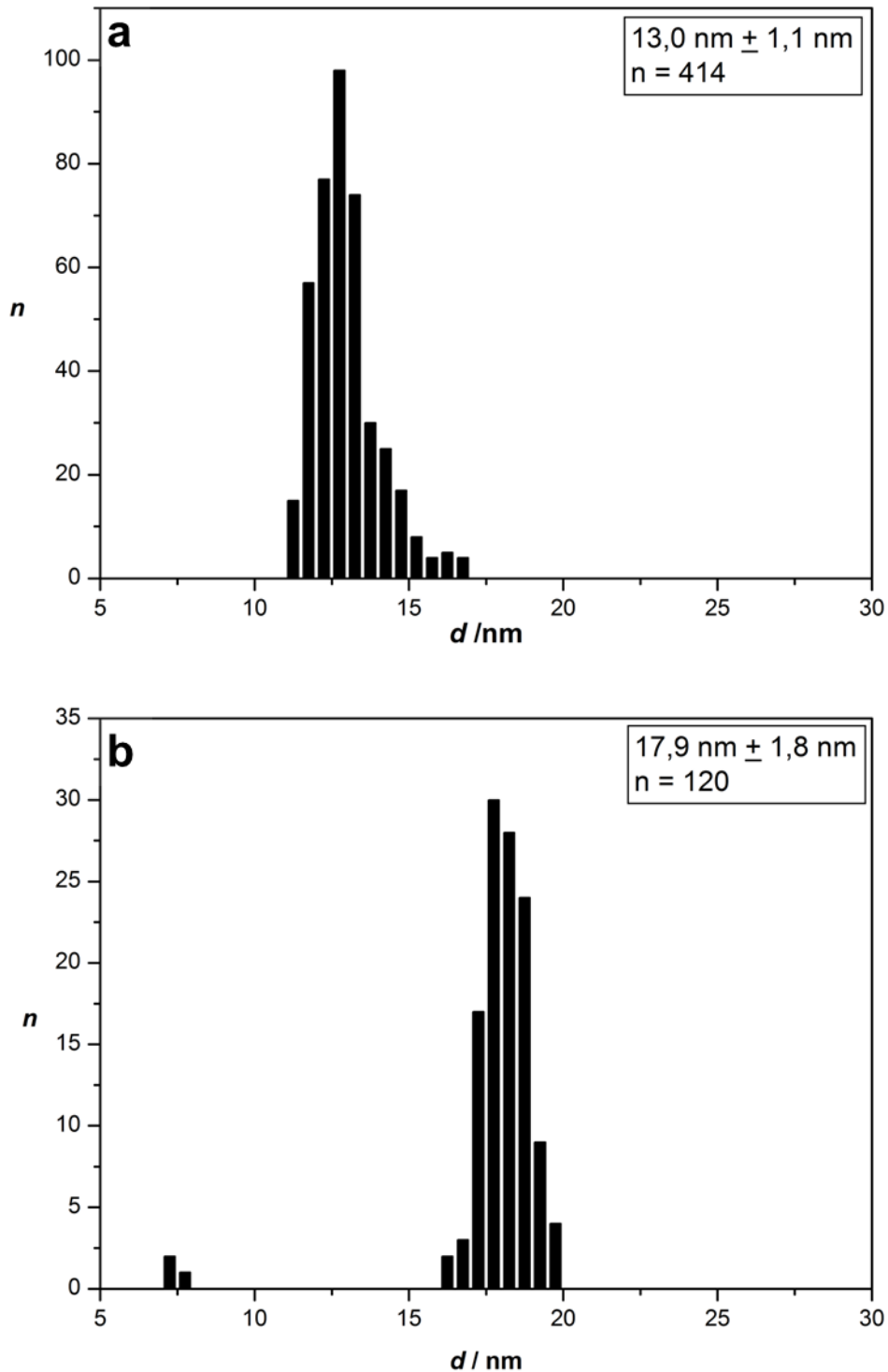
3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

---



**Abbildung 3.7: TEM Bild von runden monodispersen 13 nm großen  $\beta$ -  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP hergestellt mittels Heißinjektionsmethode bei schneller Zugabe von Opferpartikeln.**

Darüber hinaus sind die Partikel mit einer mittlere Größen von nur 13 nm um 28 % kleiner als die durch einfaches Aufheizen hergestellten NP mit 18 nm (Abbildung 3.8).



**Abbildung 3.8:** Histogramme von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Partikeln hergestellt aus Opferpartikeln durch a) das Heißinjektionsverfahren (vgl. Abbildung 3.7) und b) die Aufheizmethode (vgl. Abbildung Anhang 2 c).

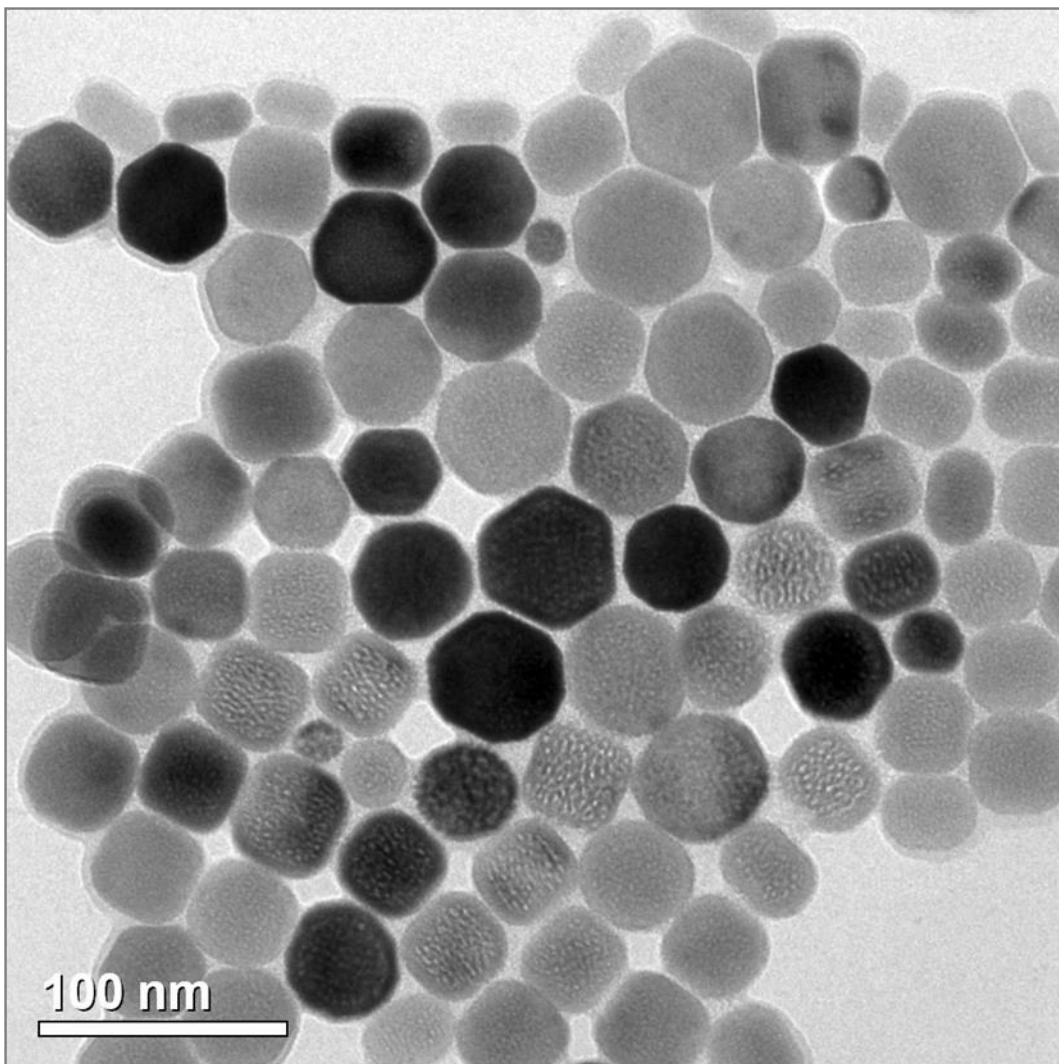
Die Standardabweichung liegt bei den durch Heißinjektion synthetisierten NP mit 8,5 % ( $13 \text{ nm} \pm 1,1 \text{ nm}$ ) und bei den durch Aufheizen hergestellten NP mit 10 % ( $18 \text{ nm} \pm 1,8 \text{ nm}$ ) in einem ähnlichen Bereich. Dies zeigt zum einen, dass Opferpartikel erfolgreich in Heißinjektionsmethoden eingesetzt werden können. Bei einer langsamen Zugabe der  $\alpha$ -

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel mit  $7 \mu\text{l s}^{-1}$  kommt es hingegen zu einem starken Wachstum der Partikel auf die fünffache Größe und einer breiten Größenverteilung (Abbildung 3.9).

Anzunehmen ist, dass sich während der Anfangsphase der NP Zugabe erst einige hexagonale Keime gebildet haben, auf die im weiteren Verlauf Material aufwächst. Mit der Zugabe von weiteren Opferpartikeln wird auch neues Lösungsmittel zum Reaktionsmedium zugeführt. Dies führt zu einer kontinuierlichen Verdünnung der Lösung, wodurch (bekeimtes) Wachstum, als auch Nukleation parallel auftritt und somit die breite Größenverteilung der Partikel bedingt. Um die Partikel gezielt wachsen zu lassen, müssen diese beiden Prozesse zeitlich getrennt auftreten.



**Abbildung 3.9: TEM Bild von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP hergestellt mittels Heißeinjektionsmethode bei langsamer Zugabe von Opferpartikeln. Im Vergleich zur schnellen Injektion (Abbildung 3.7) sind die Nanopartikel 34 nm groß mit einer breiten Größenverteilung.**

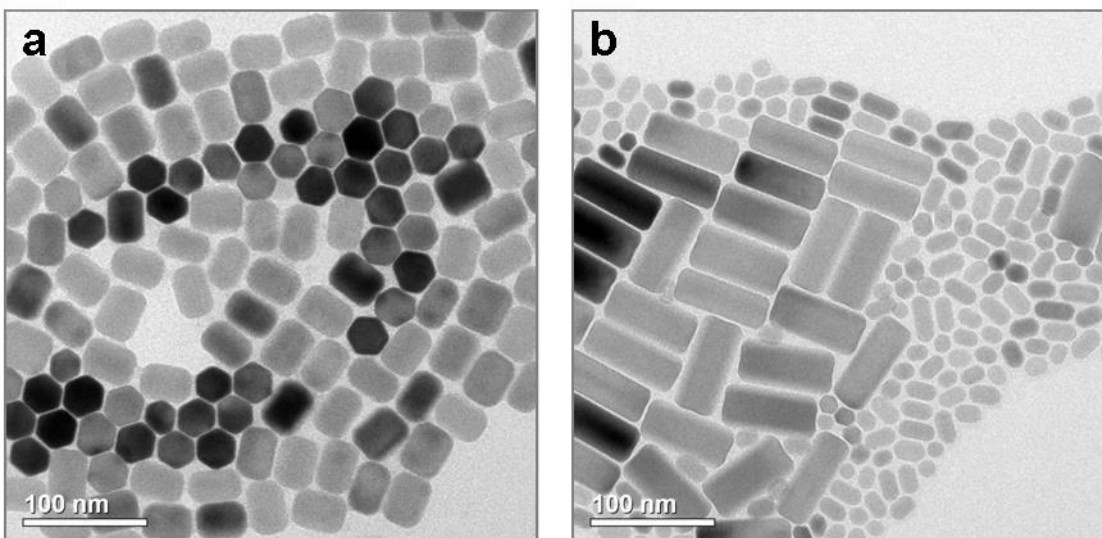


### 3.3 Monodisperse hexagonale $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Nanopartikel verschiedener Größen - Bekeimtes Wachstum mit 2 nm großen $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Opferpartikeln als Edukte

In den vorigen Kapiteln wurde gezeigt, dass Opferpartikel als eine sehr gute Monomerquelle (Kapitel 3.1 und 3.2) bewährt. In diesem Kapitel wird der Einsatz der Opferpartikel in der Heißinjektionsmethode mit dem Ziel untersucht, die Keimung von Kernpartikeln von ihrem Wachstum zeitlich zu trennen.

#### 3.3.1 Wachstum mit hoch siedenden Lösungsmitteln

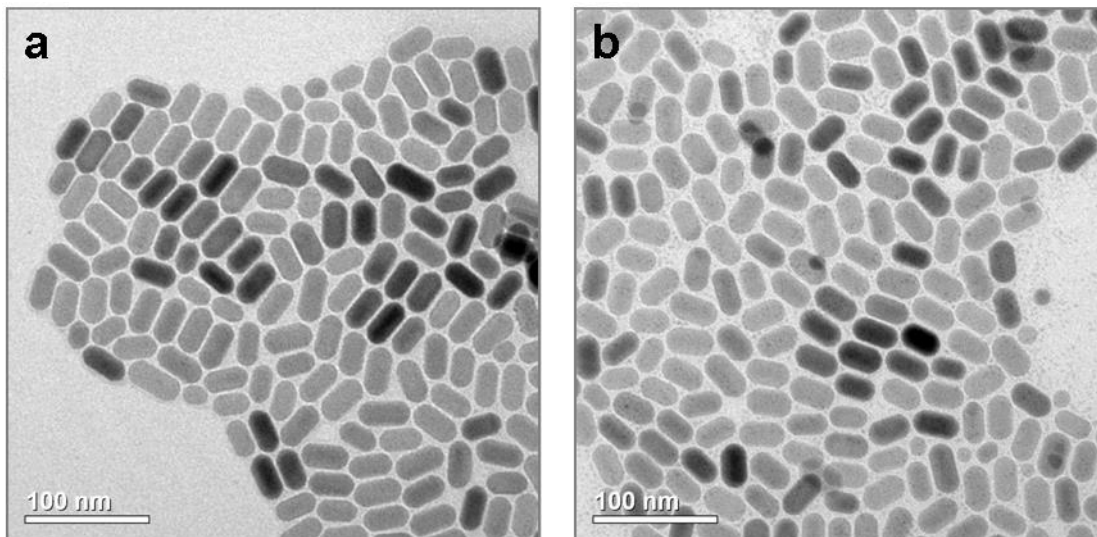
Um die Schritte der Nukleation neuer Keime und das Wachstum bestehender Partikel zu trennen, wurde die Synthese in zwei Schritte untergliedert. Zuerst wurden die Partikel in Lösung aufgeheizt, welches zu monodispersen  $13 \times 18$  nm große  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP führt (Abbildung 3.5 f) und in einem zweiten Schritt wurden die so hergestellten hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP als Kerne benutzt. Dabei wurde die siebenfache Menge an Schalenmaterial, in Form von Opferpartikeln, zu dem Kernmaterial gegeben, welches der Menge entspricht, die benötigt wird um die Partikelgröße zu verdoppeln. In dem ersten Versuch wurden die Opferpartikel langsam hinzugegeben ( $7 \mu\text{l s}^{-1}$ ). Dabei entstanden  $34 \times 34$  nm große facettierte hexagonale Prismen (Abbildung 3.10 a). Für eine bessere Vergleichbarkeit wird die Größe der Partikel als der Durchmesser einer volumengleichen Kugel angegeben, wobei diese Partikel einen Kugeldurchmesser von 34 nm haben. In einem zweiten Schritt wurde erneut die siebenfache Menge Opferpartikel langsam ( $7 \mu\text{l s}^{-1}$ ) zu den NP aus Abbildung 3.10 a hinzugegeben. Dabei entstand ein polydisperses Produkt aus ca.  $30 \times 80$  nm große Stäbchen und kleineren Partikeln, die weniger als 20 nm groß waren.



3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

**Abbildung 3.10: TEM Bilder von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP, hergestellt aus 2 nm kubischen Opferpartikeln und hexagonalen Kernpartikeln mittels des Heißinjektionsverfahrens, durch Wachstum bei 320 °C in hochsiedenden Lösungsmitteln (ÖLS/ODE). a) Langsame ( $7 \mu\text{l s}^{-1}$ ) Zugabe der siebenfachen Menge an Opferpartikeln zu den Kernpartikeln (13 \* 18 nm) b) erneute siebenfache Zugabe von Opferpartikeln zu den Partikeln aus a).**

Im Vergleich zu einer Synthese, bei der die Opferpartikel schnell ( $7000 \mu\text{l d}^{-1}$ ) zu den Kernpartikeln (13 \* 18 nm) gegeben werden, ist der Kugeldurchmesser mit 32 nm fast identisch. Die Form dieser Partikel weist allerdings eine starke Elongation in der c-Achse auf (Abbildung 3.11 a). Ein ähnliches Ergebnis wird auch bei einem gemeinsamen Aufheizen der Kernpartikel mit den Opferpartikeln erreicht (Abbildung 3.11 b). Das anisotrope Wachstum von Partikeln des hexagonalen Kristallgitters unter hoher Übersättigung ist auch von der Wurtzite Phase von CdSe Nanokristallen her bekannt.<sup>[110]</sup>



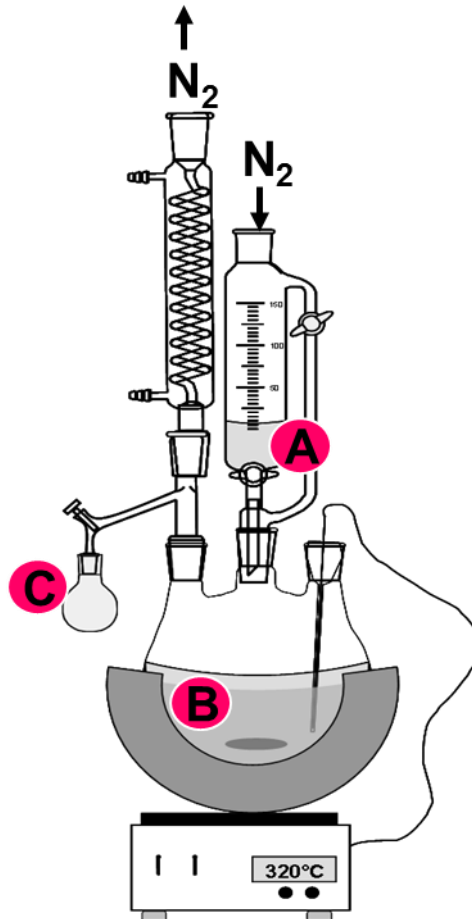
**Abbildung 3.11: TEM Bilder von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP, hergestellt aus 2 nm kubischen Opferpartikeln und hexagonalen Kernpartikeln mittels des Heißinjektionsverfahrens, durch Wachstum bei 320 °C in hochsiedenden Lösungsmitteln (ÖLS/ODE). a) Schnelle Zugabe der Opferpartikeln zu den Kernpartikeln (13 \* 18 nm), b) gemeinsames Hochheizen der Opfer- und Kernpartikel (13 \* 18 nm).**

### 3.3.2 Wachstum mit niedrig siedenden Lösungsmitteln

Beim Versuch, die durch bekeimtes Wachstum hergestellten, 34 nm großen Partikel (Abbildung 3.10) erneut auf die doppelte Größe anwachsen zu lassen, wurden neben großen Partikeln um die 60 nm auch eine große Menge polydisperser kleiner Partikel erzeugt. Es wird angenommen, dass die Konzentration der Kerne so stark verdünnt wurde, dass es neben dem Anwachsen zu neuer Nukleation kommt. Grund hierfür ist die hohe Menge neuen Lösungsmittels, die während der Zugabe der Opferpartikel zwangsläufig mit in die Lösung gelangt. Um das Problem der stndigen Verdünnung während der Zugabe von neuem Material in Form von  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikeln zu umgehen, wurden diese in niedrig siedende Lösungsmittel wie Dekan und Hexan gelöst und in eine 320 °C heiße Lösung be-

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

stehend aus Ölsäure und Squalan getropft. Innerhalb kurzer Zeit verdampfen diese Lösungsmittel, werden über einen Schlangenkühler mit einer Ableitung destilliert und somit aus dem Reaktionsgefäß entfernt (Abbildung 3.12). Ein Stickstoffdurchfluss beschleunigt diesen Prozess. Somit sollte sich die Nanopartikelkonzentration während der Synthese nicht mehr ändern und jegliches zugegebene Material an die Partikel anwachsen, sodass bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze jede beliebige Größe nanokristallinen Materials erzeugt werden kann.



**Abbildung 3.12: Apparaturlaufbau der Synthesen mit niedrig siedenden Lösungsmitteln.** Die Opferpartikel, gelöst in niedrigsiedende Lösungsmittel (Dekan, Hexan), werden über ein Septum in einen Topftrichter nach Miethke (A) gefüllt. Im Reaktionsgefäß B befindet sich eine 320 °C heiße Reaktionslösung aus Ölsäure und Squalan. Über einen Schlangenkühler und eine Ableitung (C) wird das destillierte niedrig siedende Lösungsmittel (Dekan, Hexan) aufgefangen.

Um die Grundlage für eine Synthese zu testen die zu Partikeln mit definierten verschiedenen Größen führt, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt. Hierbei wurde 14 ml Dekan in denen 3,5 mmol Opferpartikel gelöst sind (0,25 M) in verschiedene Volumina des heißen Reaktionsmediums (Squalan/Ölsäure Gemisch bei 320 °C; 2,2 bis 12,3  $\mu\text{l s}^{-1}$ ) getropft. In Abbildung 3.13 sind entsprechende TEM-Bilder dargestellt und die Partikelgrößen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In fast allen Fällen konnten mittels dieser Synthese monodisperse  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP mit enger Größenverteilung hergestellt werden. Die Größe der Parti-

### 3. Synthese von monodispersen hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

kel ließ sich über das Volumen des Reaktionsmediums steuern. Bei einem geringen Volumen des Mediums, welches eine hohe Endkonzentration der Opferpartikel bedingt ( $c_{\text{SP}}$ : theoretische Partikelkonzentration die erreicht werden würde, wenn alle eingesetzten Opferpartikel im gesamten Reaktionsmedium gelöst wären) werden bei Ende der Synthese große Partikel gefunden. So sind bei einem Volumen von 40 ml und einer  $c_{\text{SP}}$  von 0,086 M die Partikel mit  $110 \times 41$  nm die größten NP in dieser Versuchsreihe. Zur besseren Vergleichbarkeit der Größenwerte werden ausgehend vom Volumen dieser hexagonalen Plättchen, welche gestauchten hexagonalen Prismen entsprechen, volumengleiche Kugeln angenommen. In diesem Fall, der 40 ml Probe, ist der so berechnete Durchmesser 85 nm groß. Erhöht sich das Volumen des Reaktionsmediums, beziehungsweise wird die  $c_{\text{SP}}$  kleiner, werden die Partikel kleiner. Bis zu einem Volumen von 140 ml ( $c_{\text{SP}}$ : 0,025 M) werden reine  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP hergestellt, wobei eine Größeneinstellung der NP von 85 nm bis 35 nm möglich ist. Bei der Synthese mit 350 ml ( $c_{\text{SP}}$ : 0,01 M) wandeln sich aufgrund der niedrigen Opferpartikelkonzentration die kubische NP nicht mehr komplett in hexagonale Partikel um. Die Größe der hexagonalen NP bei 350 ml beträgt 29 nm.

Abhängig von der Zutropfgeschwindigkeit der Opferpartikel ändert sich darüber hinaus das Aspektverhältnis der NP. Bei gleichbleibendem Volumen des Reaktionsmediums lag bei schnelleren Tropfgeschwindigkeiten von  $8 \mu\text{l s}^{-1}$  das Aspektverhältnis bei ca. 1, wo gegen bei langsameren Tropfgeschwindigkeiten von  $2,3 \mu\text{l s}^{-1}$  eher Plättchen mit einem Aspektverhältnis von 0,4 beobachtet wurden (siehe Tabelle Anhang 4). Es scheint sich somit ähnlich wie bei den Konzentrationsversuchen von stöchiometrisch eingesetzten Opferpartikeln zu verhalten. Bei diesen zeigten sich plättchenförmige  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP bei Synthesen mit einer niedrigen Opferpartikel Konzentration und Stäbchen bei hohen Opferpartikel Konzentrationen (siehe Tabelle Anhang 2 und Abbildung Anhang 5). Dort konnte bei einer höheren Monomerkonzentration eine Elongation in c-Richtung und bei niedriger Monomerkonzentration eine Elongation in a/b Richtung beobachtet werden. Bei einer sehr langsamen Zugabe der Opferpartikel scheint somit nur eine geringe Monomerkonzentration in der Lösung vorzuherrschen.

Bei einer ausreichend langsamen Zugabe von Opferpartikeln ist die Bildung der hexagonalen Keime rein konzentrationsabhängig und findet unabhängig vom Volumen des Reaktionsmediums stets bei denselben Opferpartikelkonzentrationen statt. Somit ist die finale Konzentration der Endpartikel, die sich aus den hexagonalen Keimen bilden, bei Versuchsende immer gleich (Abbildung 3.19).

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

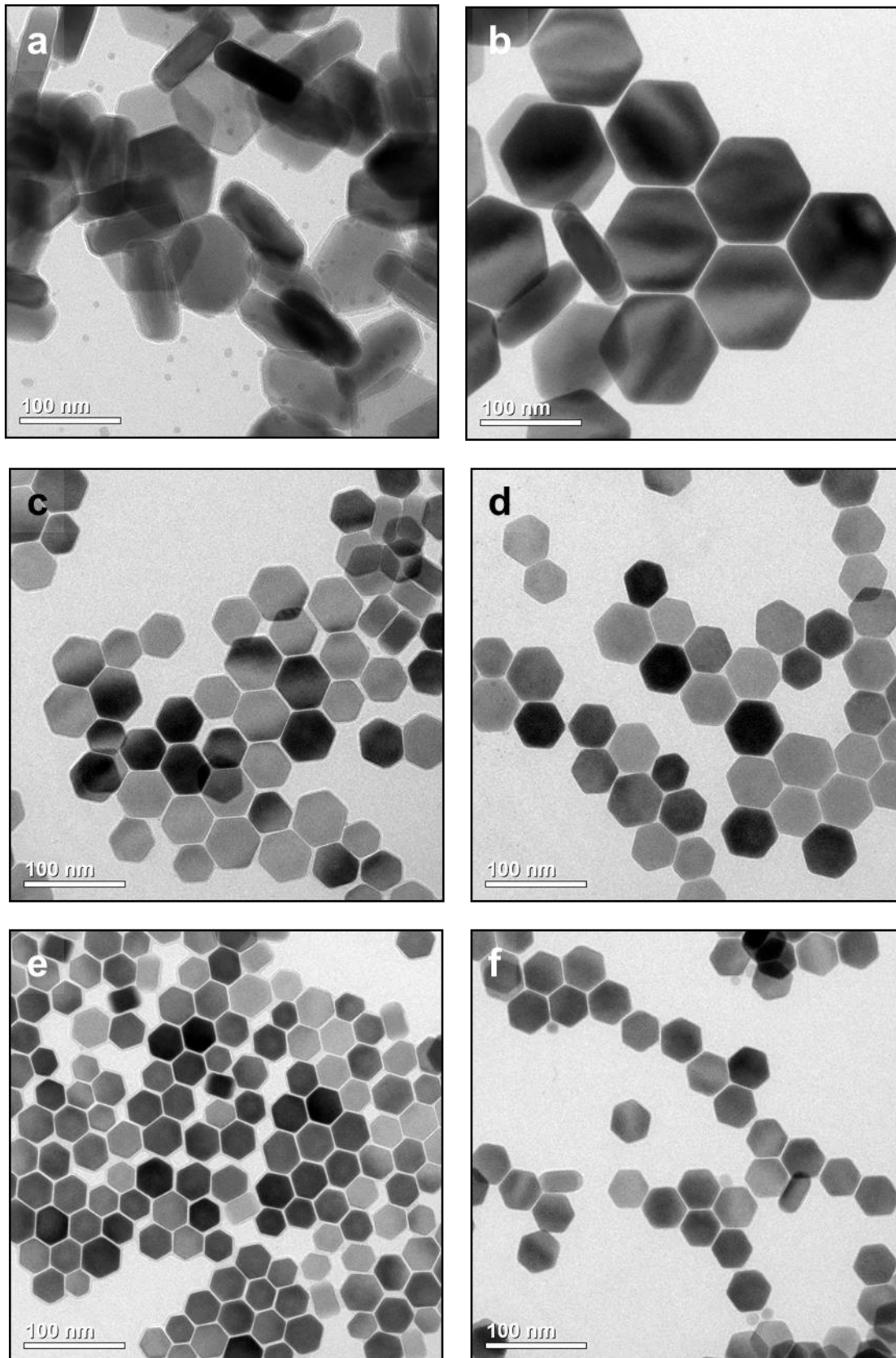


Abbildung 3.13: TEM Bilder von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP, hergestellt mittels Heißeinjektionsmethode bei sehr langsamer Zugabe (a und b:  $2,3 \mu\text{l s}^{-1}$ ) und langsamer Zugabe (c bis f:  $4,7 \mu\text{l s}^{-1}$ ) von Opferpartikeln gelöst in Dekan bei finaler Opferpartikelkonzentration von a)  $87,5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und b)  $62,5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  c)  $50 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , d)  $37,6 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , e)  $25 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und f)  $10 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die eingesetzte Opferpartikelmenge war immer 3,5 mmol, wobei das Volumen der Reaktionslösung variiert wurde.

3. Synthese von monodispersen hexagonalen NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub> mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub> als Opferpartikel/Eduktpartikel

**Mit Abnahme der finalen Opferpartikelkonzentration (Zunahme des Reaktionsvolumens) verringerte sich die Größe der hexagonalen Endpartikel.**

Um den Einfluss der Zutropfgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP mittels sehr schneller Zugabe (2333  $\mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ) von Opferpartikeln in verschiedenen Volumina (60, 140 und 350 ml) des Reaktionsmediums hergestellt. Dazu wurden die Opferpartikel, anders als beim langsamen Zutropfen nicht in Dekan, sondern in einem Ölsäure-Squalan Gemisch dispergiert. In allen Synthesen wurden 12 \* 12 nm große monodisperse  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP als Produkt hergestellt (Bsp.: Abbildung 3.14 a). Die NP waren somit deutlich kleiner, als bei den Versuchen, bei denen die Opferpartikel langsam ins Reaktionsmedium gegeben wurden. Bei einer Synthesereihe mit den verschiedenen Tropfgeschwindigkeiten von 2,3, 4,7, 8,0, 12,3 und 2333  $\mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  (siehe Tabelle Anhang 4) und bei 56 bis 60 ml Reaktionsmedium wurde gezeigt, dass die Größe und Form der Partikel auch abhängig von der Zugabegeschwindigkeit ist. Die Gesamtübersicht der Synthesereihe verdeutlicht, dass durch die Veränderung des Volumens des Reaktionsmedium oder der Zutropfgeschwindigkeit, die Größe und in geringerem Maße auch die Form der Partikel beeinflusst werden kann (Abbildung Anhang 7).

**Tabelle 4: Zusammenfassung der Opferpartikelsynthesen mit niedrig siedenden Lösungsmitteln aus Abbildung 3.13 (Kristallgröße XRD: a- \* c-Achse; d<sub>v</sub> = Volumenkorrigierter Kugeldurchmesser; + Mischphase aus den angegebenen  $\beta$ - und 18 nm großen  $\alpha$ -Partikeln)**

Volume/ Endkonzentration (ml) / (mol * l <sup>-1</sup> )	Tropfgeschwindigkeit ( $\mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Kristallgröße XRD / d <sub>v</sub> (nm)	Kristallgröße TEM (nm)	Ausbeute (%)
40 / 0,086	2,3	110 * 41 / 85	---	49
56 / 0,063	2,3	100 * 33 / 70	118 ± 4,0 (3,4%)	56
56 / 0,063	4,7	82 * 32 / 64	111 ± 8,7 (7,8%)	71
70 / 0,050	4,7	57 * 33 / 51	50 ± 5,9 (11,9%)	70
93 / 0,038	4,7	34 * 41 / 39	46 ± 6,2 (13,5%)	67
140 / 0,025	4,7	35 * 28 / 35	34 ± 3,4 (10,2%)	76
350 / 0,010	4,7	31 * 20 / 29 <sup>+</sup>	---	84
60 / 0,058	2333	12 * 12 / 13	11 ± 0,7 (6,6%)	91
56 / 0,063	12,6	22 * 18		

### 3.3.3 „Ein-Topf-Synthese“ von Kern-Schale Partikeln

Um die Fluoreszenzintensität zu steigern wurde eine Schale aus undotiertem  $\text{NaYF}_4$  auf die Kerne aufgewachsen. Für die schnelle Herstellung von Kern-Schale NP in großen Mengen wurden die oben gezeigten Synthesen der schnelle Injektion ( $2333 \mu\text{l s}^{-1}$ ) von Opferpartikeln mit der langsamen Zugabe ( $4,7 \mu\text{l s}^{-1}$ ) von Opferpartikeln in niedrig siedenden Lösungsmitteln kombiniert (siehe Kapitel 3.2 und 3.3.2). Dazu wurden erst  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel schnell ( $2333 \mu\text{l s}^{-1}$ ) in ein heißes Reaktionsmedium (insgesamt 60 ml) injiziert. Nachdem die Lösung für 15 min auf  $320^\circ\text{C}$  erhitzt wurde, wurden langsam undotierte  $\alpha\text{-NaYF}_4$  Partikel zugetropft ( $4,7 \mu\text{l s}^{-1}$ ). Das Produkt dieser Synthese war mit  $13 * 15 \text{ nm}$  (Berechnung aus den XRD Daten mittels der Scherrer-Debye-Gleichung) etwas größer als die 12 nm Kernpartikel aus der reinen Heißinjektionsmethode. Messungen dieser Partikel ergaben eine um das Vierzigfache höhere Fluoreszenzintensität als die der reinen Kernpartikel (siehe Abbildung 4.4). Diese Intensitätssteigerung nach einer Zugabe optisch inaktiven Materials, verbunden mit der Größenzunahme im XRD und TEM, deuten auf das Vorhandensein einer  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20%)},\text{Er}_{(2\%)}/\text{NaYF}_4$ -Kern-Schale Struktur hin.<sup>[111]</sup>

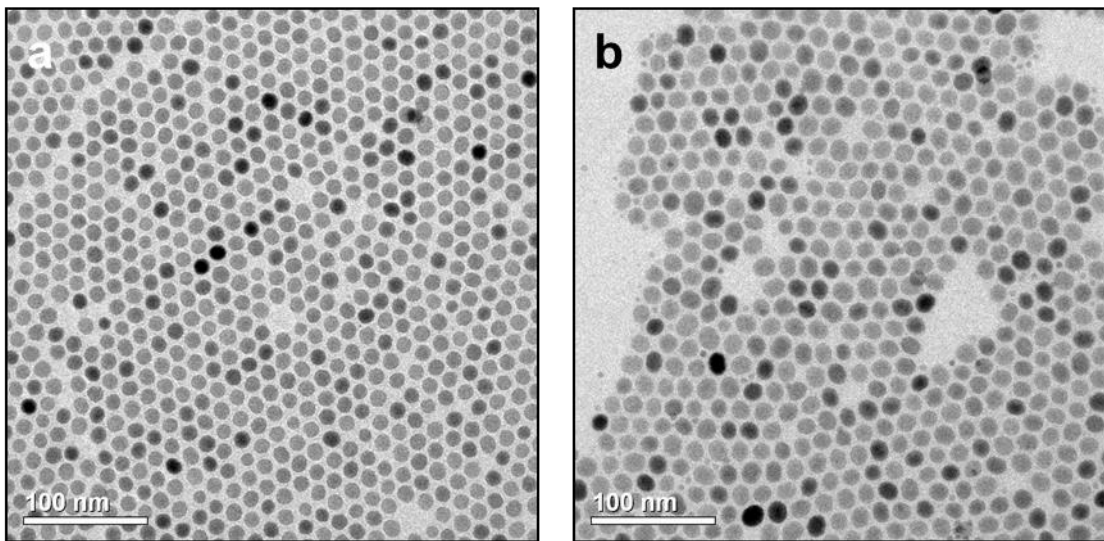


Abbildung 3.14: TEM Bilder von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP, hergestellt mittels Heißinjektionsmethode bei finaler Opferpartikelkonzentration von  $60 \mu\text{mol l}^{-1}$  und Zugabe von Opferpartikeln gelöst in Dekan a)  $2333 \mu\text{l s}^{-1}$  und b)  $2333 \mu\text{l s}^{-1}$  und anschließender langsamen Zugabe ( $4,7 \mu\text{l s}^{-1}$ ) von undotierten  $\text{NaYF}_4$  Opferpartikeln mit einem Kern-Schale Verhältnis von 2:1.



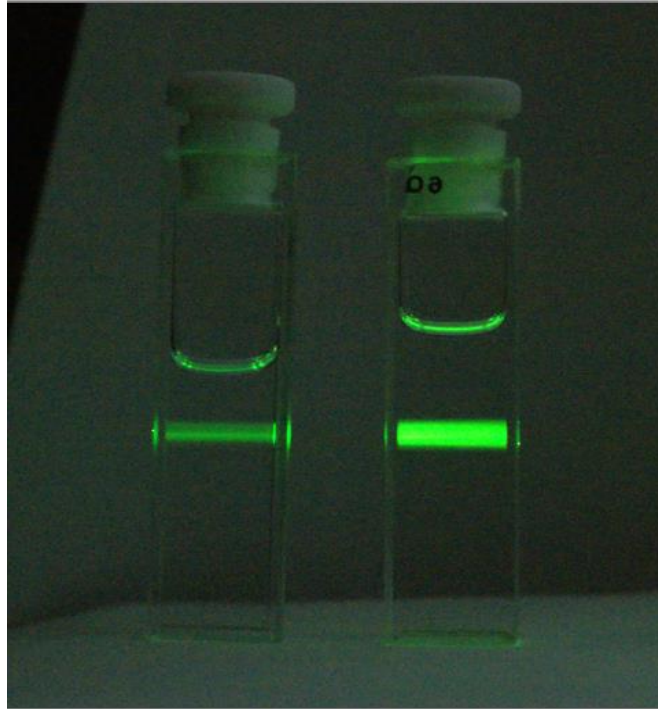


Abbildung 3.15: Fotos von 1 % (w) Lösungen von links 12 nm  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP und rechts 12 nm  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP mit einer  $\text{NaYF}_4$  Schale gelöst in Hexan.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm;  $I_{\text{Anr.}}$ : 1W; cw.

### 3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Synthesen von hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mittels 2 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ Opferpartikeln als Edukte

Mit der Entwicklung einer Synthese, basierend auf dem Einsatz von Opferpartikeln als Edukte, ist eine Größen- und Phasenkontrolle von  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP möglich. Zusätzlich können heterostrukturelle Kern-Schale Systeme (Kern:  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ ; Schale:  $\beta\text{-NaYF}_4$  oder  $\beta\text{-NaGdF}_4$ ) mit beliebiger Schalendicke hergestellt werden. Die Produktionsmengen von 20 g Opferpartikeln und 6 g  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP pro Synthese liegen deutlich oberhalb der Produktionsmenge der Synthesen, die in der Literatur (0,2 bis 0,6 g) bekannt sind.<sup>[112]</sup>

Mit der Variation der Eduktverhältnisse bei der Herstellung der Opferpartikel konnte ein Weg gefunden werden die Phase der  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  NP zu kontrollieren. Bei Opferpartikel die mit Lanthanoidüberschuss hergestellt waren ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 0,56 : 1 : 3,56$ ), wurden NP mit der kubischen Phase erhalten, wohingegen Opferpartikel hergestellt mit stöchiometrischer Natriummenge ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 1 : 1 : 4$ ) und hergestellt bei leichtem Natriumüberschuss ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 2,5 : 1 : 4$ ) NP mit der hexagonalen Phase hergestellt wurden. Die Synthese mit den stöchiometrisch hergestellten Opferpartikeln war konzentrationsabhängig und wurde daher



### 3. Synthese von monodispersen hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

nicht weiter verwendet. Bei der Verwendung von Opferpartikeln, welche bei leichtem Natriumüberschuss ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 2,5 : 1 : 4$ ) hergestellt wurden, zeigte sich keine Konzentrationsabhängigkeit der Synthese. Als Produkt bei der Synthese werden relativ kleine ( $< 20$  nm) hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP hergestellt. Bei Verwendung der Opferpartikel die bei leichtem Natriumüberschuss ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 2,5 : 1 : 4$ ) hergestellt wurden, können in einer Synthese Partikel in einem Größenmaßstab von über 20 g mit einer Ausbeute von über 90 % hergestellt werden. Aus diesen Gründen wurden die Opferpartikel die bei einem leichten Natriumüberschuss ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 2,5 : 1 : 4$ ) hergestellt wurden für die weiteren Synthesen verwendet.

Durch Aufheizen der mit Natriumüberschuss hergestellten  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel wurde gezeigt, dass die Opferpartikel erst in der kubischen Phase wachsen. Ab Temperaturen von 280 °C bilden sich langsam hexagonale Partikel. Die  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP zeigen erst eine ähnliche Größe wie die kubisch gewachsenen Partikel (6-8 nm). Die kubischen NP verschwinden langsam aus der Synthese und es entstehen größere hexagonale Partikel mit einer Endgröße von 14 bis 16 nm. Aus diesen Ergebnissen lassen sich einige Aussagen und Hypothesen zum Phasen- und Wachstumsverhalten der verwendeten  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Partikel ableiten. Die kubischen NP wachsen erst auf eine Größe von etwa 6 bis 7 nm, bevor die ersten hexagonalen NP nachweisbar werden. Anschließend wachsen die hexagonalen NP, wobei kleinere Partikel zugunsten größerer Kristalle verschwinden. Ab einer Temperatur von 280 °C bilden sich bei den verwendeten Syntheseparametern hexagonale Nanokristalle, wobei erst bei einer Temperatur von 320 °C monodisperse Kristalle mit einer Endgröße zwischen 14 und 16 nm entstehen.

Bei sehr schneller Injektion der Opferpartikel in ein heißes Reaktionsmedium (320 bis 330 °C) wurden, unabhängig vom Volumen der Reaktionslösung, monodisperse NP mit einer Größe von 12 nm hergestellt (siehe Abbildung 3.16). Die schnelle Injektion der kubischen Opferpartikel in eine heiße Lösung führt offensichtlich zu einer hohen Nukleationsrate. Aus dieser hohen Nukleationsrate resultiert die konstant hohe Endpartikelzahl bei den schnellen Heißinjektionen (siehe Abbildung 3.17).

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

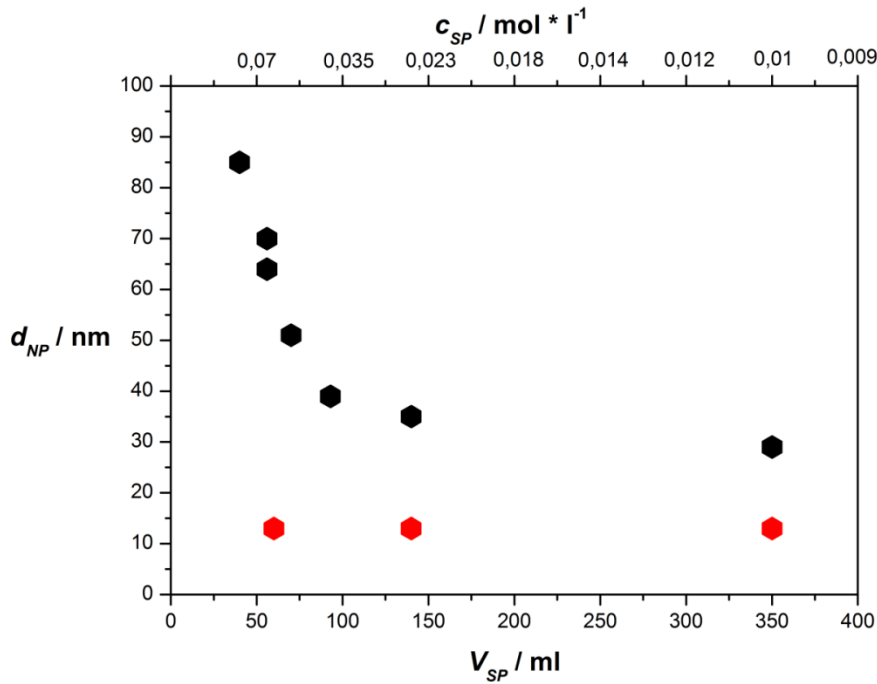


Abbildung 3.16: Abhängigkeit der finalen Partikelgröße vom eingesetzten Lösungsmittelvolumen ( $V_{SP}$ ), beziehungsweise der finalen Opferpartikelkonzentration ( $c_{SP}$ ) bei der Heißinjektionsmethode mit niedrig siedendem Lösungsmittel (Schwarz: langsame Zugabe (2,3  $\mu\text{l/s}$  und 4,7  $\mu\text{l/s}$ ); rot: schnelle Zugabe mit ÖLS/Squalan (2333  $\mu\text{l/s}$ ))

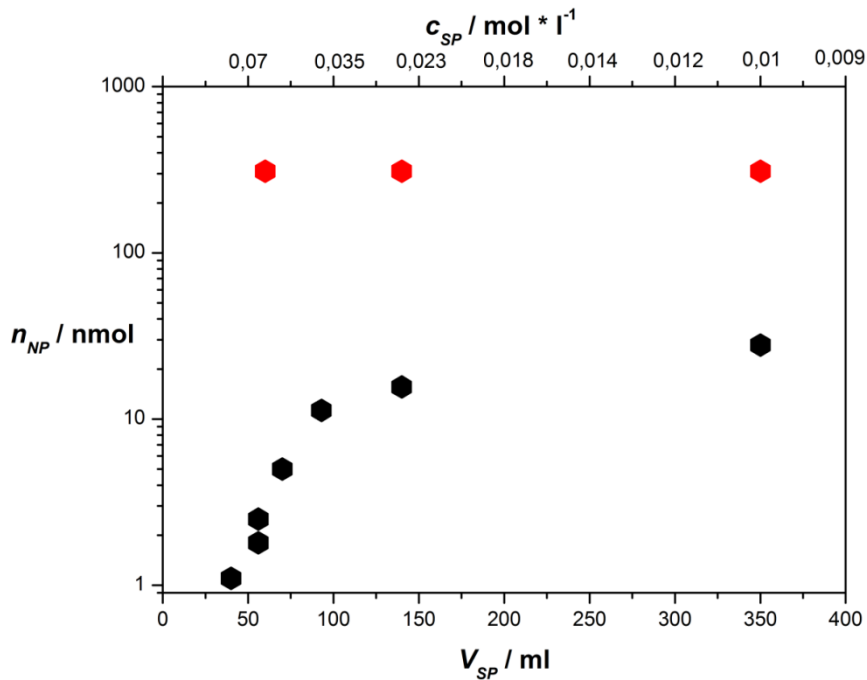


Abbildung 3.17: Abhängigkeit der finalen  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP Anzahl vom eingesetzte Lösungsmittelvolumen, beziehungsweise der finalen Opferpartikelkonzentration bei der Heißinjektionsmethode mit niedrig siedendem Lösungsmittel (Schwarz: langsame Zugabe (2,3  $\mu\text{l/s}$  und 4,7  $\mu\text{l/s}$ ); rot: schnelle Zugabe (2333  $\mu\text{l/s}$ )).

Durch das Volumen des Reaktionsmediums, in das die Opferpartikel getropft werden, kann die Größe der Produktpartikel kontrolliert werden (Abbildung 3.16). Je mehr Reaktionsvolu-

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

men benutzt wurde, desto kleiner werden die Partikel bis bei einem Volumen von 350 ml nicht mehr das gesamte kubische Material in die hexagonale Phase wechselt.

Bei langsamer Zugabe neuer Opferpartikel zu bestehenden hexagonalen Kernen wachsen die Opferpartikel auf die Kerne auf. Im Falle einer Zugabe undotierten Materials ( $\text{NaYF}_4$  oder  $\text{NaGdF}_4$ ) können heterostrukturelle Kern-Schale-Partikel erzeugt werden. Dies führt zu einer starken Zunahme der Fluoreszenzintensität bei geringerer Größenzunahme der Partikel.

Ausgehend von den Ergebnissen aus der Temperaturreihe wird angenommen, dass die kubischen Partikel erst wachsen bis es zu einem Phasenumschwung kommt. Das Wachstum der kubischen NP lässt sich durch die Ostwaldreifung erklären. Hierbei lösen sich Monomere von etwas kleineren NP schneller und wachsen in stärkerem Maß auf größere NP auf. Dies führt bei weiterem Wachstum zu polydispersen Proben bei relativ gleichbleibender Teilchengrößenverteilung. Die breite Größenverteilung beim weiteren Wachstum der kubischen Partikel konnte beim Einsatz von mit Natriumüberschuss ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 2,5 : 1 : 4$ ) hergestellten Opferpartikel bis 280 °C (7 nm) und bei mit Lanthanoidüberschuss ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 0,56 : 1 : 3,56$ ) hergestellten Opferpartikel bis 320 °C (ca. 20 nm) beobachtet werden.

Somit lässt sich die Synthese, bei der Opferpartikel, dispergiert in niedrig siedende Lösungsmittel, langsam in reines Lösungsmittel getropft werden in drei Phasen unterteilen (siehe Abbildung 3.18). In der ersten Phase wachsen die kubischen Opferpartikel. In Phase 2 kommt es ab einem bestimmten Punkt zur Bildung von hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP gefolgt von der dritten Phase dem Wachstum der Endpartikel durch permanente Opferpartikel Zugabe. Nachdem die Opferpartikel verbraucht sind wird die Synthese abgebrochen. Somit wird verhindert, dass die hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP Monomere austauschen und es zu einer Ostwaldreifung kommt in Folge dessen die Größenverteilung der Endpartikel breit werden würde.

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

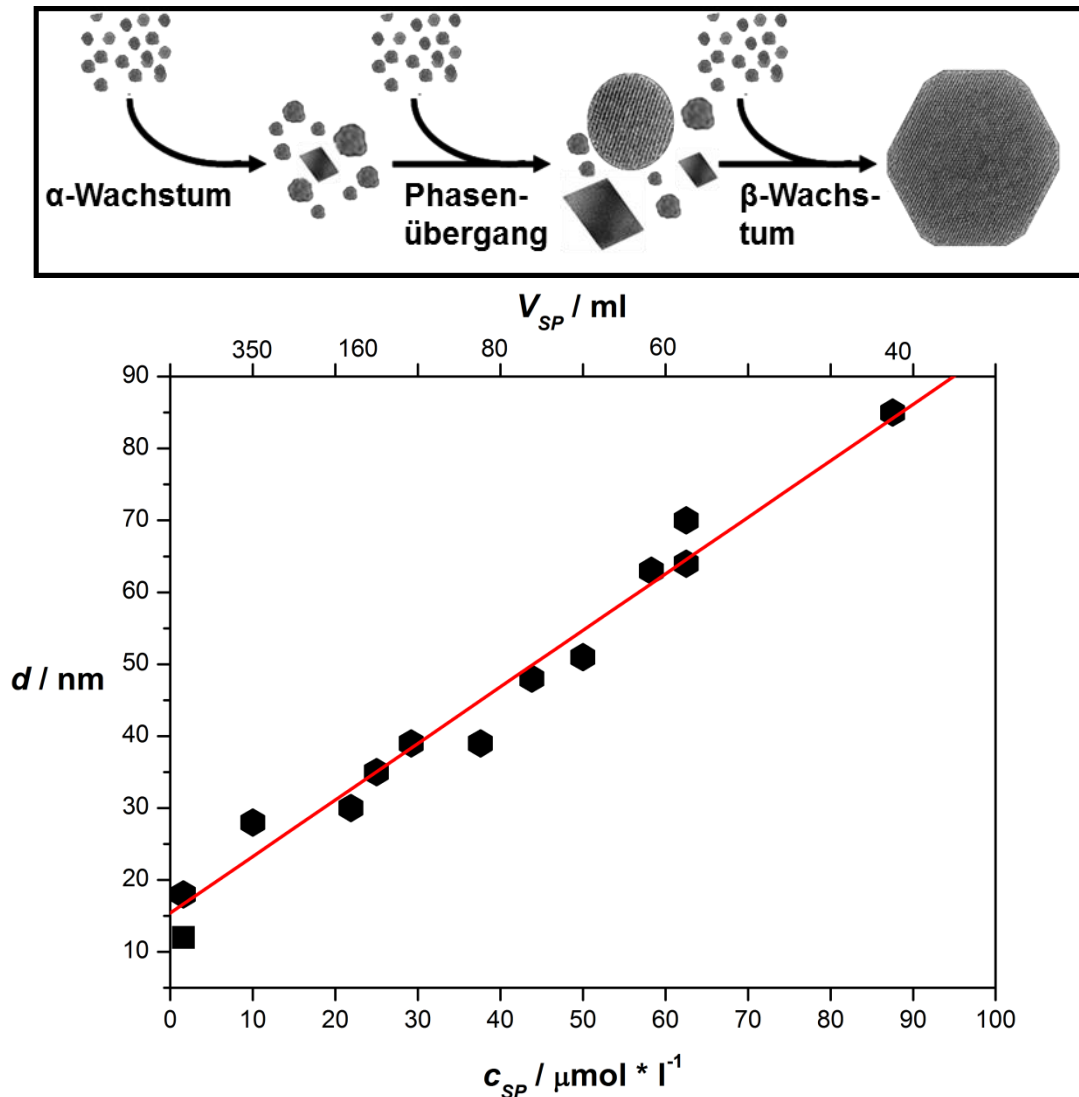
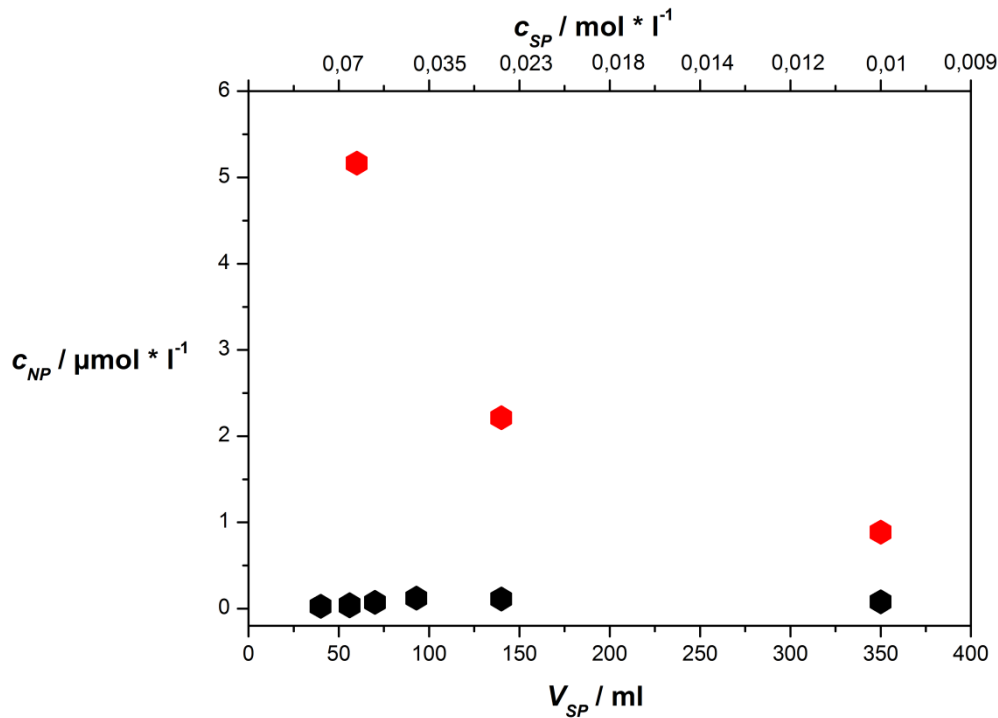


Abbildung 3.18: Oben sind die drei Phasen der Opferpartikelsynthese bei der die Opferpartikel in niedrig siedende Lösungsmittel dispergiert sind und langsam in reines Lösungsmittel getropft werden abgebildet. In der ersten Phase wachsen die kubischen Opferpartikel. In Phase 2 kommt es zu einem Phasenübergang in die hexagonale Phase. In der dritten Phase wachsen die hexagonalen Endpartikel unter Auflösung der noch in der Lösung vorhandenen und weiter zugegebenen Opferpartikel. Unten sind die Ergebnisse des  $\beta$ -Wachstums der  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP in dieser Arbeit gezeigt.

Bei der Bildung von NP der hexagonalen Phase nimmt die Konzentration dieser bei schneller Heißinjektion mit steigendem Reaktionsvolumen ab, wohingegen sie sich bei langsamer Zugabe stets eine Konzentration zwischen  $0,03$  und  $0,21 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  einstellt (Abbildung 3.19).



**Abbildung 3.19:** Abhängigkeit der finalen  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Nanopartikelkonzentration vom eingesetzten Volumen ( $V_{SP}$ ), beziehungsweise von der finalen Opferpartikelkonzentration ( $c_{SP}$ ), bei der Heißeinjektionsmethode mit niedrig siedendem Lösungsmittel (Schwarz: langsame Zugabe (2,3  $\mu\text{l/s}$  und 4,7  $\mu\text{l/s}$ ); rot: schnelle Zugabe mit ÖLS/Squalan (2333  $\mu\text{l/s}$ ))

Zur Nukleation von hexagonalen NP sind zwei Theorien denkbar. Bei der ersten Theorie (1) handelt es sich um einen Phasenübergang gewachsener kubischer Partikel und bei der zweiten Theorie (2) um einen Auflösungs- und Rekristallisationsprozess. In beiden Fällen werden freie Monomere von den Opferpartikeln benötigt, die diese verzögert abgeben.<sup>[71]</sup>

Bei 1 (Wachstum und Phasenübergang) wachsen kubische Partikel auf eine kritische Größe, bei der die Gesamtenergien der NP der kubischen und hexagonalen Phase identisch sind ( $r_{\text{Transition}}$ ). Die Gesamtenergie der Partikel setzt sich aus der Oberflächen- und Gitterenergie zusammen. Im Falle des in dieser Arbeit vorgestellten Systems weisen die hexagonalen NP eine höhere Gitterenergie auf und sind somit das thermodynamisch günstigere Bulk-Produkt.<sup>[107]</sup> Aufgrund der hohen Oberflächenenergien kleiner NP kann das thermodynamisch ungünstigere Produkt entstehen (vgl. Formel 2).<sup>[108,113]</sup> Bei unserem  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -System sind in der Literatur keine hexagonalen NP mit einer Größe unter 8 nm bekannt. In dieser Arbeit wurden ebenfalls keine kleineren hexagonalen Keimpartikel gefunden. Die geringste Größe von  $\beta$ -NP in dieser Arbeit liegt bei einer Mischprobe vor, bei der 7 nm große  $\alpha$ - und 6 nm große  $\beta$ -NP entstanden (Kapitel 3.1.2). Falls es sich um einen Phasenübergang des kubischen Kristallgitters in das hexagonale Gitter handelt, liegt die kritische Partikelgröße offenbar bei circa 6 bis 7 nm.

$$\Delta G_{total} = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (2.1)$$

$$4\pi r^2 \gamma_\alpha + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V^\alpha = 4\pi r^2 \gamma_\beta + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V^\beta \quad (2.2)$$

$$r_{transition} = 3 * \left[ \frac{\gamma_\alpha - \gamma_\beta}{\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^\alpha} \right] \quad (2.3)$$

**Formel 2: Abhängigkeit der Oberflächenenergie und Gitterenergie auf die Partikelgröße der Phasenumwandlung. (2.1) Gesamtgitterenergie eines Partikels mit Radius r. (2.2) Durch Gleichsetzen von  $\Delta G_{total}^\alpha = \Delta G_{total}^\beta$  ergibt sich durch Auflösen nach r die Formel (2.3) zur Bestimmung der kritischen Partikelgröße bei der Phasenumwandlung ( $r_{transition}$ ).  $\gamma_\alpha - \gamma_\beta$ : Oberflächenenergien der  $\alpha$ - und  $\beta$ - Partikel;  $\Delta G_V^\alpha - \Delta G_V^\beta$ : Gesamtgitterenergien der  $\alpha$ - und  $\beta$ - Partikel.**

Bei 2 (Auflösung- und Rekristallisationsmechanismus) werden durch zeitverzögertes Auflösen der vorliegenden kubischen Partikel wieder Monomere erzeugt. Sobald eine kritische Monomerkonzentration unter bestimmten Umgebungsbedingungen vorherrscht bilden sich hexagonale Keime. Ab diesem Punkt lagern sich die Monomere nur an die hexagonalen Keime an, die ihrer geringen Löslichkeit wegen das Monomer schnell verbrauchen. Es entstehen keine neuen hexagonalen Keime mehr. Dieser Prozess wird solange fortgesetzt bis die kubischen Opferpartikel verbraucht sind.

Eine definitive Aussage, um welchen Mechanismus es sich bei der Bildung der hexagonalen Phase handelt, kann an dieser Stelle noch nicht getroffen werden. Eine Kristallisation der hexagonalen Phase in Abhängigkeit einer kritischen Monomerkonzentration ist nach den Ergebnissen in dieser Arbeit unwahrscheinlich, da bei den Versuchen der schnellen Heißinjektion in verschiedenen Lösungsmittelvolumina immer dieselbe Endpartikelkonzentration entstanden ist (Abbildung 3.17).

Im Anschluss an die Bildung der hexagonalen Partikel tritt ohne Zugabe neuen Materials, eine Fokussierungsphase ein bei der die übriggebliebenen kleinen kubischen Partikel sich auflösen. Bei längerer Reaktion, wenn die Opferpartikel verbraucht sind, tritt eine Oswaldreifung zwischen den hexagonalen Partikeln auf, was zu einer breiten Größenverteilung führt.

### 3.5 Experimentelles

Die Herstellung der  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-Opferpartikel erfolgte über die Reaktion von Seltenerdenoleate und Natriumoleat mit Ammoniumfluorid in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Ölsäure und Oktadecen im Verhältnis 1:1. Diese Methode beruht auf einer Synthese von Wie et. al., welche modifiziert wurde und bereits in mehreren Veröffentlichungen Verwendung fand.<sup>[114-117,74]</sup>

Im ersten Schritt wurden die Metalloleate hergestellt. Hierzu wurde eine Lösung bestehend aus 60 mmol Seltenerdenchloride (46,8 mmol YCl<sub>3</sub>, 12,0 mmol YbCl<sub>3</sub> und 1,2 mmol ErCl<sub>3</sub>) in 80 ml Wasser im 1 l Zweihalskolben gelöst und anschließend mit 120 ml Ethanol und 210 ml Hexan versetzt. Nachdem 180 mmol Natriumoleat zugegeben und gelöst wurde, erfolgte

### 3. Synthese von monodispersen hexagonalen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

unter ständigem Rühren eine Aufheizung auf 59 °C für 14 h. Bei Raumtemperatur wurde die obere organische Hexanphase abgenommen und die wachsartigen Metalloleate wurden durch verdampfen des Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhalten.

Im zweiten Schritt wurden zwischen 3,5 und 100 mmol der Seltenerdoleate mit der 2,5 fachen Menge an Natriumoleat (Standardsynthese mit Natriumüberschuss; bei mit Natriumunterschuss die 0,56-fache Menge und die selbe Menge bei mit stöchiometrischer Natriummenge hergestellte Opferpartikel) in einem Ölsäure-Oktadecen Gemisch (1:1; bei der Standardsynthese wird pro 1 mmol Seltenerdoleate 10 ml Lösungsmittelgemisch eingesetzt; für die Bedingungen der Konzentrationsreihe siehe Tabelle Anhang 5) in einem Dreihalskolben gelöst. Die Lösung wird unter Vakuum auf 100 °C erhitzt und dabei für eine Stunde aufgereinigt. Im Anschluss wird eine Stickstoffatmosphäre angelegt und die vierfache Menge an Ammoniumfluorid (bei Natriumunterschuss 3,56 fach) mittels eines Pulvertrichters hinzugegeben. Hierbei ist darauf zu achten, einen Spalt zwischen Schliff und Trichter zu lassen, da sonst ein Druck im Inneren des Kolbens entsteht, der das feste Ammoniumfluorid herausdrücken kann. Nachdem der Kolben wieder verschlossen ist, wird dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre für 90 min auf 240 °C erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das Produkt mit Ethanol (dasselbe Volumen wie im Kolben) ausgefällt. Mittels Zentrifugation (5 min, 3260 g) wird das Produkt separiert, anschließend in Hexan redispergiert (5 bis 10 ml Hexan), mit der neunfachen Menge Ethanol wieder mit der Zentrifuge (5 min, 3260 g) gefällt. Im Anschluss wurde das Produkt bei 80 °C über Nacht getrocknet. Von jeder Probe wurden kleine Mengen entnommen und im XRD und DLS untersucht. Zur Bestimmung der Ausbeute wurden an sieben Proben thermogravimetrische Analysen durchgeführt, wobei ein mittlerer Organikanteil von 46 Massenprozent bestimmt wurde. Diesem Wert wurde auch bei späteren Synthesen gerechnet. Einzelne Proben wurden mittels TEM und XRF untersucht.

Die Synthese der  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP erfolgte in einem Dreihalskolben mit Thermosensor, Tropftrichter (Miethke), einem Rückflusskühler mit einem Septum und einer Destillationsvorrichtung (Aufbau siehe Abbildung 3.12).

Bei den Aufheizmethoden wurden die Opferpartikel unter Vakuum und bei starkem Rühren in einem Ölsäure-Octadecen Gemisch (1:1) für eine Stunde auf 100°C erhitzt. Je nach Synthese variierte die Menge an Opferpartikeln und Lösungsmittel. In Abbildung Anhang 7 sind diese Daten einmal übersichtlich dargestellt. Anschließend wurde die Lösung bei Stickstoffatmosphäre auf die entsprechende Temperatur (240 bis 320 °C) gebracht und für gewöhnlich 90 min gehalten. Im Anschluss wurde die Synthese abgekühlt und wie bei den Opferpartikeln aufgearbeitet.

Bei den Synthesen mit der schnellen Zutropfmethode (Heißinjektion) zur Herstellung monodisperser kleiner (12 nm)  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP wurde die Synthese dahingehend geändert, dass im Dreihalskolben ein reines Gemisch aus Ölsäure und Oktadecen (1:1) war, welches nach Aufreinigung bei 100 °C auf 325 - 330 °C erhitzt wurde. Dann wurde schnell eine Lösung aus dem Tropftrichter (Miethke) dazugegeben, die aus einem Ölsäure-Oktadecen Gemisch (1:1) mit dispergierten Opferpartikeln bestand. Nach 30 bis 90 min wurde die Synthese abgekühlt und wie bei den Opferpartikeln aufgearbeitet.

Bei den Synthesen mit der langsamen Zutropfmethode mit niedrig siedendem Lösungsmittel waren sich die Opferpartikel bei Zugabe in Hexan oder Dekan gelöst und wurden mit Hilfe des Tropftrichters nach Miethke, langsam in das reine Lösungsmittel bei 320 °C getropft. Die Befüllung des Trichters mit der Opferpartikellösung erfolgte über das Septum kurz vor dem Beginn der Zugabe, wobei darauf zu achten ist keine Luft zu überführen. Nach dem Zutropfen erfolgte ein fünfminütiges Nachheizen, anschließend wird die Lösung bei Raumtemperatur abgekühlt und wie bei der Opferpartikelsynthese aufgearbeitet.

Bei den Ein-Topf-Synthesen der Kern-Schale Synthesen wurde erst eine schnelle Zutropfmethode (Heißinjektion) durchgeführt und danach 30 min bei 320 °C gerührt. Im Anschluss wurde der Tropftrichter mit undotierten Opferpartikeln dispergiert in Dekan befüllt. Diese Lö-

3. Synthese von monodispersen hexagonalen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  mit definierten Größen - Die Verwendung von 2 - 4 nm großen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  als Opferpartikel/Eduktpartikel

---

sung wurde langsam zu dem Reaktionsmedium getropft, welches die bereits hergestellten Kerne enthielt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den oben genannten Synthesen.

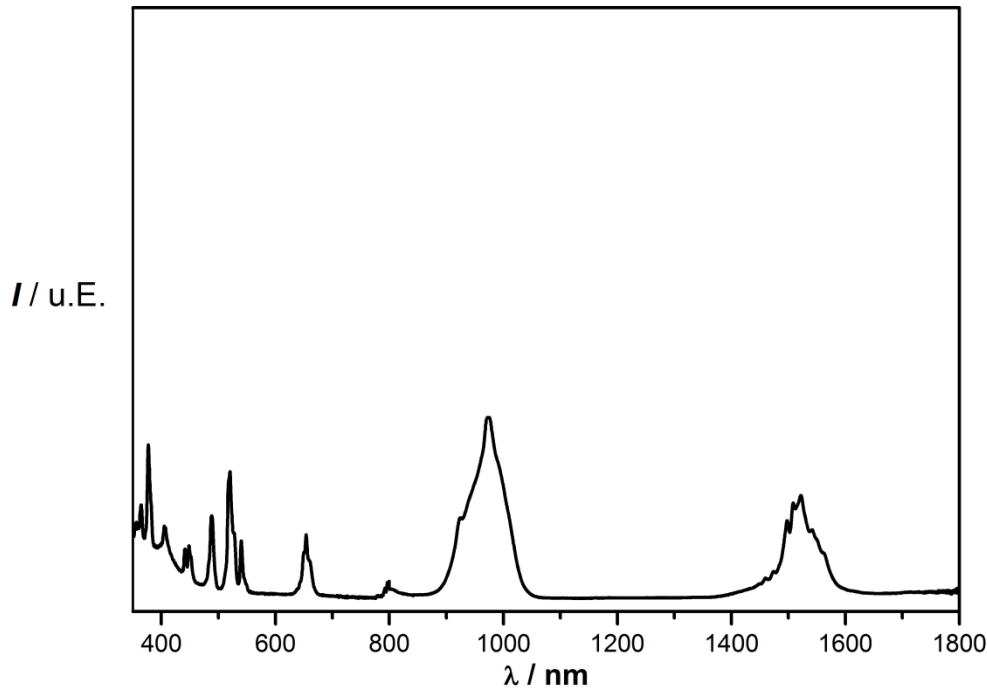


## 4 Optische Analysen der hergestellten aufwärtskonvertierenden Proben

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften einiger UCNP, vor allem von denen die mit der Opferpartikelsynthese hergestellt wurden, vorgestellt. Alle Proben zeigen die in der Einleitung beschriebene aufwärtskonvertierende Lumineszenz. Zusätzlich zu den Ytterbium-Erbium System werden Proben dargestellt, die durch Dotierungsänderungen (anstatt 2 % Erbium wird 0,2 % Thulium verwendet) eine sichtbare blaue Emission zeigen. In einem weiteren Versuch, abgeleitet von Arbeiten von Weng et. al 2011, konnten durch zusätzlicher Dotierung mit Mn-Ionen UCNP mit roter Emission hergestellt werden.<sup>[118]</sup>

### 4.1 Absorptions- und Emissionsspektrum von $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$

Um genauere Informationen zum Absorptionsverhalten des  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -Systems zu bekommen, wurden Messungen an Bulk-Proben mittels einer Ulbricht-Kugel durchgeführt. Die Bulk-Proben (hergestellt von Benjamin Herden an der Fachhochschule Münster in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jüstel) wurden für Absorptionsmessungen ausgewählt, da sie keine organischen Komponenten an der Oberfläche haben, die eine optische Messung der Probe stören. In Abbildung 4.1 ist das Ergebnis dieser Messung dargestellt. Die breite Absorption mit einem Maximum von 976 nm wird von den Ytterbiumionen erzeugt.<sup>[119]</sup> Alle anderen Absorptionen zwischen 300 und 1800 nm können den Erbiumionen zugeordnet werden.<sup>[119]</sup>



**Abbildung 4.1: Absorptionsspektrum einer Pulverprobe von Bulk  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>**

Bei Anregung der nanokristallinen NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> Proben mittels eines Diodenlasers (978 nm, Leistung zwischen 100 mW und 30 W pro cm<sup>2</sup>), einer Xenonlampe (450 W, 850 nm Langpassfilter hinter der Lampe) oder eines Titan Saphir Lasers (974 nm, Ausgangsleistung ca. 600 mW) wird in allen Fällen ein Spektrum erzeugt welches die charakteristische grüne und rote Emission von Er<sup>3+</sup> zeigt. Wie in der Einleitung (Kapitel 1.3) beschrieben, handelt es sich hierbei um eine aufwärtskonvertierende Lumineszenz, bei der jeweils ein Photon im sichtbaren Spektralbereich nach Absorption von mindestens zwei Photonen im NIR-Bereich emittiert wird. Durch die NIR-Strahlung werden zunächst die Yb<sup>3+</sup>-Ionen angeregt. Anschließend übertragen mindestens zwei angeregte Yb<sup>3+</sup>-Ionen ihre Energie auf eine Er<sup>3+</sup>-Ion welches ein Photon im sichtbaren Bereich des Spektralbereich emittiert. In Abbildung 4.2 ist das charakteristische Emissionsspektrum der mit 20 % Ytterbium und 2 % Erbium dotierten NaYF<sub>4</sub> Kristalle abgebildet. Hierfür wurde als Anregungsquelle eine Laserdiode bei 1 W Ausgangsleistung (Strahldurchmesser 0,25 cm<sup>2</sup>) verwendet.<sup>[43,49,71]</sup> Basis der grünen Emission (520 nm bis 560 nm) und der roten Emission (640 bis 670 nm) ist die sequenzielle Absorption und Übertragung von zwei Photonen und bei der blauen Emission (ca. 405 nm) handelt es sich um einen Dreiphotonenprozess. Die Fluoreszenzintensität der blauen Emission ist bei den Messbedingungen deutlich schwächer als die grüne und rote Emission. Bei Änderung der Pulsrate der Lichtquelle verändert sich das Verhältnis zwischen den Emissionen.<sup>[120]</sup>

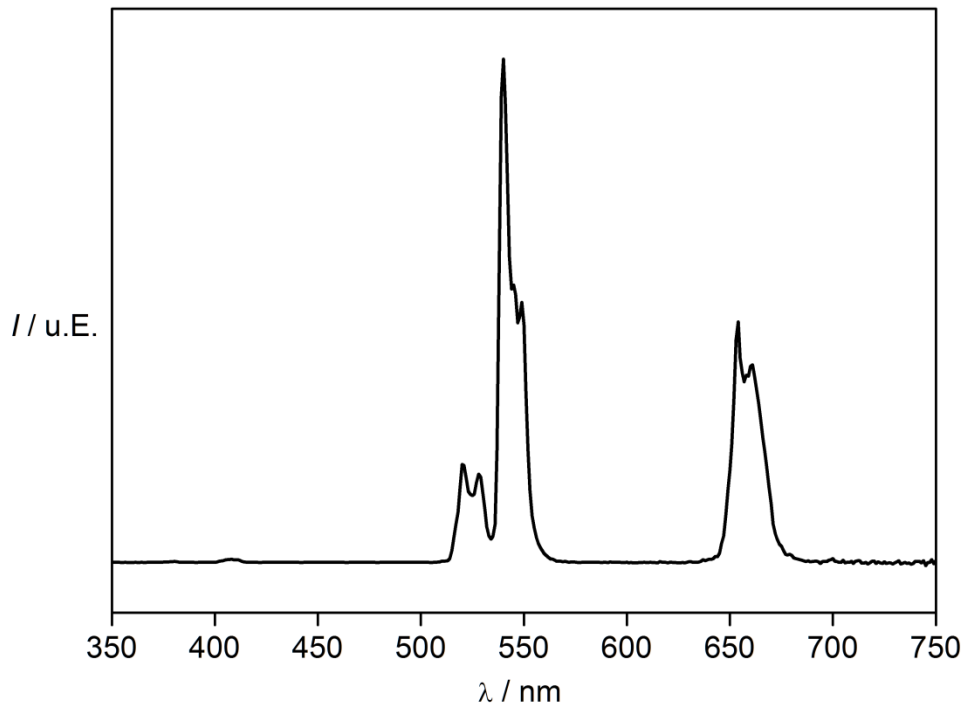
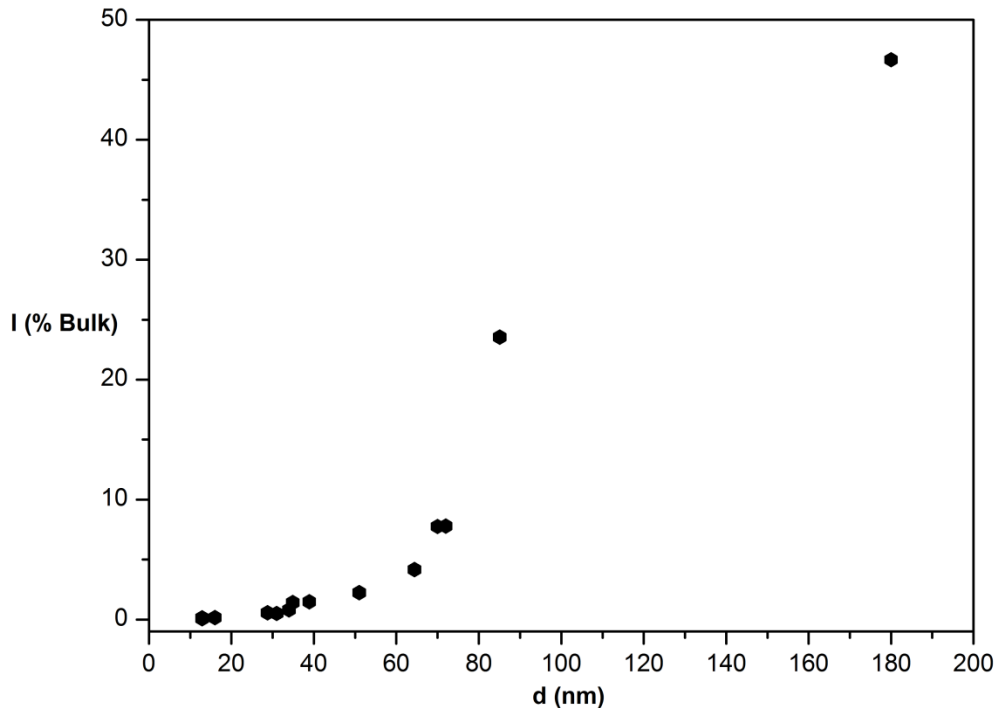


Abbildung 4.2: Charakteristisches Fluoreszenzspektrum von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, 1 W Dauerstrich.

## 4.2 Größenabhängigkeit der hexagonalen NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er Lumineszenz

Ein Effekt, der während der Arbeit beobachtet wurde, ist die größenabhängige Veränderung der Fluoreszenzintensität. Mit steigender Größe der UCNP stieg ebenfalls die Quantenausbeute an. Für die Messungen wurden Pulverproben verschieden großer UCNP verwendet. Bei den Proben handelt es sich hauptsächlich um Partikel die durch Heißinjektion (12 nm; Kapitel 3.3.1), beziehungsweise durch Aufheizen von Opferpartikeln (16 nm; Kapitel 3.1.2) sowie durch bekeimtes Wachstum bei Zugabe von Opferpartikeln (28 bis 85; Kapitel 3.3.2) hergestellt wurden. Sehr große UCNP mit Durchmessern von 72 und 180 nm konnten erhalten werden, in dem die Fluoridquelle variiert wurde (Tetrabutylammoniumfluorid und Ammoniumhydrogenfluorid; Abbildung Anhang 12 und Abbildung Anhang 13). Bei jeder Probe wurde darauf geachtet dass die Anregungsintensität nicht zur Fluoreszenzsättigung führte, sondern in einem Bereich lag, in dem die Emissionsintensität noch quadratisch mit der Anregungsintensität steigt (siehe Abbildung Anhang 14). Zur besseren Vergleichbarkeit der Proben wurden die Intensitätswerte auf die des Bulkmaterials bezogen. Dabei ist zu beachten, dass das hexagonale Bulkmaterial eine absolute Quantenausbeute im Bereich von 3 bis 5 % hat.<sup>[39]</sup> Zunächst stieg die Fluoreszenzintensität der hexagonalen NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP nur langsam mit der Größe an. So zeigten 12 nm große UCNP eine relative Fluoreszenzintensität von 0,02 % und 30 nm große UCNP eine Intensität bis 0,5 % (Abbildung 4.3). Bei weiterer

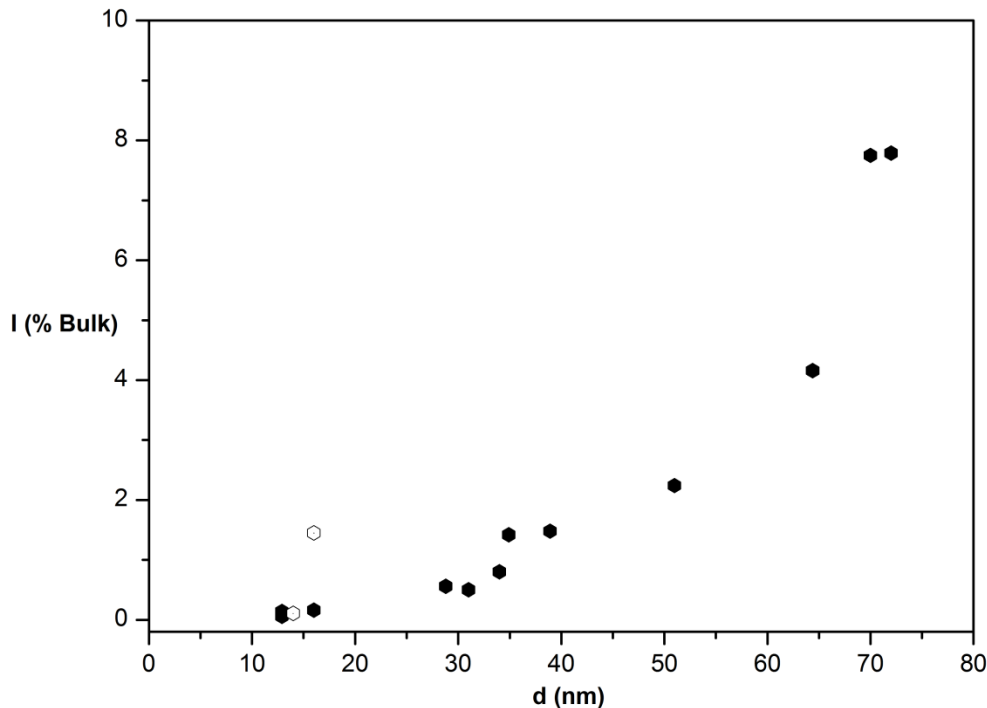
Zunahme der Größe steigt die Effizienz der UCNP stark an. Bei einer NP Größe von 51 nm beträgt die relative Intensität 2,2 %, bei 72 nm bereits 7,8 % und bei 180 nm weisen die Partikel die Hälfte der Fluoreszenzintensität des Bulk Materials auf.



**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten der grünen und roten Emission zur Größe von  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP im Vergleich zum Referenzmaterial (makrokristallines  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub> ·  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich.

### 4.3 Hexagonale NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>/NaYF<sub>4</sub> Kern-Schale NP

Wie in Abbildung 3.14 gezeigt wurde, können  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>(20%)</sub>,Er<sub>(2%)</sub>-NP mit einer undotierten NaYF<sub>4</sub> Schale umhüllt werden. Durch diese isolierende Schale wird der Energieverlust über die Oberfläche verringert, was zu einer höheren Fluoreszenzintensität führt (Abbildung 3.15). Durch eine dünne Schale von 1 nm steigert sich die Fluoreszenzintensität der Kern Schale NP im Vergleich zu den reinen Kernpartikeln bei einer Kerngröße von 14 nm um das vierzigfache. In Abbildung 4.4 ist der Einfluss der Schalendicke von Kern-Schale-NP auf die Fluoreszenzintensität im Vergleich zu den Fluoreszenzintensitäten der verschiedenen Größen abgebildet. Trotzdem beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute der Kern-Schale Partikel nur 1,5 % der Quantenausbeute des Bulkmaterials.



**Abbildung 4.4:** Fluoreszenzintensitäten der grünen und roten Fluoreszenzen von  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP verschiedener Größen und  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP mit einer undotierten  $\text{NaYF}_4$ -Schale (16 nm: 14 nm Kern + 1 nm Schale) im Vergleich zum Referenzmaterial (makrokristallines  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ ,  $\lambda_{\text{Anr.}}: 978$  nm, Dauerstrich).

Die relative Fluoreszenzintensität der Kern-Schale-NP mit einem Kern von 14 nm mit einer Schalendicke von 1 nm (insgesamt 16 nm) entspricht somit der Intensität von reinen Kernpartikeln mit einer Größe von 40 nm (Abbildung 4.4).

#### 4.4 Vielfarbige aufwärtskonvertierende Lumineszenz

Um UCNP als Marker anzuwenden, ist ein Satz von UCNP mit unterschiedlichen Emissionsfarben von Vorteil, da dies einen parallelen Nachweis verschiedener Proben ermöglicht. Das bisher beschriebene aufwärtskonvertierende System mit einer Dotierung von 20 % Ytterbium und 2 % Erbium erzeugt eine für das Auge sichtbare grüne Fluoreszenz (Abbildung 4.5 mitte). Eine deutlich blaue Fluoreszenz kann durch Einsatz von 0,2 % Thulium anstelle von Erbium erzeugt werden (Abbildung 4.5 rechts; TEM und XRD siehe Abbildung Anhang 15 und Abbildung Anhang 16).<sup>[44]</sup>



Abbildung 4.5: Fotos von Lösungen mit links: 14 nm  $\beta$ -NaY<sub>79,8%</sub>F<sub>4%</sub>:Tm<sub>0,2%</sub>-NP mit einer NaYF<sub>4</sub>-Schale, mitte: 14 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP mit einer NaYF<sub>4</sub>-Schale und rechts: 6 nm kubische NaMnF<sub>3</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP gelöst in Hexan.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 1 W

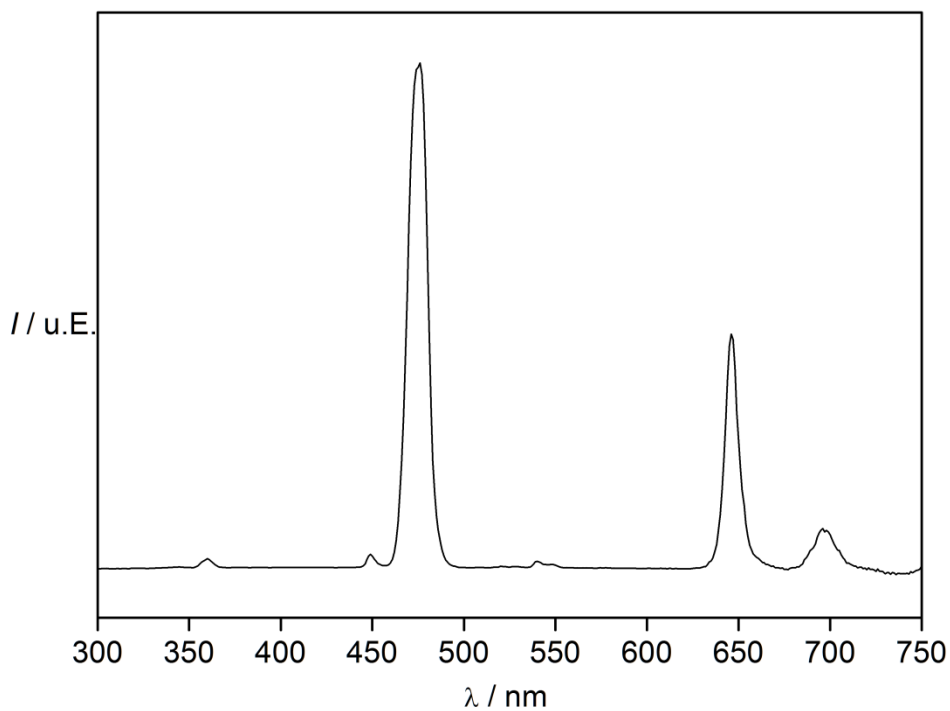
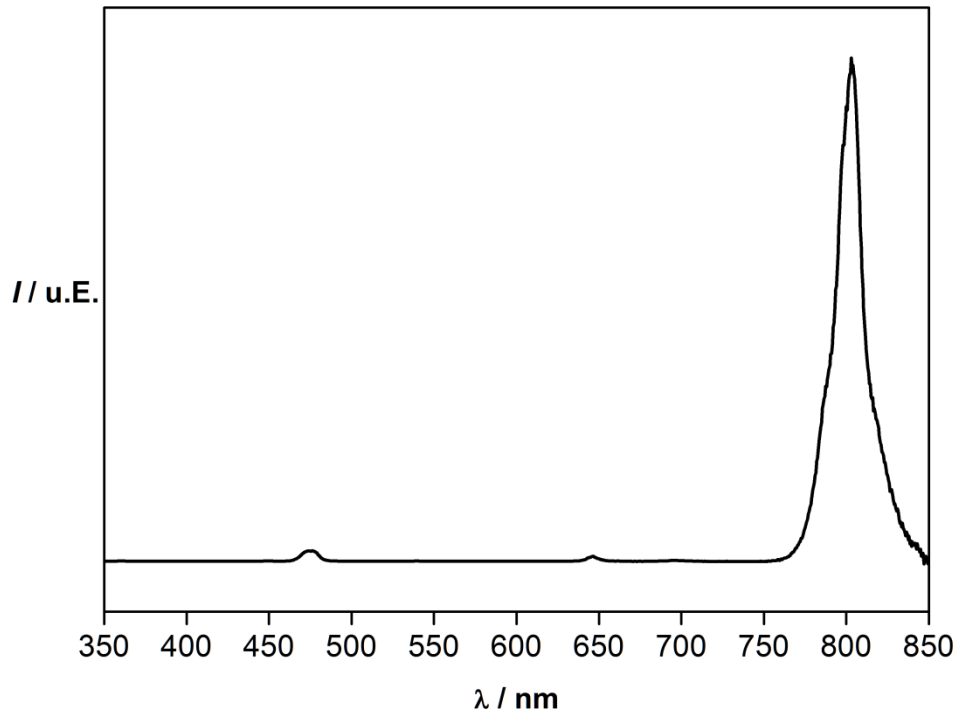


Abbildung 4.6: Exemplarisches Fluoreszenzspektrum von  $\beta$ -NaY<sub>79,8%</sub>F<sub>4%</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Tm<sub>0,2%</sub>-NP ohne den NIR Bereich.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 1W.

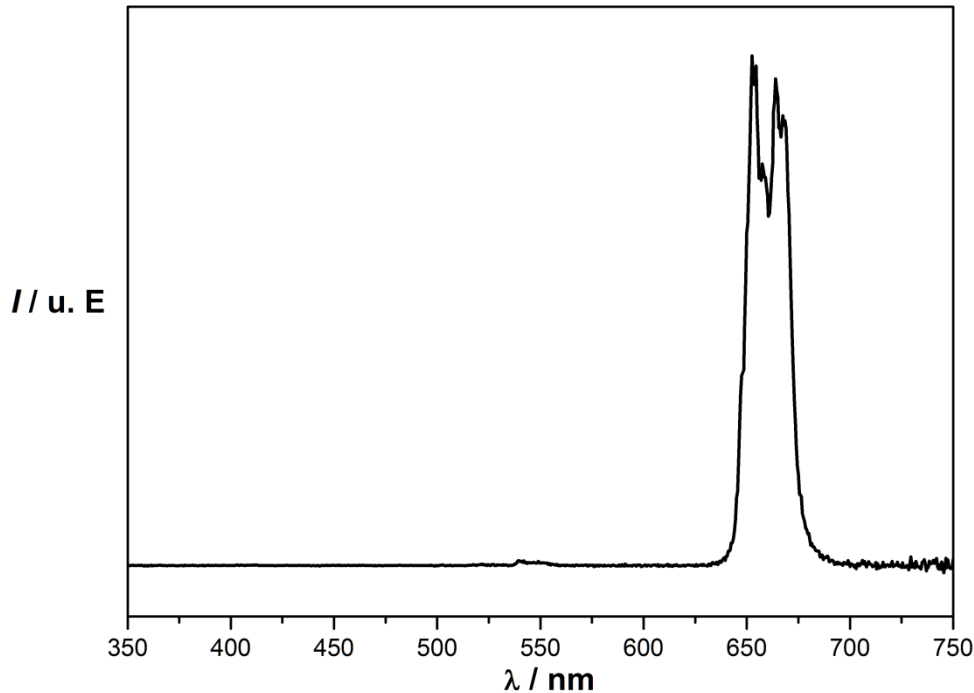
Die blaue Farbe der Thulium Emission beruht auf einer starken Emissionsbande bei 475 nm (Abbildung 4.7). Neben dieser ist auch im roten Bereich bei 647 nm ein Fluoreszenzsignal.

Die Hauptemission der aufwärtskonvertierenden Thulium Emission liegt in diesem System im infraroten Bereich bei einem Maximum von 803 nm (Abbildung 4.6).



**Abbildung 4.7: Exemplarisches Fluoreszenzspektrum von  $\beta$ -NaY<sub>79,8</sub>F<sub>4</sub>:Yb<sub>20</sub>,Tm<sub>0,2</sub>-NP.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 1W.**

Die Synthese und Charakterisierung rot fluoreszierender UCNP mit Hilfe von Mangan wurde erstmals von Wang et al. 2011 durchgeführt.<sup>[118]</sup> In der Arbeit wurden kubische KMnF<sub>3</sub>-NP (Größe zwischen 10 und 50 nm), dotiert mit Ytterbium und Erbium hergestellt. In Anlehnung an die Synthesen in dieser Arbeit wurde eine Synthese auf Grundlage von Oleaten als Edukte entwickelt. Im Vergleich zu Wang wurde Manganooleat als Edukt eingesetzt und anstelle von Kalium wurde, wie bei allen anderen Synthesen in dieser Arbeit, Natrium eingesetzt. Das Resultat dieser Synthese sind kubische 6 nm große NaMnF<sub>3</sub>:Yb<sub>18%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP, die eine für das Auge sichtbare, rote Fluoreszenz zeigen (Abbildung 4.5 rechts; TEM und XRD: Abbildung Anhang 17 und Abbildung Anhang 18). Im Vergleich zu dem Fluoreszenzspektrum der  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-NP, ist die blaue Fluoreszenz komplett und die grüne Fluoreszenz zum größten Teil gelöscht (Abbildung 4.8).



**Abbildung 4.8:** Fluoreszenzspektrum von 6 nm großem  $\alpha$ - $\text{NaMnF}_3\text{:Yb}_{18\%}\text{,Er}_{2\%}$ -NP.  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 1W.

## 4.5 Diskussion

Die Zunahme der Fluoreszenzintensität mit zunehmender Partikelgröße, beziehungsweise abnehmenden Oberfläche-Volumen Verhältnis weist darauf hin, dass Energieverlustprozesse hauptsächlich an der Oberfläche lokalisiert sind.<sup>[44]</sup> Wegen der hohen  $\text{Yb}^{3+}$ -Dotierungskonzentration wird die Anregungsenergie von  $\text{Yb}^{3+}$ - zu  $\text{Yb}^{3+}$ -Ion übertragen, bis es entweder zu einer Emission oder einer strahlungslosen Deaktivierung, meist über Oberflächenzustände oder durch Schwingungsanregung der organischen Liganden an der Oberfläche, kommt.<sup>[44]</sup> Dabei ist die Strecke des Energietransfers innerhalb der Kristalle nicht unbegrenzt groß. Der mittlere Radius der Energieübertragung liegt meist im unteren Nanometerbereich.<sup>[121]</sup> Je kleiner der Energietransferradius im Vergleich zur Partikelgröße ist, desto höher ist die Emissionsintensität.

Die Ursache für die starke Intensitätssteigerung bei Kern-Schale-Partikeln ist die isolierende Eigenschaft der undotierten Schale. Diese verringert den Energietransfer an die Oberfläche der Kristalle und somit auch die strahlungslose Deaktivierung der aufgenommenen Energie. Dieser Effekt ist schon ausführlich beschrieben worden.<sup>[37]</sup> Im Vergleich zu  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln mit einer isolierenden  $\text{LaPO}_4$  Hülle wird in unserem System jedoch nicht annähernd die Fluoreszenzintensität der Bulk-Materialien durch Umhüllung mit einer Schale erreicht.<sup>[37]</sup> Bei einer 1 nm dicken  $\text{NaYF}_4$ -Schale erreicht das hier gezeigte System lediglich 1,5 % der Quantenausbeute des Bulk Materials. Eine Erklärung für die, im Vergleich zu anderen



Systemen nicht so starke Intensitätssteigerung der Fluoreszenz, könnte eine Durchmischung der Dotierungsatome aus dem Kern mit dem Schalenmaterial sein. Über diese in die Schale diffundierten Dotierungsionen kann Energie weiterhin, zwar mit geringerer Wahrscheinlichkeit, an die Oberfläche transportiert und so strahlungslos deaktiviert werden. Eine Diffusion zwischen Kern- und Schalenmaterial konnte an einem ähnlichen System den Seltenerdtrifluoriden beobachtet werden und ist daher auch in unserem System möglich.<sup>[122,123]</sup> Eine weitere Erklärung könnte anisotropes Wachstum der Schale sein.<sup>[124]</sup> Dadurch wäre die Schale an einigen Stellen sehr dünn, oder nicht geschlossen wodurch sie dort nicht den stark isolierenden Charakter hat.

Die rein rote Fluoreszenz der  $\alpha\text{-NaMnF}_3\text{:Yb}_{18\%}\text{,Er}_{2\%}$  NP kann über strahlungslose Übergänge von den  $^4\text{S}_{3/2}$  und  $^2\text{H}_{9/2}$  der  $\text{Er}^{3+}$  Ionen auf das  $^4\text{T}_1$  Energieniveau der  $\text{Mn}^{2+}$  Ionen, gefolgt von einem Rücktransfer der Energie auf das  $^4\text{F}_{9/2}$  Niveau der  $\text{Er}^{3+}$  Ionen erklärt werden (Abbildung 4.9).<sup>[118,125]</sup> Von dem  $^4\text{F}_{9/2}$  Niveau der  $\text{Er}^{3+}$  Ionen erfolgt eine Rückkehr in den Grundzustand, wobei Energie in Form der sichtbaren roten Emission freigesetzt wird. Aufgrund des Fehlens der grünen Fluoreszenz scheint der strahlungslose Übergang auf die Manganionen sehr effizient zu sein.

Die Thulium und Mangan dotierten NP erweitern das Repertoire auf zwei weitere Farben, sodass in Zukunft drei spektral getrennte Systeme als Markierungssubstanzen zur Verfügung stehen.

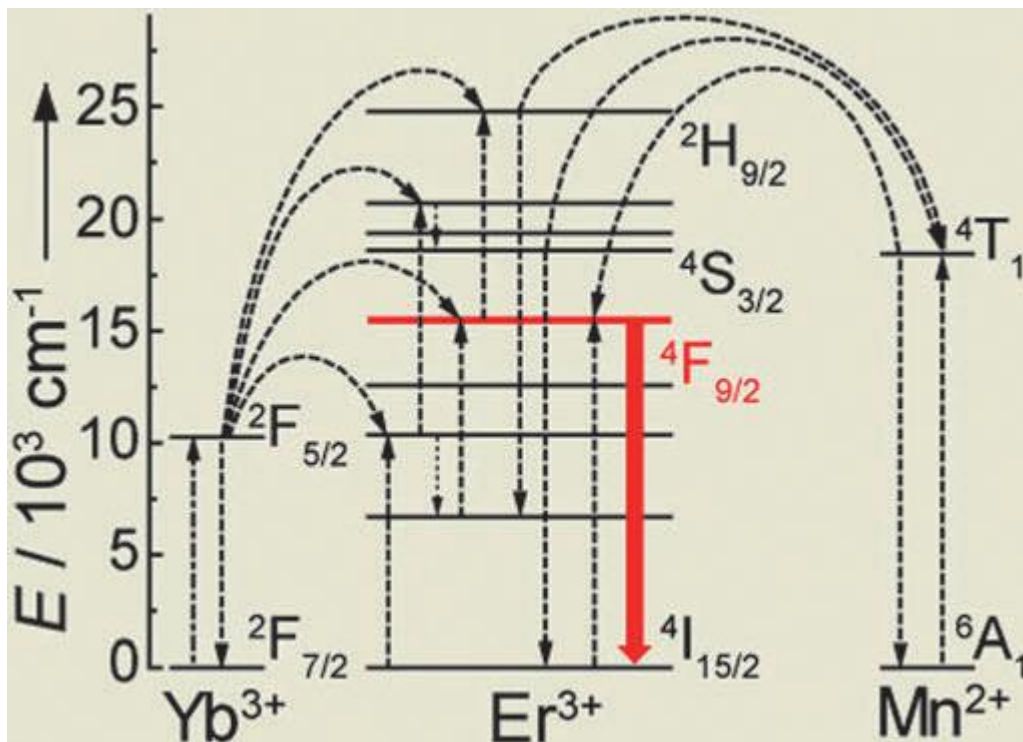


Abbildung 4.9: Energietransfermechanismus der  $\alpha\text{-NaMnF}_3\text{:Yb}_{18\%}\text{,Er}_{2\%}$  NP aus Wang et al. 2011<sup>[118]</sup>

## 4.6 Experimentelles

Die Analyse der Fluoreszenzintensität erfolgte mittels des Fluoreszenzspektrometers Fluorolog 3.2.2 von der Firma Horriba Jobin Yvon. Die Anregung der Proben erfolgte mit einem Diodenlaser bei 974 nm bei Anregungsintensitäten zwischen 0,1 und 5 W welcher mit einem Kollimator gekoppelt ist. Die Fluoreszenzspektren wurden von 350 nm bis 750 nm in 0,5 nm Schritten bei einer Auflösung von 1 nm gemessen. Die Fluoreszenzintensität wurde gegen die Anregungsintensität doppelt-logarithmisch aufgetragen und durch die Messwerte eine Ausgleichsgerade mit Steigung 2 gelegt.

Die Analyse der Absorption erfolgte an Pulverproben an einem UV-VIS (Cary 6000i) welches mit einer Ulbricht-Kugel ausgestattet war.

Die Synthesevorschriften der in diesem Kapitel beschriebenen Partikel wurden bereits in Kapitel 3 angegeben. Lediglich die Synthesen bei denen die Fluoridquelle variiert wurden noch nicht beschrieben. Dazu wurden im ersten Schritt die Metalloleate hergestellt. Hierzu wurde eine Lösung bestehend aus 60 mmol Selteneerdenchloride (46,8 mmol  $\text{YCl}_3$ , 12,0 mmol  $\text{YbCl}_3$  und 1,2 mmol  $\text{ErCl}_3$ ) in 80 ml Wasser im Zweihalskolben gelöst und anschließend mit 120 ml Ethanol und 210 ml Hexan versetzt. Nachdem 180 mmol Natriumoleat zugegeben und gelöst wurde, erfolgte unter ständigem Rühren eine Aufheizung auf 59 °C für 14 h. Bei Raumtemperatur wurde die obere organische Hexanphase abgenommen und die wachsartigen Metalloleate wurden durch Verdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer isoliert.

Im zweiten Schritt wurden zwischen 3 mmol der Selteneerdenoleate mit 1 mmol Natriumoleat in 60 ml eines Ölsäure/Oktadecen Gemisches (1:1) in einem Dreihalskolben gelöst. Die Lösung wird unter Vakuum für eine Stunde auf 100 °C erhitzt und dabei von flüchtigen Verunreinigungen aufgereinigt. Im Anschluss wurde eine Stickstoffatmosphäre angelegt und 12 mmol Tetrabutylammoniumfluorid oder Ammoniumhydrogenfluorid mittels eines Pulvertrichters hinzugegeben. Hierbei ist darauf zu achten, einen Spalt zwischen Schliff und Trichter zu lassen, da sonst ein Druck im Inneren des Kolbens entsteht, der die Fluoride herausdrücken kann. Nachdem der Kolben wieder verschlossen wurde, wird dreimal sekuriert und unter Stickstoffatmosphäre für 90 min auf 320 °C erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das Produkt mit Ethanol (dasselbe Volumen wie im Kolben) ausgefällt. Mittels Zentrifugation (5 min, 3260 g) wird das Produkt separiert, anschließend in Hexan redispergiert (5 bis 10 ml Hexan) und mit der neunfachen Menge Ethanol gefällt und wieder in der Zentrifuge (5 min, 3260 g) separiert. Im Anschluss wurde das Produkt bei 80 °C über Nacht getrocknet. Von jeder Probe wurden kleine Mengen entnommen und mittels TEM, XRD und DLS untersucht.

Die rot leuchtenden kubischen  $\text{NaMnF}_3:\text{Yb}_{20\%}\text{Er}_{2\%}$ -NP wurden über die Oleate der entsprechenden Kationen hergestellt. Dazu wurden im ersten Schritt 3 mmol (0,57 g)  $\text{MnCl}_2$  mit 5,5 mmol (1,7 g) Natriumoleat in 20 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde durch Zentrifugation abgetrennt (5 min, 3260 g). Das entstandene Manganoleat wurde in einem 100 ml Dreihalskolben mit 60 ml eines Ölsäure/Oktadecen-Gemischs (1:1) gelöst. Anschließend wurden 0,6 g (0,6 mmol) Ytterbiumoleat, 0,06 g (0,06 mmol) Erbiumoleat und 0,378 g (9 mmol) Natriumfluorid hinzugegeben und die Lösung unter Vakuum auf 100 °C für eine Stunde erhitzt. Anschließend wurde die Lösung unter Stickstoffatmosphäre auf 295 °C gebracht und für 90 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde das Produkt mit 60 ml Ethanol gefällt und zentrifugiert (5 min, 3260 g). Das Produkt wurde bei 60 °C für mehrere Stunde getrocknet ein Teil der Probe wurde für die XRD-, DLS-, und TEM-Messungen entnommen.

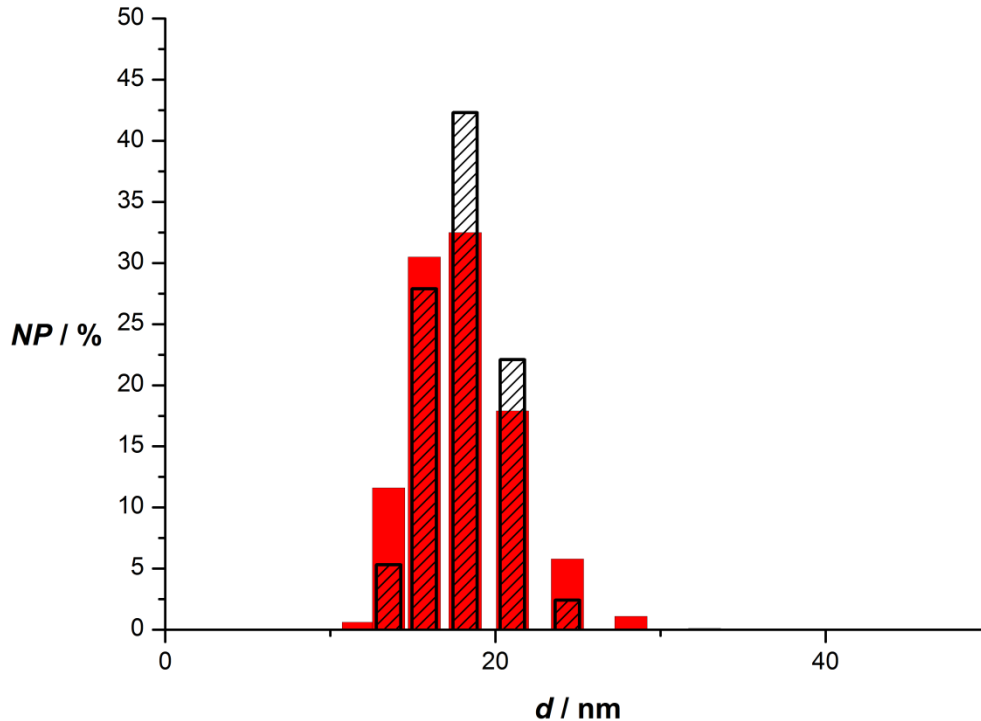
## 5 Funktionalisierung der monodispersen $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP mit 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP)

In der Literatur und in dieser Arbeit werden monodisperse  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP vorrangig mit Liganden hergestellt, die aufgrund ihres unpolaren Charakters zu einer hydrophoben Oberfläche der UCNP führen.<sup>[71,126–128]</sup> Der am meisten verwendete Ligand ist hierbei die Ölsäure. Um die UCNP für biologische Anwendungen geeignet zu machen, müssen diese in Wasser dispergierbar sein. Folgende Methoden werden dazu in der Literatur angewendet: a) das Umhüllen der hydrophoben UCNP mit einer Lage von amphiphilen Molekülen, b) das Einkapseln der UCNP mit einer Silikathülle, c) der Oxidation der Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung der Ölsäure Liganden und d) der Austausch von Ölsäure Liganden gegen stärker bindende polare Moleküle (Polyethylenglycol, Adipinsäure, Zitrat, Polyacrylsäure und Phosphatderivate).<sup>[48,69,111,128–137]</sup> Der Vorteil eines Ligandenaustausches mit kleineren Molekülen liegt im Vergleich zu a) und b) in der geringeren Größenzunahme der Partikel und einer einfacheren Funktionalisierungsprozedur.<sup>[111]</sup> Der Austausch der Ölsäuremoleküle an der Partikeloberfläche bedarf Liganden mit einer größeren Bindungsstärke als Carbonsäuren. Eine sinnvolle Wahl stellen Phosphonsäuren dar, bei denen bekannt ist, dass sie stark an multivalente Ionen binden und auch an die Oberfläche von  $\text{TiO}_2$ -NP.<sup>[138,139]</sup>

In einer früheren Arbeit der Arbeitsgruppe wurde ein Ligandenaustausch mit 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP) an kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP beschrieben, der zu Dispergierbarkeit der Partikel in Wasser führte.<sup>[76]</sup> Die mit HEDP behandelten UCNP wurden in Pflanzentests eingesetzt und zeigten keinen negativen Einfluss auf die Pflanzen (siehe Kapitel 2).<sup>[31]</sup> Die kubischen Partikel tragen vor der Funktionalisierung den Ligand N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin (HEEDA) an der Oberfläche, während in dieser Arbeit Ölsäure an der Oberfläche der NP gebunden ist (siehe Kapitel 3). Aufgrund der veränderten Liganden ließ sich die bekannte Vorschrift zur HEDP-Funktionalisierung nicht mehr anwenden und es musste eine neue Methode zur HEDP Funktionalisierung entwickelt werden. Diese wird im Folgenden anhand der Funktionalisierung von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}/\text{NaYF}_4$ -Partikel (siehe Abbildung 3.14) beschrieben.

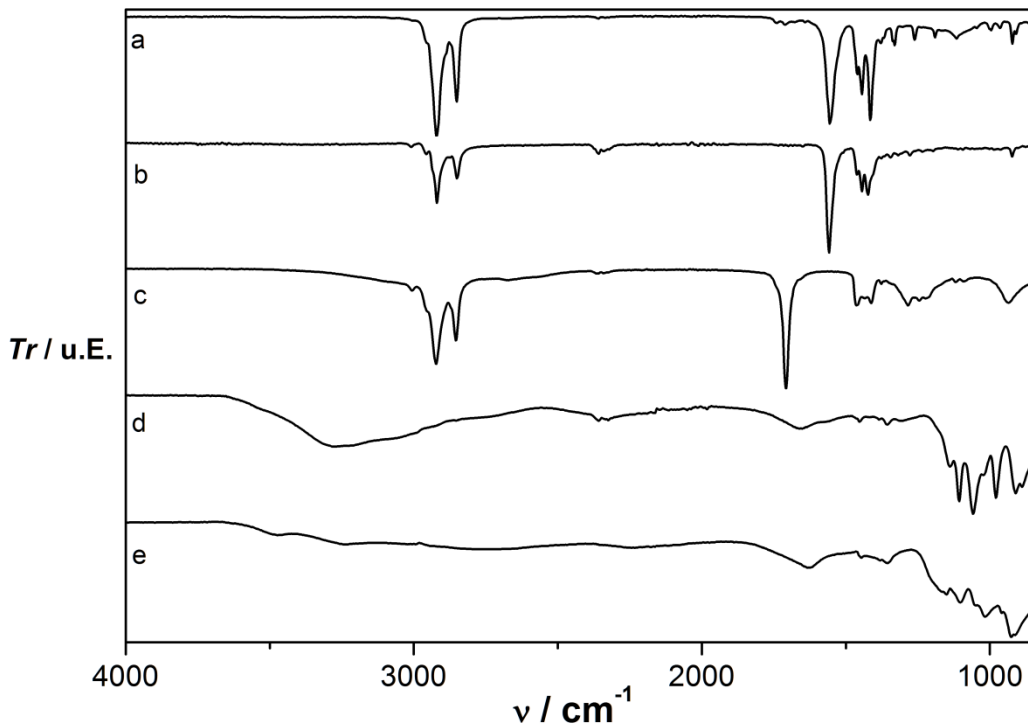
Ausgangspunkt der neu entwickelten Methode für die HEDP Funktionalisierung, war die Funktionalisierung von  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ -NP mit Polyacrylsäure nach Zhang et al..<sup>[140]</sup> Die modifizierte Methode findet sich detailliert im Kapitel Experimentelles (Kapitel 5.1). Die funktionalisierten NP zeigten in der Dynamischen Lichtstreuung einen hydrodynamischen Durchmes-

ser von (Abbildung 5.1)  $18 \pm 3$  nm vor der Funktionalisierung eine ähnliche Größenverteilung wie danach mit  $19 \pm 3$  nm.



**Abbildung 5.1: Dynamische Lichtstreuung Messung von  $\beta$ -  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP direkt nach der Synthese (rote Balken) und nach dem Ligandenaustausch mit HEDP (gestreifte Balken).**

Der Beweis des Ligandenaustausches erfolgte über die Infrarotspektroskopie. Normierte IR-Spektren von NP vor und nach dem Ligandenaustausch sind ebenso wie die Referenzmaterialien Ölsäure, Natriumoleat und HEDP in Abbildung 5.2 gezeigt. Direkt nach der Synthese (Abbildung 5.2 a) zeigen die NP das gleiche Spektrum wie das Referenzmaterial Natriumoleat (Abbildung 5.2 b). Im Vergleich zum Spektrum der Ölsäure (Abbildung 5.2 c) wird deutlich, dass Oleat-Anionen nach der Synthese auf der Oberfläche binden. Erkennbar ist dies durch die Schwingung der C=O-Gruppe bei  $1709\text{ cm}^{-1}$  im Fall der protonierten Ölsäure. Dieses Signal fehlt beim Natriumoleat und bei den unfunktionalisierten NP. Dafür ist in diesen beiden Fällen eine Bande bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  welche bei der protonierten Ölsäure im Vergleich zu dem Oleat und der Probe vorhanden ist. Die mit HEDP behandelten NP (Abbildung 5.2 d) zeigen Signale der Phosphonsäure (Abbildung 5.2 e) im Bereich von  $1116$  bis  $905\text{ cm}^{-1}$  und keine Signale der Carboxylsäure mehr.



**Abbildung 5.2:** Infrarotspektrum a) der  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}\text{-NP}$  direkt nach der Synthese, b) Natriumoleat, c) Ölsäure, d) der  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}\text{-NP}$  nach der Funktionalisierung mit HEDP und e) HEDP. Aufgetragen ist die Transmission (Tr) gegen die Wellenzahl ( $\nu$ )

Abbildung 5.3 zeigt TEM Aufnahmen der UCNP vor und nach der HEDP Behandlung. Hierbei zeigt sich, dass die Partikelgröße der NP nach der Funktionalisierung nicht verändert haben. Eine Bestimmung der Ausbeute der Funktionalisierung wurde nicht durchgeführt. Während der Durchführung der Methode für den Ligandenaustausch war in der organischen Phase bei Anregung mit infrarotem Licht ( $978\text{ nm}$ ,  $3\text{ W}$ ,  $0,25\text{ cm}^2$ ), in der nur die unfunktionalisierten NP (mit Oleat an der Oberfläche) gelöst waren, nach der Reaktion keine Fluoreszenzen mehr sichtbar. In der wässrigen Phase waren hingegen starke Fluoreszenzen zu sehen.

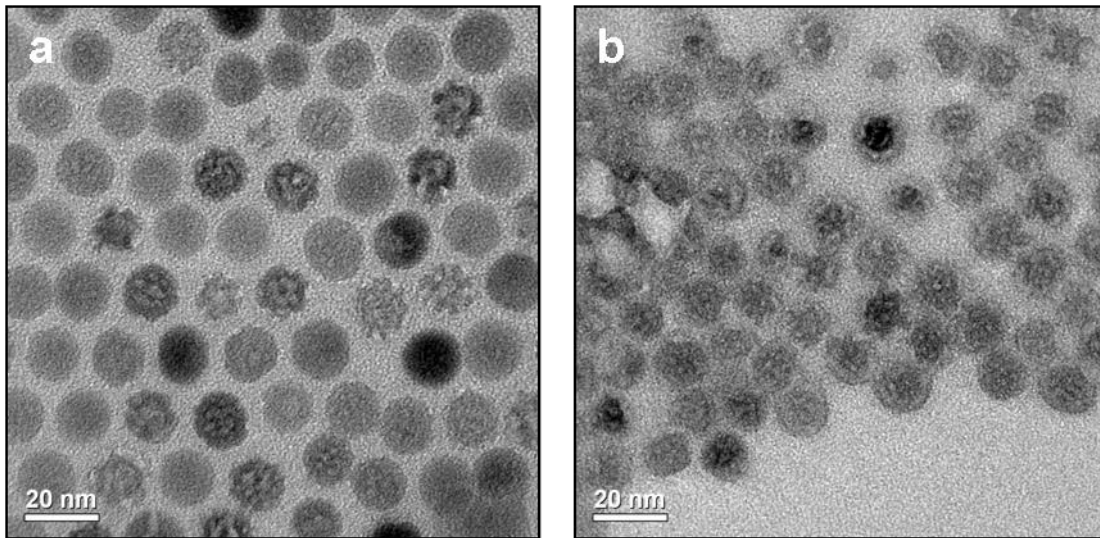


Abbildung 5.3: TEM Bilder von  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}\text{-NP}$  a) direkt nach der Synthese und b) nach einem Ligandenaustausch mit HEDP

## 5.1 Experimentelles

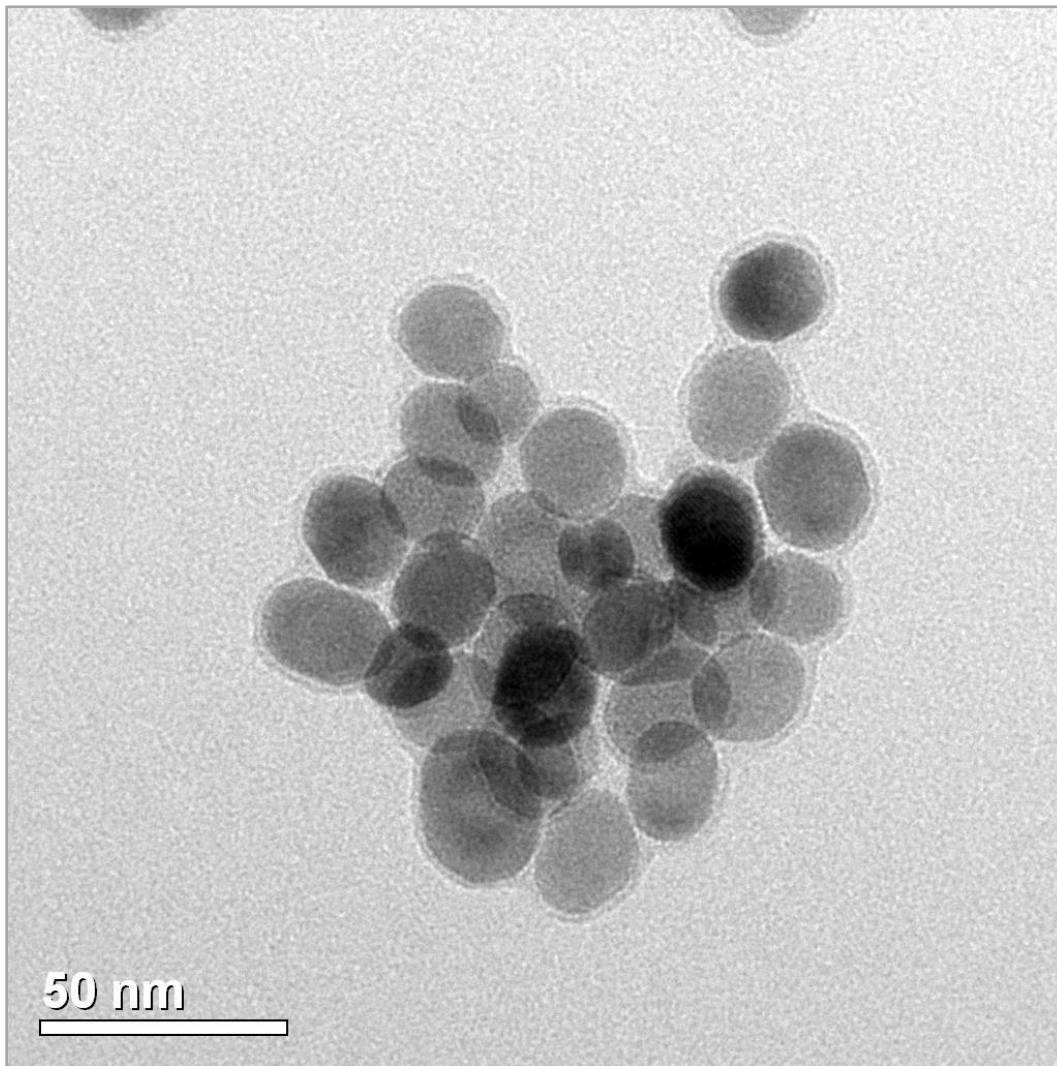
Es werden zuerst zwei Lösungen mit jeweils einem Gew. % Partikel hergestellt. Lösung a) besteht aus 1 mmol UCNP (0,21 g mit 15 % Ölsäure ergibt 0,25 g) dispergiert in 15 ml Chloroform (21 g) und Lösung b) aus 0,23 g HEDP gelöst in 30 ml Ethanol. Beide Lösungen werden vereint und über Nacht unter starkem Rühren gehalten. Es werden je 20 ml Ethanol und Wasser hinzugefügt und 30 min lang gerührt. Anschließend erfolgt eine Zugabe von je 20 ml Chloroform und Wasser. Die Lösung wird stark geschüttelt und in einen Scheidetrichter überführt. Die obere, wässrige Phase wird abgenommen. Der pH-Wert dieser Lösung liegt bei ca. 2 bis 2,5. Durch Zugabe des Natriumsalzes der HEDP wird der pH-Wert auf 7 angehoben. Zur Aufreinigung wurde das Produkt zweimal gegen eine 1 gewichtsprozentige NaHEDP (1500 ml) dialysiert. Anschließend wurde die gewünschte Konzentration der Lösung eingestellt. Die Analyse erfolgte mittels DLS, TEM und IR-Spektroskopie.

## **6 Test zur größenabhängigen Aufnahmekinetik von monodispersen, hocheffizienten $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP in Kürbiskeimlingen**

In den Kapiteln 3 bis 5 wurde die Synthese, Charakterisierung und HEDP Funktionalisierung der hexagonalen ( $\beta$ )- $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP (Kurzform:  $\beta$ -UCNP) beschrieben. Die Aufnahme und Translokation der im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten UCNP wurde zunächst in Vorversuchen an Kürbiskeimlingen getestet. Im Anschluss erfolgten die Hauptversuche zur größenabhängigen Aufnahme dieser UCNP durch Kürbiskeimlinge. Diese Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Sören Buczka im Rahmen seiner Masterarbeit unter meiner Anleitung erarbeitet. Das Thema seiner 2012 fertig gestellten Arbeit lautet „Aufnahmekinetik und Translokation von Upconversion-lumineszierenden Nanopartikeln in Pflanzen“.<sup>[141]</sup>

### **6.1 Vorversuche zur größenabhängigen Aufnahmekinetik von $\beta$ -UCNP in Kürbiskeimlingen**

Die neue Methode zur Synthese und Funktionalisierung der UCNP unterscheidet sich von den verwendeten Methoden in Kapitel 2. Obwohl die Nanokristalle in beiden Versuchen die gleiche Zusammensetzung (die Kristallphase der neuen UCNP ist hexagonal und die der UCNP aus Kapitel 2 ist kubisch) und Oberfläche haben, gilt zu klären ob die neu hergestellten UCNP noch von Pflanzen aufgenommen werden, beziehungsweise ob sie sich unterschiedlich zu den UCNP aus Kapitel 2 verhalten. Dazu wurden in einem Vorversuch mit Ölsäure synthetisierte Partikel, die mit der neuen HEDP Funktionalisierung behandelt wurden verwendet. Die Untersuchungen wurden mit  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}/\text{NaGdF}_4$  (Abbildung 6.1) durchgeführt die nach einem Ligandenaustausch mit HEDP in Wasser dispergierbar waren. Die  $\text{NaGdF}_4$  Schale steigert wie eine  $\text{NaYF}_4$  Schale die Lumineszenzintensität um ein Vielfaches und wurde in diesen Versuchen verwendet um ein weiteres Element zur Charakterisierung mittels XRF zur Verfügung zu haben. Bei den für die Pflanzenversuchen eingesetzten  $\beta$ -UCNP handelt es sich um eine Partikeldurchmischung aus zwei Synthesen, wobei beide Proben eine aus den XRD Daten berechnete Kristallitgröße von 15 nm aufweisen (XRD siehe Abbildung Anhang 19). Nach dem Ligandenaustausch lagen die Größen bei den DLS Messungen der beiden Proben bei 16 ( $\pm 5$ ) nm und bei 21 ( $\pm 7$ ) nm.



**Abbildung 6.1:** TEM Bild der im Rahmen eines neuen Verfahrens synthetisierten  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}/\text{NaGdF}_4$ -NP, die für erste Versuche zur Aufnahme und Translokation in Kürbiskeimlingen benutzt wurden.

Nach einer eintägigen hydroponischen Anzucht mit einer 0,1 % (w) UCNP-Lösung (Pflanzen wurzeln in eine wässrige Lösung die neben den NP auch anorganischer Nährsalze enthielt) wurden die Pflanzen mit einer IR Laser Diode (974 nm, 1 - 5 W) untersucht. Die Wurzeln wurden dazu gründlich abgewaschen, um extern anhaftende UCNP abzuspielen. Im gesamten Keimwurzelbereich ist eine starke Fluoreszenz nachzuweisen (Abbildung 6.2). Ebenfalls wurde im Wurzelhalsbereich (basalen Teil des Hypokotyls) sowie im oberen Teil des Hypokotyls beim Übergang zu den Kotyledonen (Keimblätter) ein starkes Signal der UCNP gefunden. In den Kotyledonen lagen die Signale vor allem im Bereich der Blattränder (Abbildung 6.3).



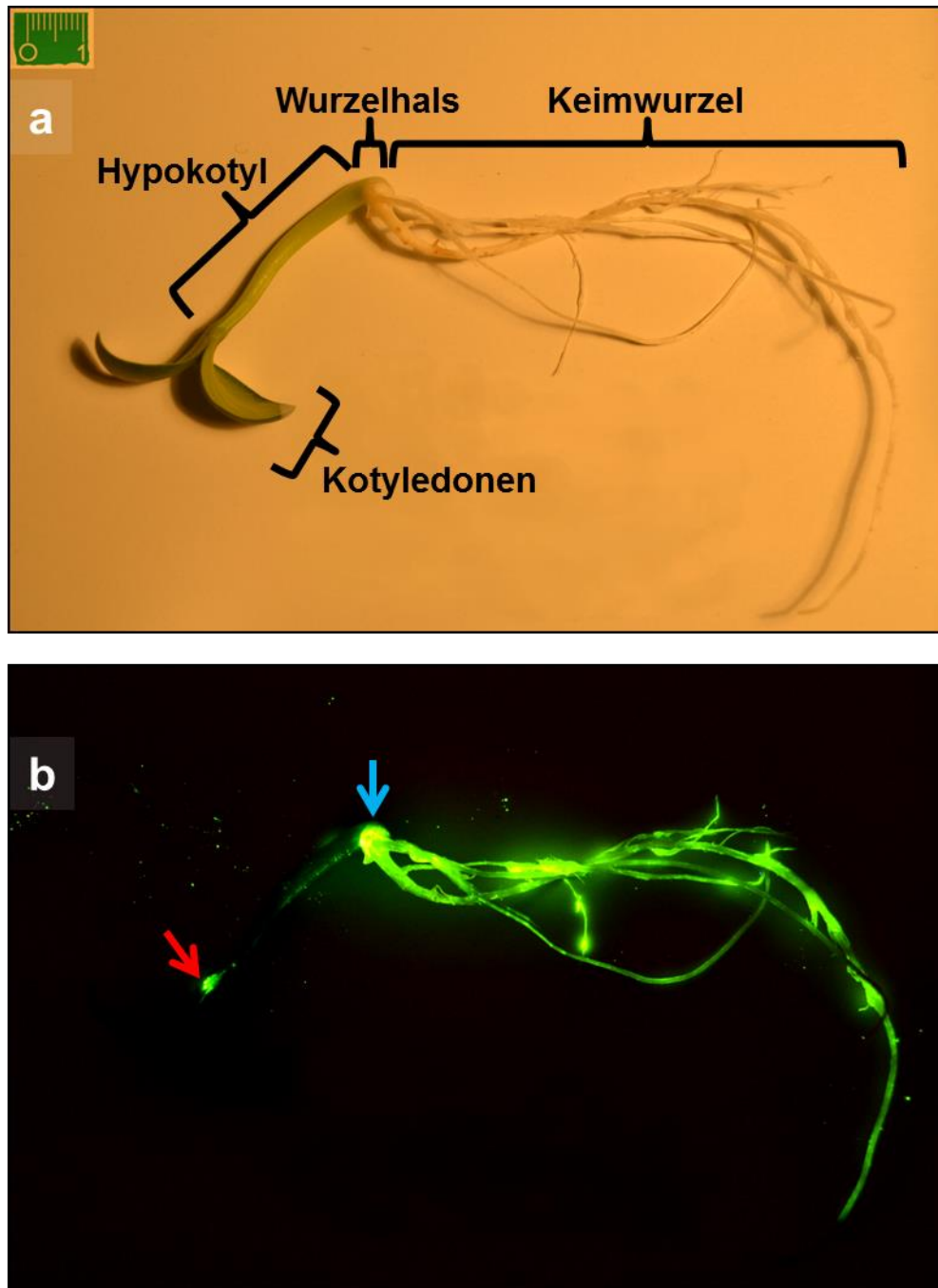
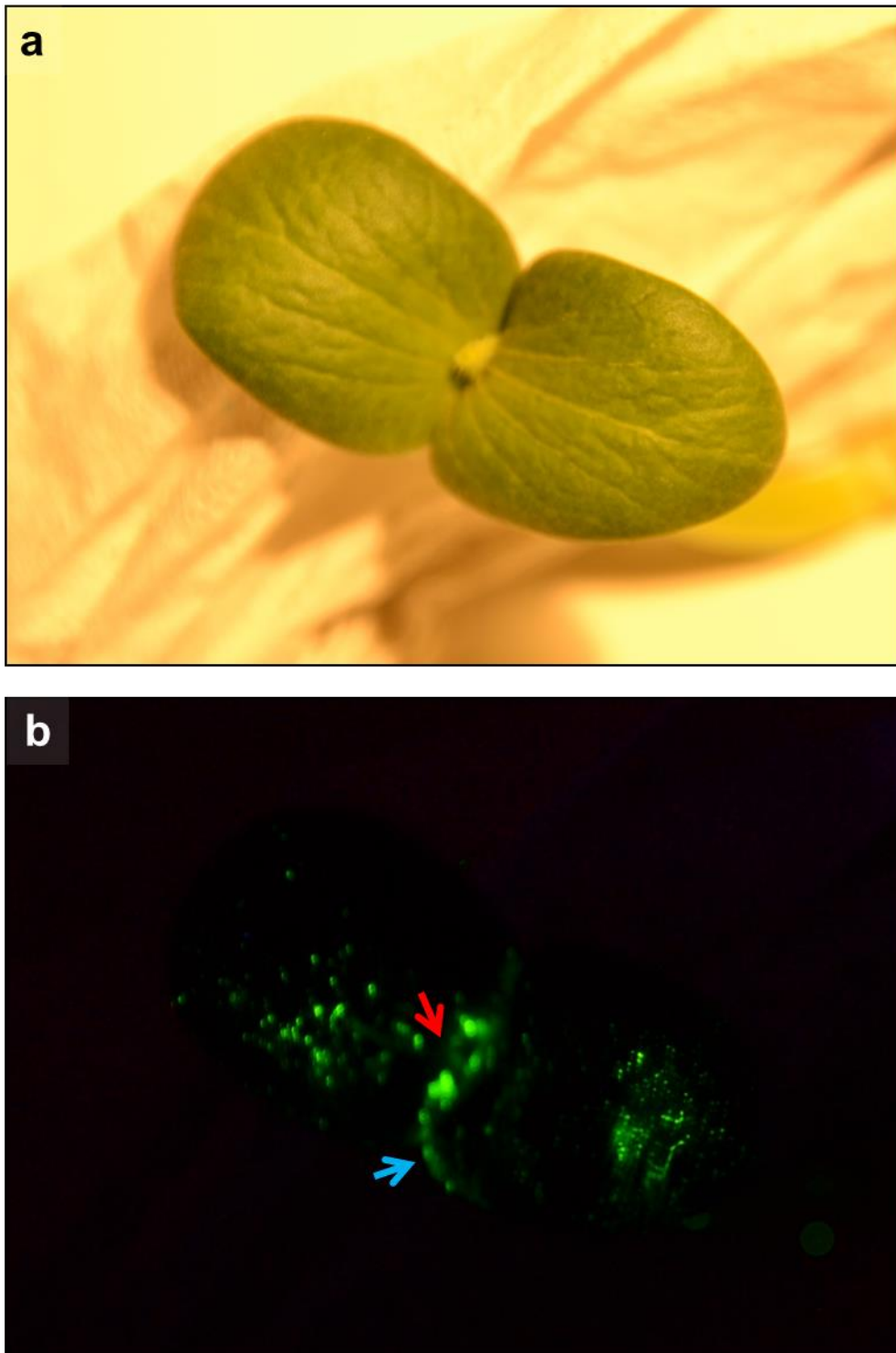


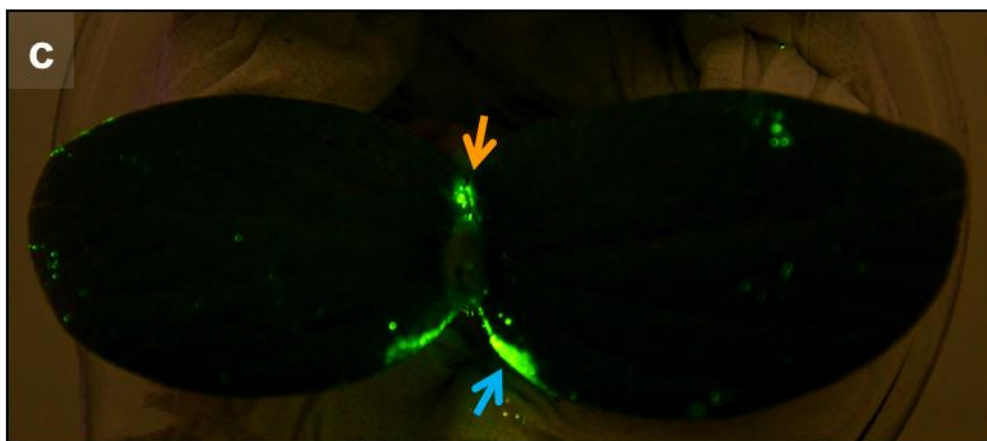
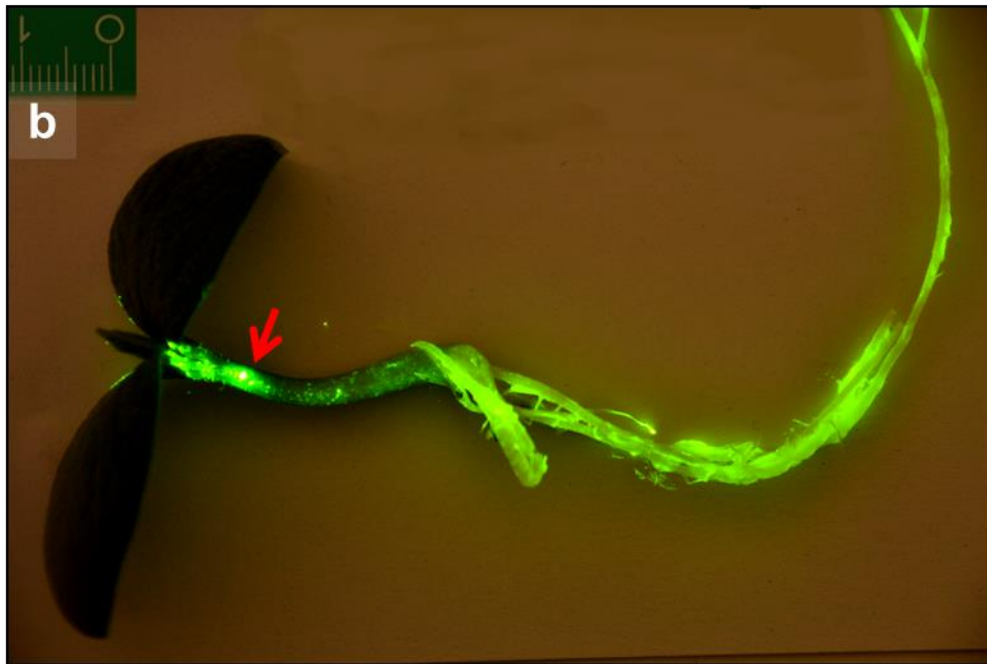
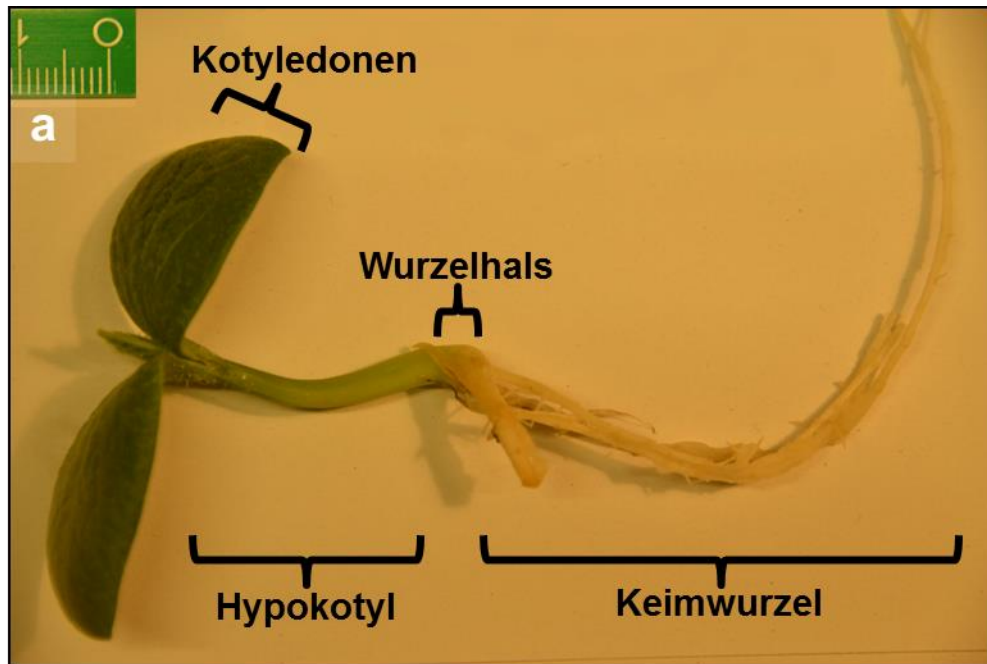
Abbildung 6.2: Foto von *Cucurbita maxima* Keimlingen nach einer eintägigen Behandlung mit wasserlöslichen  $\beta$ -UCNP. a) bei Tageslicht, b) 30 s Belichtung mit  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 5W. UCNP-Fluoreszenz ist in der Keimwurzel, im Wurzelhalsbereich (blau) und an der Basis der Kotyledonen (rot) nachzuweisen.



**Abbildung 6.3:** Foto (Aufsicht) der Kotyledonen von *Cucurbita maxima* nach einer eintägigen Behandlung mit wasserlöslichen  $\beta$ -UCNP. a) bei Tageslicht, b) nach 30 s Belichtung mit  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 5W. Der Vergleich beider Fotos zeigt UCNP Fluoreszenz vor allem an der Kotyledonenbasis (rot) und dem Randbereich der Keimblätter (blau).

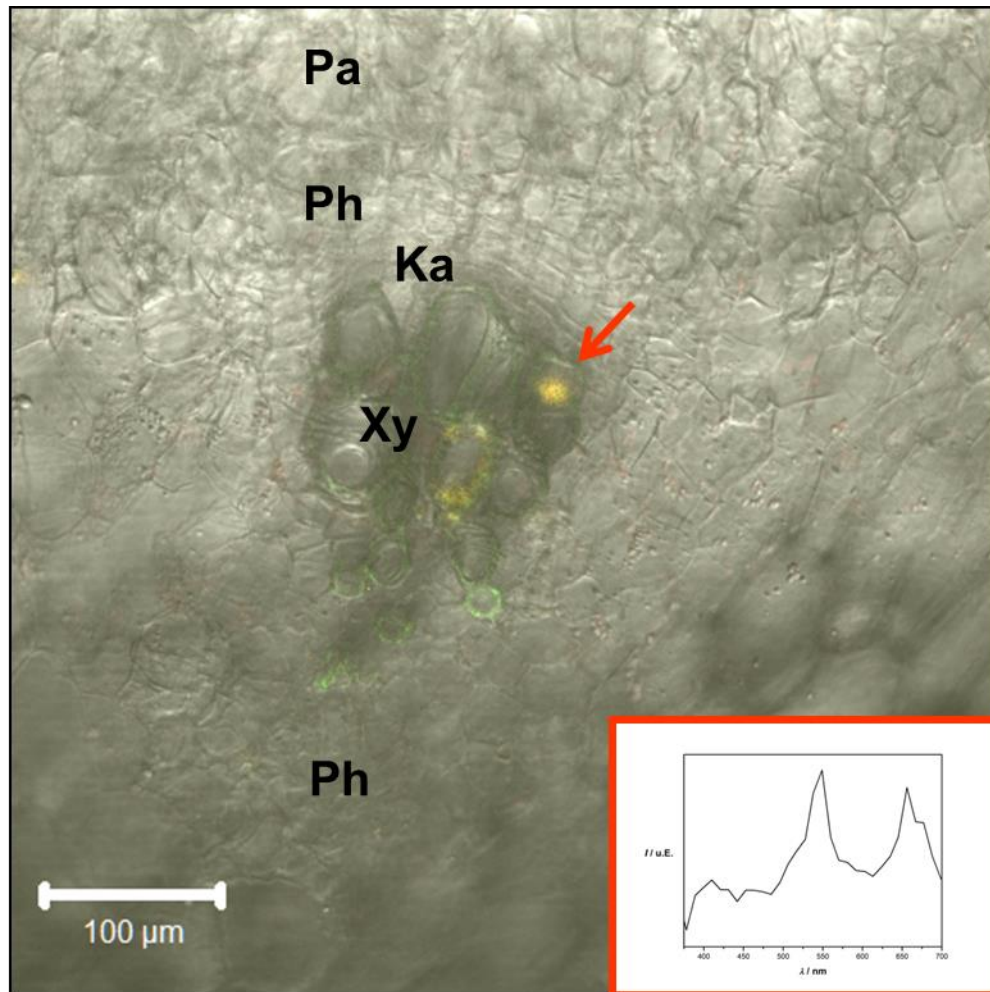
Nach einer Inkubation von 8 Tagen waren wiederum starke Fluoreszenzsignale in den Wurzeln (inkl. Wurzelhals), an der Basis und Rändern der Kotyledonen sowie nunmehr im gesamten Hypokotylbereich nachzuweisen (Abbildung 6.4).

6. Test zur größenabhängigen Aufnahmekinetik von monodispersen, hocheffizienten  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)}, \text{Er}_{(2\%)}$ -NP in Kürbiskeimlingen



**Abbildung 6.4: Foto eines *Cucurbita maxima* Keimlings nach einer achttägigen Behandlung mit wasserlöslichen  $\beta$ -UCNP. a) Ganzer Keimling bei Tageslicht, b) Ganzer Keimling bei IR Belichtung mit starker Fluoreszenz im oberen Hypokotylbereich (rot) und c) Aufsicht auf die Kotyledonen mit Floreszenzen im Bereich der Kotyledonenbasis (orange) und dem Randbereich der Kotyledonen (blau) nach 30 s Belichtung mit  $\lambda_{\text{Anr.}}$ : 978 nm, Dauerstrich, 5W**

Mit Hilfe dieser *in vivo*-Methode konnte auf einfachem Weg nachgewiesen werden, dass die mit HEDP funktionalisierten Partikel binnen eines Tages über die Wurzeln der Pflanze aufgenommen wurden und von hier aus durch den Spross bis in die Blätter transportiert wurden. Nach 8 Tagen zeigte sich eine deutliche Anreicherung der Partikel in den Blättern, was durch die stärkere Fluoreszenz sichtbar wurde. Da die UCNP Applikation nicht invasiv erfolgte, eignet sich diese Methode insbesondere für Langzeitversuche an lebenden Objekten. Allerdings lassen sich so keine Aussagen über den Aufnahmeweg innerhalb der Pflanzen treffen. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden die Pflanzen nach viertägiger Inkubation mit UCNP mit Hilfe des LSM untersucht. Hierfür wurden Quer- und Längsschnitte des Hypokotyls von Kürbiskeimlingen angefertigt. In den Querschnitten (Abbildung 6.5) konnte die charakteristische gelbe Emission der UCNP in Xylemelementen (Abbildung 6.5) gefunden werden. Neben den UCNP Emission sind grüne Signale der Zellwände sichtbar. Diese entstehen aufgrund der Pulsrate des Lasers im femt- und picosekunden Bereich, wobei der Effekt der (klassischen) Multiphotonenanregung auftritt.



**Abbildung 6.5:** LSM Aufnahme eines Querschnitts des Hypokotyls von *Cucurbita maxima* nach vier-tägiger Behandlung mit wasserlöslichen UCNP. Zur Charakterisierung der UCNP wurde ein Emissionsspektrum der gelben Signale (roter Pfeil) angefertigt, die der charakteristischen Erbium Emission (siehe Abbildung 4.2) entsprechen. Die grünen Signale liegen im Bereich von sekundären Zellwänden (hoher Cellulose und Lignin Anteil) und werden aufgrund der schnellen Pulsung des Titan Saphir Lasers hervorgerufen (Pa: Parenchym, Ka: Kambium, Ph: Phloem).

In Längsschnitten vom Hypokotyl (Abbildung 6.6) wurde UCNP Fluoreszenz entlang von Leitungsbahnen beobachtet. In den Bereichen der UCNP Fluoreszenz lagen ring- und netzverförmige sekundäre Zellwandverdickungen (Abbildung 6.7). Diese sind typisch für Tracheiden des Xylems.



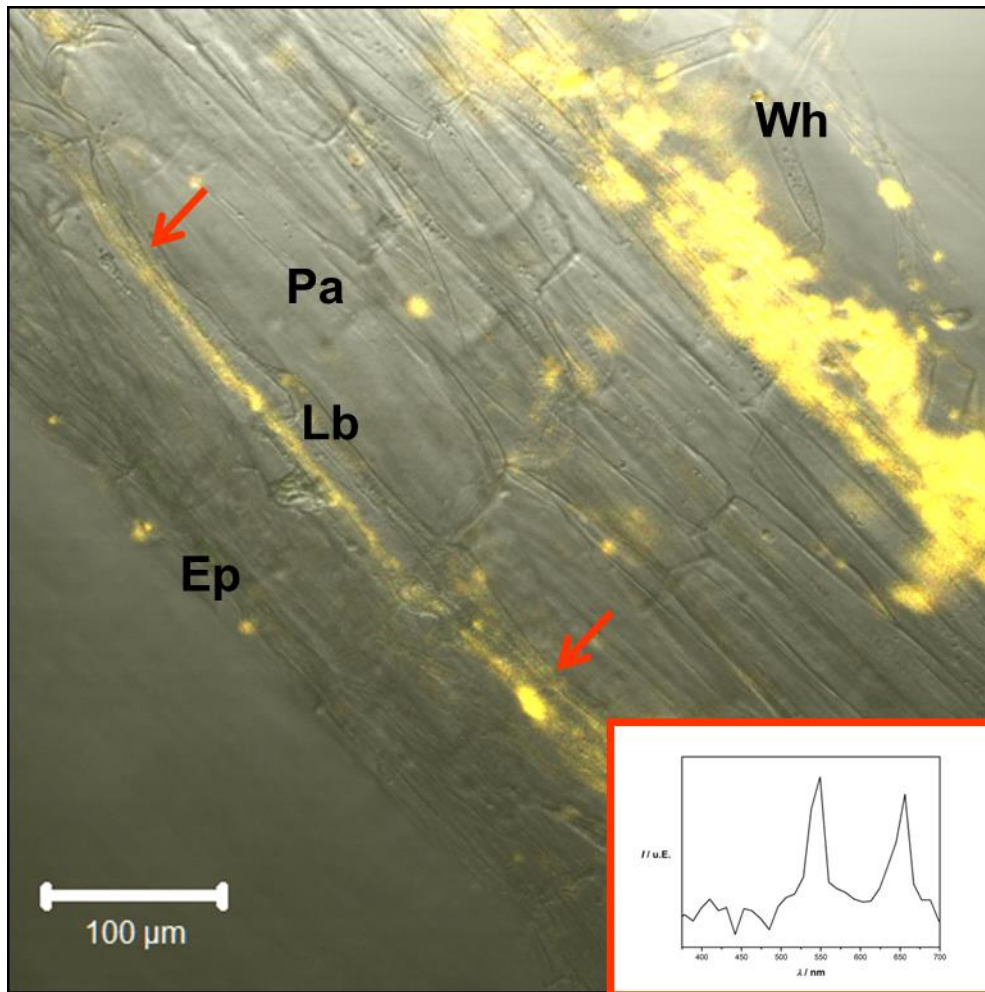


Abbildung 6.6: LSM Aufnahme eines Längsschnitts der Keimwurzel (Wurzelhaarzone) von *Cucurbita maxima* nach viertägiger Behandlung mit wasserlöslichen  $\beta$ -UCNP. Zur Charakterisierung der UCNP wurde ein Emissionsspektrum der gelben Signale (rote Pfeile) angefertigt, die der charakteristischen Erbium Emission (siehe Abbildung 4.2) entsprechen. (Wh: Wurzelhaare, Lb Leitbündel, Pa: Parenchym, Ep: Epidermis). Die NP Fluoreszenz verläuft deckungsgleich mit Xylemelementen (siehe Vergrößerung des Leitgewebes Abbildung 6.7) und mit den Erkenntnissen aus dem Hypokotylquerschnitt (siehe Abbildung 6.5) konnte nachgewiesen dass die UCNP über Xylemelemente im Hypokotyl transportiert werden.

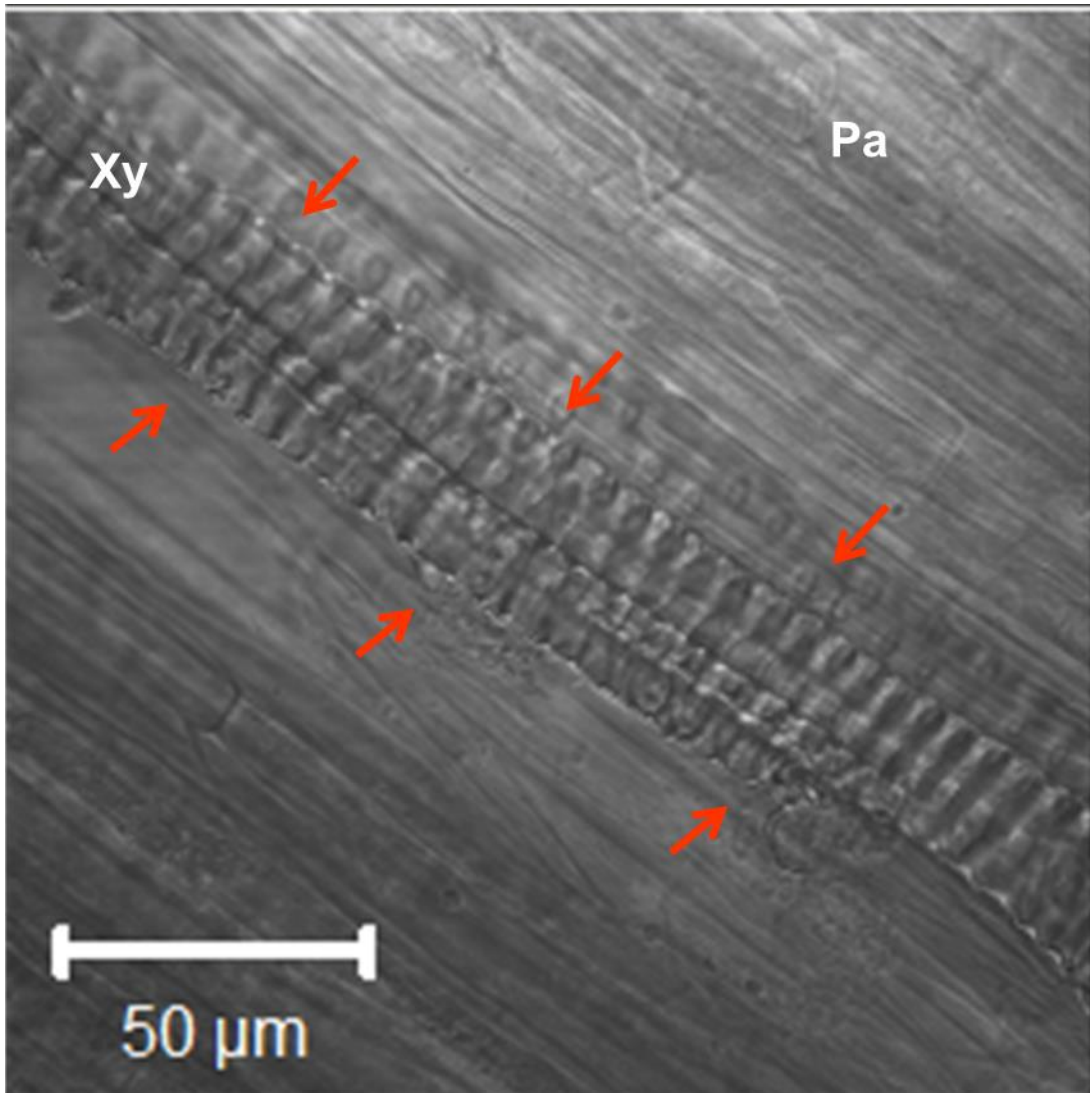


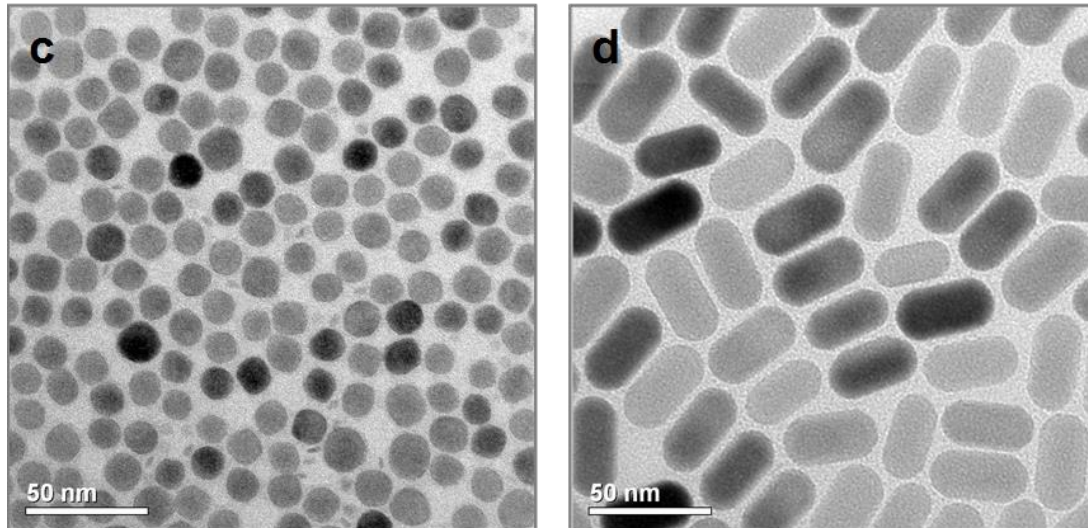
Abbildung 6.7: Vergrößerte Aufnahme des Längsschnitts aus Abbildung 6.6 der Keimwurzel von *Cucurbita maxima*. Die ring- und netzverförmigen sekundären Zellwandverdickungen (rote Pfeile) gehören zu Xylemelemente. Diese verlaufen deckungsgleich mit den Fluoreszenzsignalen aus Abbildung 6.6. (Xy: Xylem, Pa: Parenchym).

## 6.1 Größenabhängige Aufnahmekinetik von $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)}, \text{Er}_{(2\%)}$ -NP in Kürbiskeimlingen

Um Aussagen über eine größenabhängige Aufnahme sowie über die aufgenommenen Menge der UCNP zu erhalten, wurden zeitabhängige XRF Analysen an Pflanzen gemacht, denen zuvor unterschiedlich große UCNP, wie oben beschrieben, appliziert wurden. TEM Aufnahmen dieser UCNP sind in

Abbildung 6.8 dargestellt. Es handelt sich hierbei um 15 nm große  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%}, \text{Er}_{2\%}/\text{NaGdF}_4$ -NP (a) und 30 \* 60 nm große  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%}, \text{Er}_{2\%}$ -NP. Für diesen

Versuch wurden NP Größen ausgewählt, die mit 15 nm entweder unterhalb des Porendurchmessers in Zellwänden von Pflanzenzellen liegen (siehe Kapitel 1.2) oder mit  $30 \times 60$  nm deutlich darüber. Die Analyse der UCNP Aufnahme erfolgte hauptsächlich mittels des XRF Verfahrens, wobei die NP Aufnahme auch mit Hilfe des Diodenlasers anhand der Lumineszenz überprüft wurde.

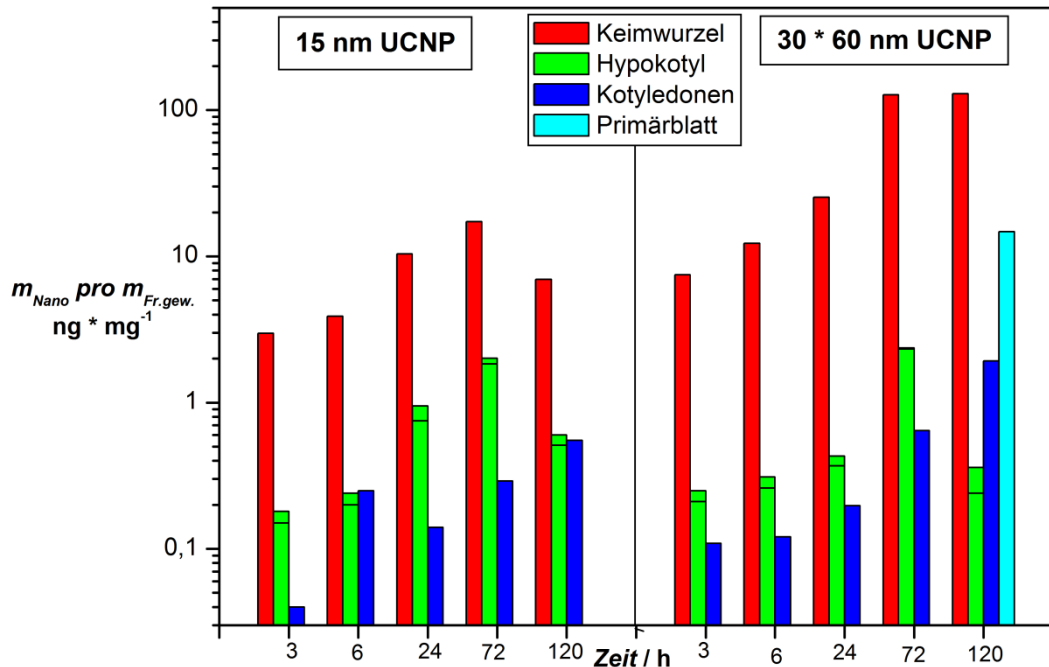


**Abbildung 6.8:** TEM Bilder monodisperser a) 15 nm  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}/\text{NaGdF}_4$ -NP und b)  $30 \times 60$  nm  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP, die für die größenabhängige kinetische Aufnahme- und Translokationsexperimente in Kürbiskeimlingen benutzt wurden.

Für die XRF Analyse wurden die Pflanzenorgane Keimwurzel, Hypokotyl (weitere Unterteilung in Wurzelhals und Hypokotyl) und Kotyledonen (detailliertere Unterteilung in Kotyledonenmitte, -Basis, -rand und -spitze) voneinander getrennt. Mittels des XRF wurde die Masse der UCNP in den Pflanzenorganen bestimmt (Abbildung 6.9). Bereits nach 3 h Inkubationszeit konnten beide Partikelgrößen in allen untersuchten Pflanzenorganen nachgewiesen werden. In den Keimwurzeln war zu jedem Inkubationszeitpunkt die größte Menge an UCNP zu sehen. Bei den Pflanzen, denen die größeren Partikeln appliziert wurden, lag die aufgenommene NP Masse in den Keimwurzeln stets oberhalb der Versuchsgruppe mit den kleineren Partikeln. Die final aufgenommene Masse an UCNP in den Keimwurzeln lag nach 120 h bei den großen Partikeln bei 130 ng und bei den kleinen bei 7 ng pro mg Frischgewicht Pflanze. Im Wurzelhals war der Verlauf der aufgenommenen Masse der kleinen und großen NP sehr ähnlich, wobei in diesen Auswertungen der Bereich des Wurzelhalses zum Hypokotyl gezählt wurde. Die Masse der UCNP im Wurzelhals machen 50 bis 98 % der gesamten Masse der UCNP im Hypokotyl aus. Die finale Masse im Hypokotyl lag bei den kleinen NP bei 0,6 ng und bei den großen NP bei 0,4 ng pro mg Frischgewicht. Die Masse der aufgenommenen Partikel in den Kotyledonen stieg im Laufe des Experimentes stetig an. Nach 120 h betrug die Masse der großen NP in den Blättern 1,9 ng und die der kleinen NP 0,6 ng pro mg Frischgewicht. Im Versuch mit den großen Partikeln bildeten sich nach ca. 5 Tagen Primär-



blätter aus. In diesen konnte eine finale Masse von 15 ng UCNP pro mg Frischgewicht nachgewiesen werden. Dies stellte den höchsten gemessenen Wert oberhalb der Keimwurzeln da. Bei einer Inkubation mit den kleineren Partikeln konnte die Ausbildung von Primärblättern innerhalb des Versuchszeitraums nicht beobachtet werden.

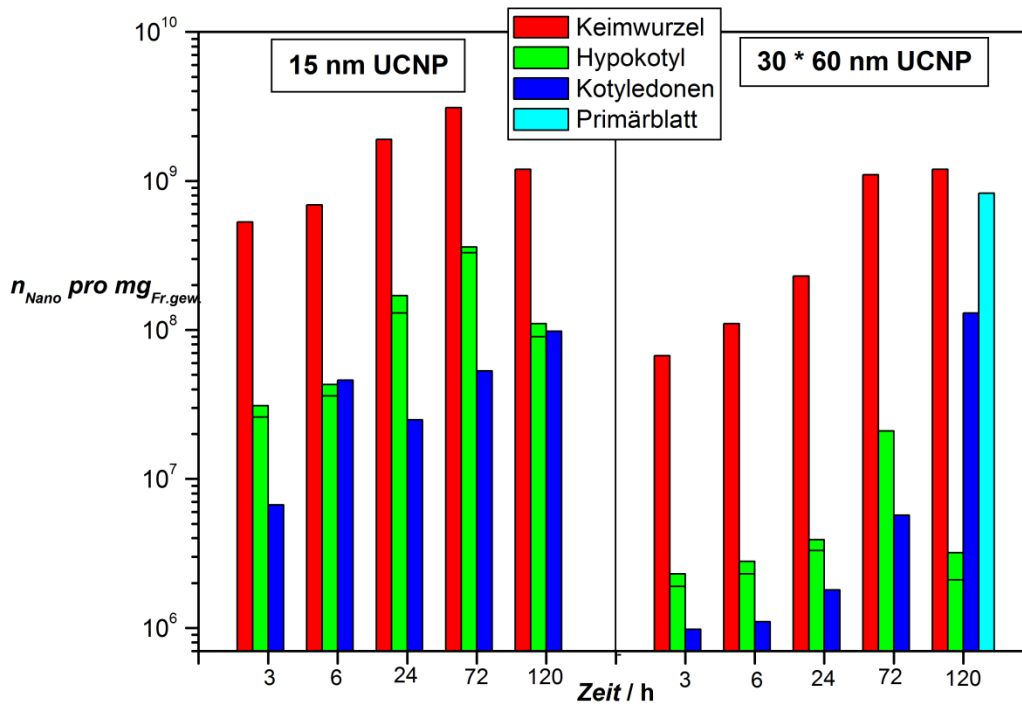


**Abbildung 6.9:** Halblogarithmische Auftragung der aufgenommenen UCNP Masse nach XRF Analyse unterschiedlicher Organe von *Cucurbita maxima* Keimlingen nach unterschiedlicher Applikationszeit der Pflanzen mit 15 nm großen  $\beta$ -UCNP und 30 \* 60 nm große  $\beta$ -UCNP. Bei dem Hypokotyl (grün) ist der untere Teil des Balkens der Wert des Wurzelhalses.

In Abbildung 6.10 ist die Menge (absolute Anzahl) der aufgenommenen UCNP in verschiedene Pflanzenorgane dargestellt. In den Keimwurzeln ist die Anzahl der kleinen UCNP nach 3 h um eine Zehnerpotenz höher als die Anzahl der großen UCNP. Im Verlauf des Untersuchungszeitraums steigt die Anzahl der großen UCNP stetig an und die Anzahl der großen stagniert. Die Anzahl zwischen den verschiedenen Größen nach 120 h unterscheidet sich nicht mehr. In beiden Fällen wurden ca. 1 Milliarde NP pro mg Frischgewicht Pflanze bestimmt. In den Kotyledonen ist der Verlauf der Anzahl der UCNP beider Größen ähnlich der in den Keimwurzeln. Nach 3 h sind ca. 7 Millionen kleine UCNP pro mg Frischgewicht Pflanze in den Kotyledonen vorhanden, beziehungsweise ca. 0,9 Millionen große UCNP. Die Anzahl der großen UCNP in den Kotyledonen stieg stärker an als die Anzahl der kleinen in diesem Organ. Nach 120 h konnte kein Unterschied mehr in der Anzahl aufgenommener UCNP (ca. 100 Millionen UCNP pro mg Frischgewicht Pflanze) der verschiedenen Größen in den Kotyledonen festgestellt werden. Wie in der Darstellung der aufgenommenen UCNP-Masse wurde der Wurzelhalsbereich des Hypokotyls getrennt aufgetragen. Die Anzahl der kleinen UCNP im Wurzelhals ist während des gesamten Versuchsverlaufs um eine Zehnerpotenz größer

6. Test zur größenabhängigen Aufnahmekinetik von monodispersen, hocheffizienten  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP in Kürbiskeimlingen

als die Anzahl der großen UCNP im Wurzelhals. Die Anzahl der UCNP beider Größen im Hypokotyl ist während des gesamten Versuchsverlaufs ähnlich, wobei es im Vergleich zu den anderen Organen die niedrigsten Werte sind (immer < 1 Millionen NP pro mg Frischgewicht Pflanze). Die höchste aufgenommene UCNP Menge, oberhalb der Keimwurzeln, wurde in den Primärblättern beobachtet (mit 0,8 Milliarden NP pro mg Frischgewicht), die sich nach 120 h bei dem Versuch mit den großen UCNP ausgebildet haben.



**Abbildung 6.10:** Halblogarithmische Auftragung der aufgenommenen Menge (absolute Anzahl NP) an UCNP aus der XRF Analyse unterschiedliche Organe von *Cucurbita maxima* nach unterschiedlicher Behandlungszeit der Pflanzen mit 15 nm großen  $\beta$ -UCNP und 30 \* 60 nm große  $\beta$ -UCNP. Bei dem Hypokotyl (grün) ist der untere Teil des Balkens der Wert des Wurzelhalses.

Die Aufnahme der UCNP in die einzelnen Kotyledonenbereiche wurde in dieser Arbeit nur für große NP untersucht, da die Signale der kleinen NP bei mehreren Messungen unterhalb der Nachweisgrenze (XRF) lagen.

Insgesamt stieg über die Zeit die Masse an UCNP in allen Bereichen der Kotyledonen an. In der Kotyledonenspitze und im Bereich der Kotyledonenränder ist eine circa zehnfach stärkere Anreicherung der UCNP im Vergleich zur Kotyledonenbasis und -mitte zu erkennen (Abbildung 6.11). Im Primärblatt, welches sich nach 120 h ausgebildet hat, liegt die aufgenommene UCNP Masse oberhalb der Masse der Kotyledonen. Hier erfolgte wieder eine Anreicherung im Blattrand.

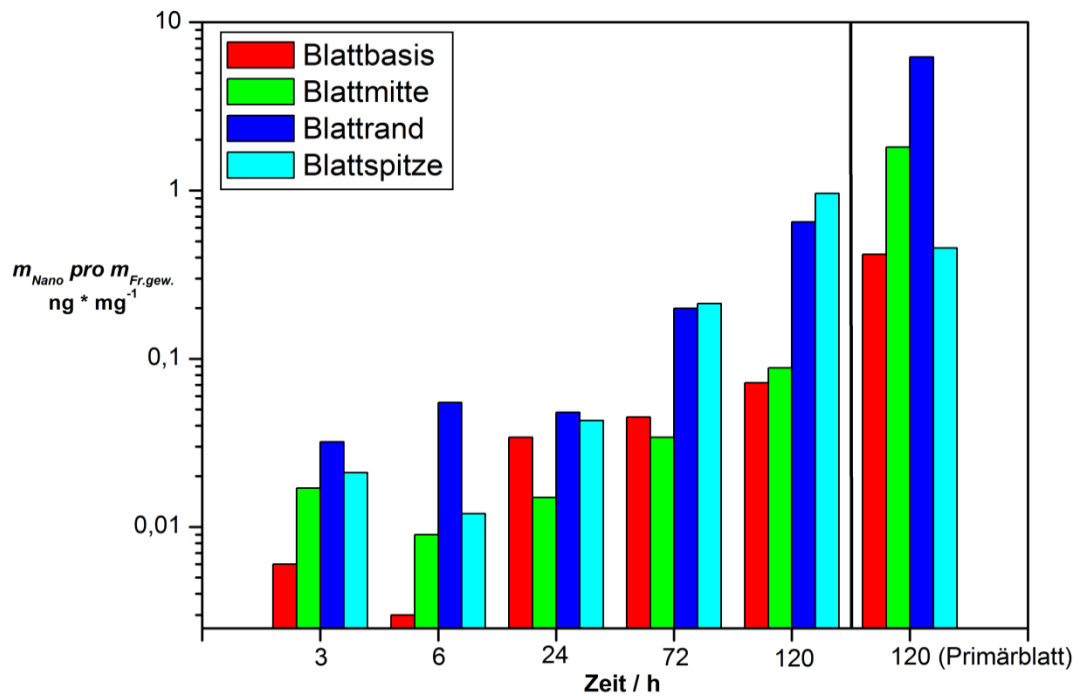


Abbildung 6.11: Halblogarithmische Auftragung der XRF Analyse der UCNP Aufnahme in unterschiedliche Blattbereiche von *Cucurbita maxima* in Keimblättern und nach Bildung der Primärblätter (120 h) nach unterschiedlicher Behandlungszeit der Pflanzen mit 30 \* 60 nm große  $\beta$ -UCNP.

## 6.2 Zusammenfassung und Diskussion der größenabhängigen Aufnahmekinetik von UCNP in Kürbiskeimlingen

In den Vorversuchen (Abbildung 6.1) wurden erstmals hexagonale UCNP ( $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%}, \text{Er}_{2\%}$ ) in Pflanzenversuchen eingesetzt, welche wie die UCNP vorheriger Versuchsreihen (kubische UCNP, siehe Kapitel 2) HEDP Liganden an der Oberfläche besitzen. Wie die kubischen UCNP wurden die hexagonalen UCNP von den Kürbiskeimlingen aufgenommen und in der gesamten Pflanze verteilt. Aufgrund der größeren Quantenausbeute konnten die hexagonalen UCNP sehr gut *in vivo* detektiert werden (siehe Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3). Bei längerer Behandlungszeit der Keimwurzeln mit der UCNP-Lösung stieg die Masse der NP in den Pflanzen an. Dies war in den *in vivo* Versuchen (siehe Abbildung 6.4) durch eine stärkere Fluoreszenz in der gesamten Pflanze und bei den Versuchen der größenabhängigen NP-Aufnahme anhand der XRF-Ergebnisse zu beobachten. Die Aufnahme der NP bis in Kotyledonen konnte *in vivo* nach einem Tag und mittels XRF nach 3 h nachgewiesen werden. Die schnelle Aufnahme der UCNP verläuft über den Weg der Wasseraufnahme über die Fernleitungsbahnen. Dies zeigte sich anhand von Quer- und Längsschnitten des Sprosses, bei denen die UCNP in Xylemelementen der Leitbündel nachgewiesen wurden (Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6). Mittels der XRF-Analysen wird die Verteilung der UCNP über die Fernleitungsbahnen untermauert. Der Nachweis der UCNP in den Blättern innerhalb von 3 h sowie die vergleichsweise niedrige Konzentration der UCNP im

Spross unterstützen eine schnelle Translokation der UCNP in Pflanzen. Ein weiteres Indiz für dieses Szenario ist die Anreicherung der UCNP in der Blattspitze und Blattrand. Die Xylemelemente führen über die Blattbasis und Blattmitte bis zu den Außenbereichen des Blattes, wo sie blind enden. In Übereinstimmung mit unseren Daten wurde Zhu et al. eine Translokation magnetischer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP (Größe ca. 20 nm) in wässriger Lösung über die Fernleitungsbahnen von Kürbispflanzen nachgewiesen.<sup>[20]</sup> Wie in unseren Untersuchungen wurden hohe NP Signale in den Wurzeln, im Hypokotyl und weniger deutliche Signale im Spross dokumentiert. In einer anderen Arbeit wurden  $\text{CeO}_2$ -NP (7 und 25 nm) radioaktiv markiert und die Aufnahme und Translokation in *Cucumis sativus* (Salatgurke, verwandt mit *Cucurbita*) getestet.<sup>[19]</sup> Nach 20 Tagen wurde das höchste Signal in den Wurzeln und Hypokotyl gemessen und im Spross das niedrigste Signal. Es wurde ebenfalls die höchste Konzentration der Partikel an den Blatträndern festgestellt. Im Vergleich zu unseren UCNP die als Multifunktionsmarker eingesetzt werden können, bieten die  $\text{CeO}_2$ - und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP nur eine limitierte Anzahl an Nachweismethode. Vor allem eine schnelle optische *in vivo* Analyse in tieferen Gewebeschichten, wie sie bei den UCNP möglich ist, ist mit den  $\text{CeO}_2$ - und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NP nicht realisierbar.

Bei den Versuchen zur größenabhängigen Aufnahme der UCNP wurde den Kürbiskeimlingen jeweils die gleiche Masse an UCNP, dispergiert in Wasser (0,1 % (w)), appliziert. Daher wurden die XRF-Daten zunächst anhand der aufgenommenen Masse ausgewertet. Wird die eingesetzte Masse an UCNP auf die eingesetzte Partikelanzahl umgerechnet, zeigt sich, dass die Anzahl der kleinen Partikel 12 mal höher als die Anzahl der großen Partikel ist. Dieser Faktor tritt auch beim Vergleich der aufgenommenen Anzahl zwischen den großen und kleinen UCNP in den Keimwurzeln, Kotyledonen und Wurzelhals nach 3 h auf. Während im Wurzelhals auch nach längerer Zeit ein ca. zehnfacher Unterschied zwischen der aufgenommenen Anzahl an großen und kleinen UCNP bleibt, nähert sich die Partikelzahlen an aufgenommenen UCNP in den anderen Organen an. Nach 120 h liegen die Werte der aufgenommenen Menge an kleinen und großen UCNP in den Keimwurzeln, Hypokotyl und Kotyledonen auf demselben Level. Somit werden die kleinen UCNP schneller aufgenommen als die Großen. Nach einer Zeitperiode von 120 Stunden gleicht sich die aufgenommene Anzahl an großen und kleinen UCNP, mit Ausnahme im Wurzelhals, an. Grund für die schnellere Aufnahme kleinerer Partikel kann die höhere Beweglichkeit in Lösung sein. Dies wird bei der Aufnahme in Pflanzen noch verstärkt, da die kleineren UCNP Hindernisse im Gewebe und Zellen aufgrund ihrer Größe besser durchqueren können. Als untergeordneter Grund für die schnellere Aufnahme der kleinen UCNP kann die höhere Partikelkonzentration der kleinen UCNP in Lösung diskutiert werden (kleine UCNP:  $28 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; große UCNP:  $2 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Aufgrund der sehr geringen Konzentration der UCNP in Lösung ist die Änderungen der osmotischen Druckes aber sehr gering und liegt pro Liter im mPa Bereich (kleine UCNP: 64

$\text{mPa} \cdot \text{l}^{-1}$ ; große UCNP:  $4 \text{ mPa} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Der Einfluss auf das Wasserpotentialgefälle, welches im MPa Bereich liegt, ist daher sehr gering. Somit kann der Einfluss des Osmotischen Druckes auf die unterschiedliche Aufnahmegeschwindigkeit vernachlässigt werden. Die Partikelkonzentration der kleinen UCNP pendelt sich in den Pflanzenorganen, außer im Wurzelhals, auf bestimmte Konzentrationen schneller ein, als die großen UCNP. Die großen UCNP erreichen die Konzentrationswerte der kleinen UCNP zeitverzögert. Somit konnte eine Größeneffekt bei der UCNP Aufnahme in Pflanzen in gezeigt werden. Zum einen reichern sich die kleinen UCNP, im Vergleich zu den großen Partikeln vermehrt im Wurzelhals an, zum anderen ist die Aufnahme der kleinen UCNP schneller.

Wie oben beschrieben, sind die Zellwandporen mit maximal 20 nm kleiner als die getesteten  $30 \times 60 \text{ nm}$  Partikel. Eine Aufnahme der UCNP in die Wurzel bis zu dem Leitgewebe sollte somit eigentlich nicht möglich sein. Unterstützt wird dies von Arbeiten, bei denen Goldnanopartikel mit einer Größe von 10 nm oder größer nicht die Zellwand von Algen passieren können.<sup>[142]</sup> Andererseits zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit und Untersuchungen mit Silbernanopartikeln (40 nm) in *Arabidopsis thaliana*, dass Aufnahme und Transport von Partikeln, welche größer als die Zellwandporen sind, möglich ist.<sup>[10]</sup> Denkbare Erklärungen für dieses Phänomen könnten die Flexibilität der Zellwand, vor allem bei jungen Pflanzen, und die Bildung neuer größerer Zellwandporen, beziehungsweise die Ausweitung der bestehenden Poren durch die NP sein.<sup>[3,28,143]</sup> Einige wichtige Punkte zum Aufnahmeweg und der Aufnahmekinetik konnten hier geklärt werden. NP mit Größen von 15 und  $30 \times 60 \text{ nm}$  können über die Wurzel (binnen Sekunden bei Orchideen; siehe Kapitel 2.2.1) aufgenommen werden und sich in alle Pflanzenorgane (binnen 3 Stunden bei Kürbiskeimlingen; siehe Kapitel 6.1) verteilen. Die Aufnahme erfolgt dabei mit dem Wasserstrom erst radial bis zum Zentralzylinder (siehe Kapitel 2). Hierbei gelangen die NP spätestens an der Endodermis (bei Orchideen bereits an der Exodermis), in den Symplasten, wobei mindestens eine Zellmembran überquert werden muss. Ab den Zentralzylinder erfolgt der Transport in den Fernleitungsbahnen, den Xylemelementen, bis in die Blätter (siehe Kapitel 6.1). Hier verlassen die NP die Fernleitungsbahnen über die offenen Enden und akkumulieren im Bereich der Blattränder (siehe Kapitel 6). Mit Kürbis wurde eine weitere Kulturpflanze in der Nahrungsmittelkette gefunden die HEDP-funktionalisierte UCNP aufnehmen und akkumulieren kann.

In den Primärblättern der Kürbiskeimlinge wurde neben den Wurzeln die höchste UCNP-Anreicherung beobachtet. Dies könnte dadurch zu erklären sein, dass aufgrund eines erhöhten Stoffwechsels bei der Ausbildung des Primärblattes viel Wasser in diesem Bereich benötigt wird. Da die UCNP mit dem Wasserstrom transportiert werden akkumulieren sie bevorzugt im Primärblatt.

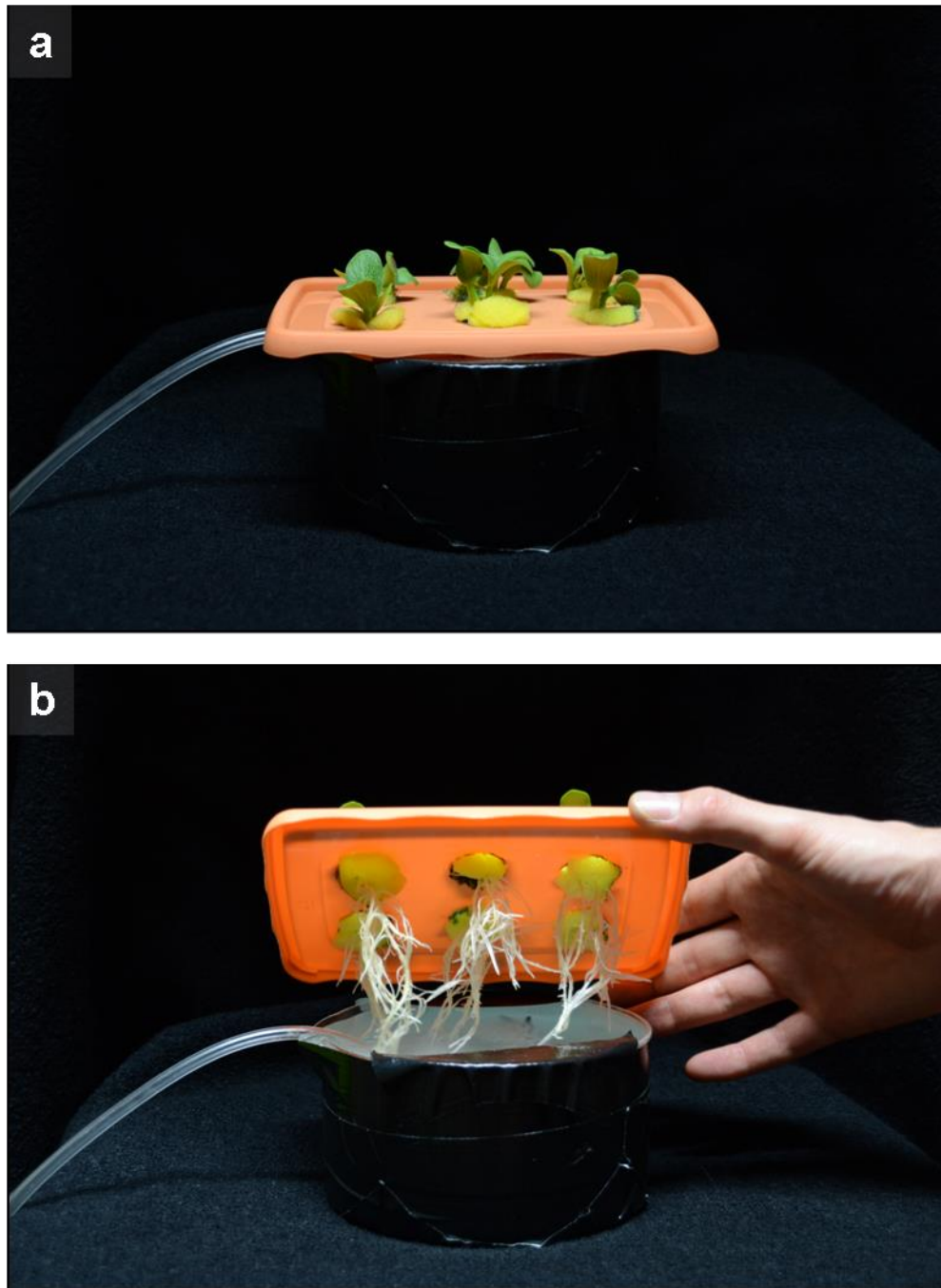
### 6.3 Experimentelles

Die Synthese der 15 nm großen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}/\text{NaGdF}_4$  NP erfolgte analog der Kern-Schale  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}/\text{NaYF}_4$ -NP (siehe Kapitel 3.5). Lediglich die Herstellung der Opferpartikel für die Schale wurde verändert. Es wurden 50 mmol (50 g) Gadoliniumoleat (wird analog der anderen Seltenerdenoleate hergestellt; siehe Kapitel 3.5) und 400 mmol (16,796 g) NaF in einen 1 l Dreihalskolben eingewogen und in einem Ölsäure/Oktadecen-Gemisch (500 ml) vermischt. Unter Vakuum wird die Lösung auf 100 °C aufgeheizt und für 60 min gehalten. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die Lösung auf 200 °C für 1 Stunde erhitzt. Anschließend wurde die Synthese abgekühlt, das überschüssige NaF bei 3260 g abzentrifugiert und wie bei den  $\text{NaYF}_4$ -Opferpartikeln (siehe Kapitel 3.5) aufgereinigt.

Die 30 \*60 nm großen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$  wurden nach den NP in Abbildung Anhang 5 f (Synthese siehe Kapitel 3.5) hergestellt. Dazu wurden wie in Kapitel 3.5 50 mmol (47,59 g) Seltenerdenoleat (Yttrium- (78%), Ytterbium- (20%), Erbiumoleat (2%)) und 50 mmol (15,2 g) Natriumoleat in 100 ml Ölsäure/Oktadecen-Gemisch (1:1) gelöst und unter Vakuum für 90 min auf 100 °C erhitzt. Unter Stickstoffgegenstrom wurden 200 mmol (7,41 g)  $\text{NH}_4\text{F}$  hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit Stickstoff gespült und unter Stickstoffatmosphäre auf 320 °C für 90 min erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog der Synthesen in Kapitel 3.5)

Die HEDP-Funktionalisierung der fertigen hexagonalen UCNP erfolgte analog der Methode aus Kapitel 5.1. Die HEDP-Funktionalisierung wurde so oft wiederholt bis genügend wasserlösliche UCNP für die Pflanzenversuche vorrätig waren.

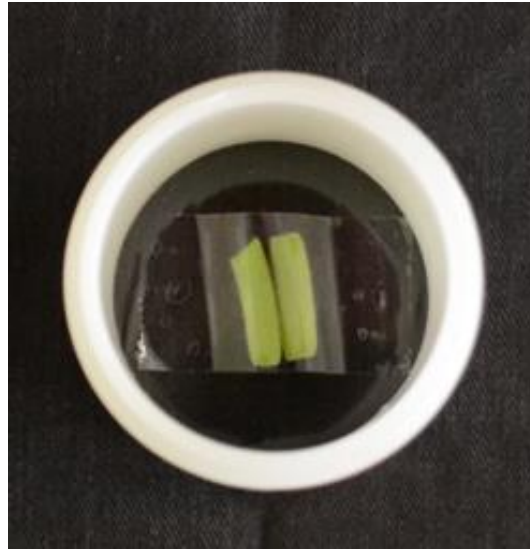
Für die Pflanzenversuche wurden 2 l Versuchslösung bestehend aus 0,1 wt% UCNP in einer 0,1 % Nährlösung (Hakaphos-Rot COMPO, Münster) mit Leitungswasser hergestellt. Der pH-Wert wurde auf 6,5 mit KOH eingestellt. Die Samen der Versuchspflanzen der Art *Cucurbita maxima* (Jaune Gros de Paris; Quedlinburger-Saatgut GmbH, Aschersleben) wurden in einer  $\text{H}_2\text{O}_2$  Lösung (10%) für 30 min unter Schütteln sterilisiert und anschließend im Dunkeln bei 30 °C auf feuchtem Filterpapier zum Keimen gebracht. Drei Tage alte Keimlinge wurden in 800 ml einer hydroponische 0,1 % Nährlösung (Hakaphos-Rot COMPO, Münster) überführt. Diese befand sich in einem lichtdichten Gefäß, mit Aquariumpumpe und Ausströmerstein, wobei die Pflanzen in einem Deckel so fixiert wurden, dass nur die Wurzeln in die Nährlösung gelangen (siehe Abbildung 6.12). Belichtet wurde im 18/6 h Rhythmus mit einer 400 W Natriumdampfkampe in einem Meter Abstand (4700 lux). Die Temperatur betrug ca. 25 °C bei 40 % relativer Luftfeuchte. Der pH-Wert der hydroponischen Lösung wurde täglich kontrolliert und bei Bedarf mit 10%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung auf 6,5 korrigiert. Nach drei Tagen wurde die Nährlösung durch die Versuchslösung (800 ml) ausgetauscht. Dies war der Startzeitpunkt der Versuche zur Aufnahme der UCNP in Pflanzen.



**Abbildung 6.12 Versuchsaufbau der Hydrokultur.**

Die Aufnahmekinetik und Translokation der UCNP wurde in drei Versuchsgruppen mit je 12 *C. maxima* Pflanzen durchgeführt. Die erste Versuchsgruppe für die Vorversuche (Kapitel 6.1) wurde mit Lösungen aus 15 nm großen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}/\text{NaGdF}_4$ -NP (Abbildung 6.1) behandelt. Die zweite und dritte Versuchsgruppe wurde mit Lösungen aus 15 nm großen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}/\text{NaGdF}_4$ -NP und 30 \* 60 nm großen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -NP Lösungen behandelt. Jeweils eine Pflanze pro Versuchsgruppe wurde bei bestimmten Zeitpunkten (0 h, 3 h, 6 h, 24 h, 72 h, 120 h) nach Start der Behandlung aus dem Versuchsaufbau entnommen, gründlich abgewaschen und das Frischgewicht bestimmt. Für die *in vivo* Analyse mit dem Diodenlaser wurde die gesamte Pflanze untersucht. Für die XRF-Analysen (Probenpräparation siehe Abbildung 6.13) wurden die Pflanzenobjekte in kleine Segmente geschnitten und das Frischgewicht dieser bestimmt (Keimwurzel, Wurzelhals, Hypokotyl, Keimblattbasis, Keimblattmitte, Keimblatttrand, Keimblattbasis, Primärblattbasis, Primärblattmitte, Primärblatt-

rand, Primärblattspitze). Eine Untersuchung am LSM, analog der Untersuchungen in Kapitel 2.1, wurde an der Versuchsgruppe 1 nach viertägiger UCNP Behandlung vorgenommen (siehe Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6).



**Abbildung 6.13** Probenpräparation der Pflanzenteile für die XRF Analyse im Folienbecher. Die geschnittenen Pflanzenteile wurden mit Tesafilm auf der Folie befestigt.

Für die *in vivo*-Lumineszenzanalyse wurde mit einem Diodenlaser mit Kollimator (CNI FC-W-980) bei 5 W Ausgangsleistung ein Pflanzenobjekt bei dunkler Umgebung beleuchtet. Dabei wurde der Ausgang des Laserstrahls über die Pflanze gefächert und mittels einer Spiegelreflexkamera (Nikon D1300; Nikon Corporation, Tokyo), vor der ein IR-Filter für das Blocken des Anregunglichtes (Typ T04; Laservision GmbH & Co. KG, Fürth) angebracht war, eine Langzeitaufnahme (30 s) aufgenommen.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit gliedert sich in einen chemischen und einen biologischen Teilbereich. Im chemischen Teilbereich wurde eine neue Synthesemethode für hexagonale  $\text{NaLnF}_4$  NP (Ln:  $\text{Yb}_{20\%}$  und  $\text{Er}_{2\%}$  oder  $\text{Yb}_{20\%}$  und  $\text{Tm}_{0,2\%}$ ) entwickelt, die auf 2 bis 4 nm kleinen kubischen  $\text{NaLnF}_4$ -NP, die als Opferpartikel agieren, basiert. Durch Variation der Zusammensetzung der Opferpartikel kann die Phase der Produktpartikel eingestellt werden. So ergeben Opferpartikel die mit Lantanoidüberschuss ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 0,56 : 1 : 3,56$ ) hergestellt wurden kubische Endpartikel und Opferpartikel die stöchiometrisch ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 1 : 1 : 4$ ) oder mit leichtem Natriumüberschuss ( $\text{Na} : \text{Ln} : \text{F} = 2,5 : 1 : 4$ ) hergestellt wurden hexagonale Endpartikel. Bei Verwendung eines Heißinjektionsverfahren können gezielt monodisperse  $\beta$ -UCNP mit definierten Größen zwischen 12 und 85 nm hergestellt werden. Mit Zunahme der UCNP-Größe stieg auch die Quantenausbeute, bezogen auf die Quantenausbeute des makrokristallinen Materials von 0,02 % bei 12 nm großen UCNP bis ca. 50 % bei 180 nm großen UCNP an. Bei Verwendung von undotierten  $\text{NaYF}_4$  als Schalenmaterial nimmt die Fluoreszenzintensität zu. So konnte die Fluoreszenzintensität von 14 nm großen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP mit einer 1 nm dicken Schale aus  $\text{NaYF}_4$  um das vierzigfache gesteigert werden und lag auf einer Höhe mit 40 nm großen Kernpartikeln. Mittels einer neuen Methode zum Ligandenaustausch wurden die Ölsäure stabilisierten  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP mit HEDP (1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure)) funktionalisiert und waren anschließend in Wasser dispergierbar.

Im biologischen Teilbereich dieser Arbeit wurde zuerst eine Aufnahme und Verteilung von polydispersen kubischen  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ -NP die mit HEDP funktionalisiert waren in verschiedene Pflanzenarten (Monocotyledonae: *Hordeum vulgare*, *Phalaenopsis spec.*, *Oncidium spec.*; Dicotyledonae: *Arabidopsis thaliana*, *Diplotaxis tenuifolia*, *Diplotaxis cretacea*, *Capsella bursa-pastoris*, *Lepidium sativum*), worunter auch mehrere Kulturpflanzen zur Nahrungsmittelproduktion sind, gezeigt. Bei allen Pflanzen konnte eine Aufnahme der UCNP in Pflanzenorganen (Spross und Blätter) oberhalb der Wurzel gezeigt werden. Die Aufnahme der Partikel über die Wurzeln, sowie die Aufnahmekinetik wurden im Detail an Luftwurzeln von Orchideen der Gattung *Phalaenopsis* untersucht. Bei den Untersuchungen erfolgte die Aufnahme der UCNP binnen Minuten über lebende Durchlasszellen in der Exodermis, von dort gelangen die Partikel in das Parenchym und weiter über die Endodermis bis in der Zentralzylinder der Wurzel. Hierbei überqueren die UCNP mindestens eine Zellmembran, wobei ein Transport über Endo- und Exozytose wahrscheinlich ist, da UCNP-ähnliche Strukturen in Vesikeln im Cytoplasma von Parenchymzellen gefunden wurden. Bei Phytotoxizitätstests

(Keimlingstests) der UCNP an *L. sativum* Keimlingen wurde eine signifikant erhöhte Wachstumsrate gemessen. Keimlinge von *Hordeum vulgare* wiesen bei der höchsten getesteten UCNP-Konzentration ( $1,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) einen negativer Einfluss in Bezug auf deren Wachstum auf. Ein Transport der Partikel über Xylemelemente des Leitgewebes wurde mit  $\beta$ -UCNP in Kürbiskeimlingen nachgewiesen. Ebenfalls an Kürbiskeimlingen erfolgten Untersuchungen zur größenabhängigen Aufnahme von UCNP (30 \* 60 nm und 15 nm). Die Anzahl der aufgenommenen Partikel war bei beiden Größen nach 120 h ähnlich, nur im Wurzelhals ergaben sich Unterschiede bezüglich der aufgenommenen Partikelzahl. Allerdings wurden die 15 nm großen UCNP schneller aufgenommen und transportiert als die größeren UCNP (30 \* 60 nm).

Die UCNP eigneten sich bei den in dieser Arbeit durchgeführten Pflanzenversuchen als sehr gute Multifunktionsmarker. Neben der Fluoreszenzanalyse von Pflanzenschnitten am LSM oder TEM waren vor allem die *in vivo* Lumineszenz Analysen (Lokalisierung der UCNP durch Anregung mit dem Diodenlaser oder Titan Saphir Laser) und die XRF Analysen (Konzentrationsbestimmung) für den Nachweis der UCNP in tieferen Gewebeschichten ein großer Vorteil im Vergleich zu anderen Lumineszenzmarkern.

Die Idee Nanopartikel herzustellen indem kleine (Opfer)partikel desselben Materials aber anderer Kristallphase als Edukte zur Synthese eingesetzt werden, bietet, wie in dieser Arbeit gezeigt, mehrere Vorteile. Eine Anwendung dieser Synthesemethode auf andere Nanopartikelsysteme (z.B.: CdSe, ZnO) wäre daher sehr interessant.

Die UCNP zeigten in dieser Arbeit ihr Potential als Multifunktionsmarker für Analysen zur größenabhängigen Aufnahme und Translokation von NP in Pflanzen. In weiteren Untersuchungen könnten andere Partikelgrößen, so wie der Einfluss von Konzentrationen und Partikeloberflächen auf Pflanzen getestet werden. Vor allem die Interaktion der Partikeloberfläche mit den unterschiedlichen Pflanzenorganen ist wenig bekannt. Interessante Ansätze sind hierbei die UCNP mit verschiedenen geladenen Molekülen zu funktionalisieren um den Einfluss der Oberflächenladung auf die Aufnahme und Translokation zu erforschen oder UCNP mit  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  zu umhüllen, um so die Interaktion der weltweit weitverbreitetsten NP mit Pflanzen zu untersuchen.

## Anhang A: Abbildungen und Tabellen

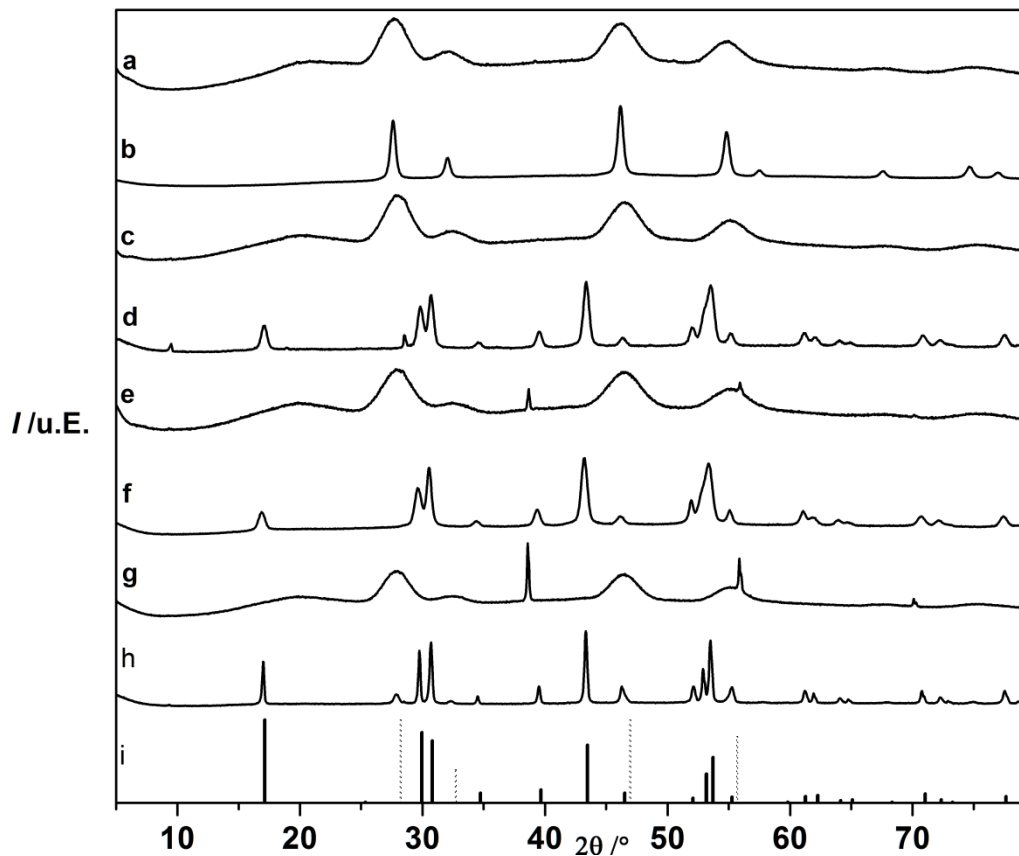


Abbildung Anhang 1: Röntgendiffraktogramme von a) mit Natriumunterschuss (Na :SE = 0,5 : 1) hergestellte  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}_{(20\%)}$ , $\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel bei 240°C und b) dem daraus entstandenen Produkt bei 320°C. c) Natriumstöchiometrisch (Na :SE = 1 : 1) hergestellte  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}_{(20%)}$ , $\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel bei 240°C und d) dem daraus entstandenen Produkt bei 320°C e) mit Natriumüberschuss (Na :SE = 2,5 : 1) hergestellte  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}_{(20%)}$ , $\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel bei 240°C und f) das daraus hergestellten Produkt bei 320°C. g) mit einem starken Natriumüberschuss (Na :SE = 10 : 1) hergestellte  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}_{(20%)}$ , $\text{Er}_{(2\%)}$ -Opferpartikel bei 240°C und h) das daraus hergestellten Produkt bei 320°C. i) Referenz  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb,Er}$  (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb,Er}$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192).

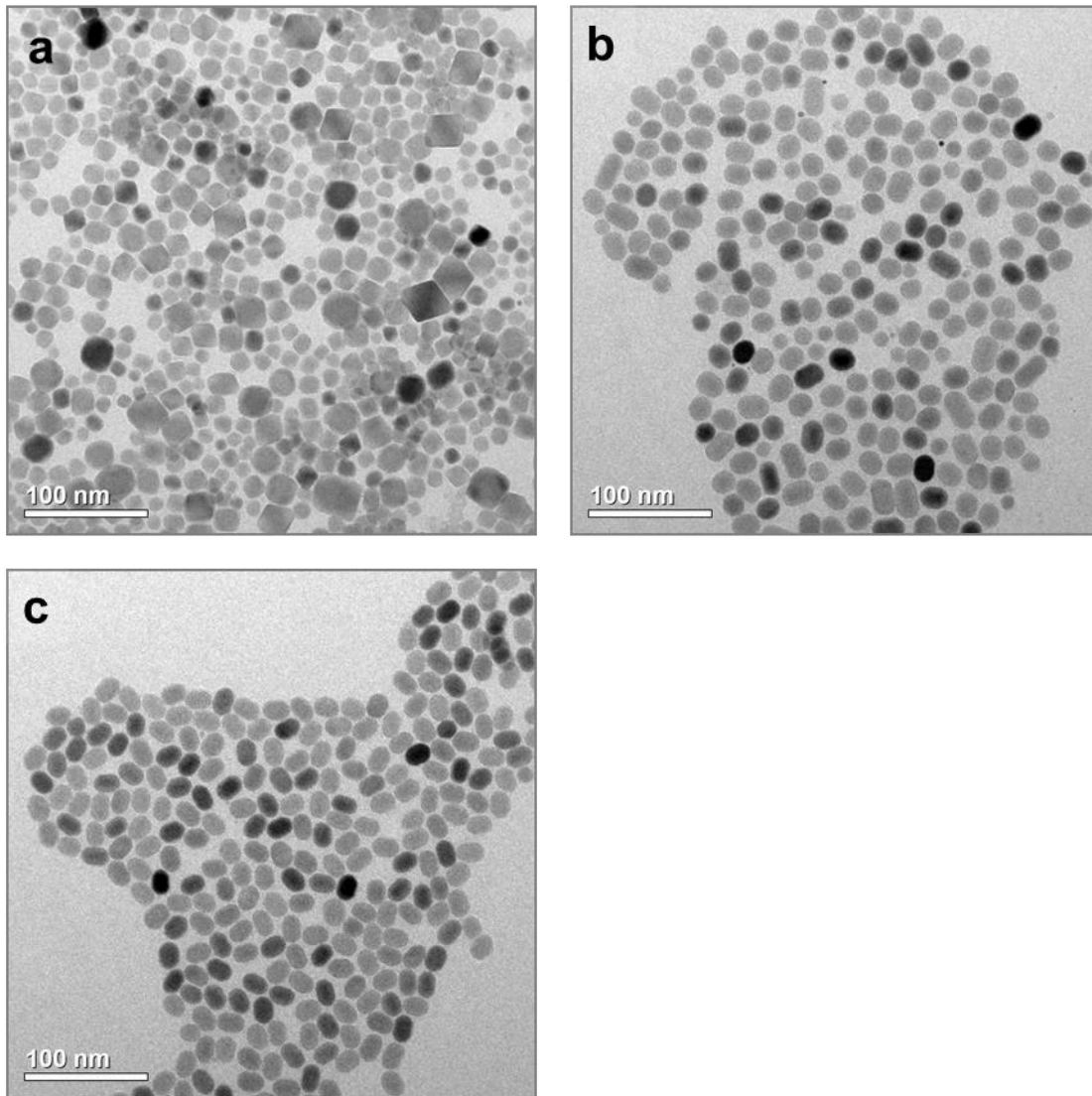


Abbildung Anhang 2: TEM Bilder von hexagonalen  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{(20\%)},\text{Er}_{(2\%)}$ -NP die hergestellt wurden mit Opferpartikeln die a) mit Natriumunterschuss ( $\text{Na}:\text{SE} = 0,5 : 1$ ), b) mit Natriumstöchiometrisch ( $\text{Na}:\text{SE} = 1 : 1$ ) und c) Natriumüberschuss ( $\text{Na}:\text{SE} = 2,5 : 1$ ) hergestellt werden.

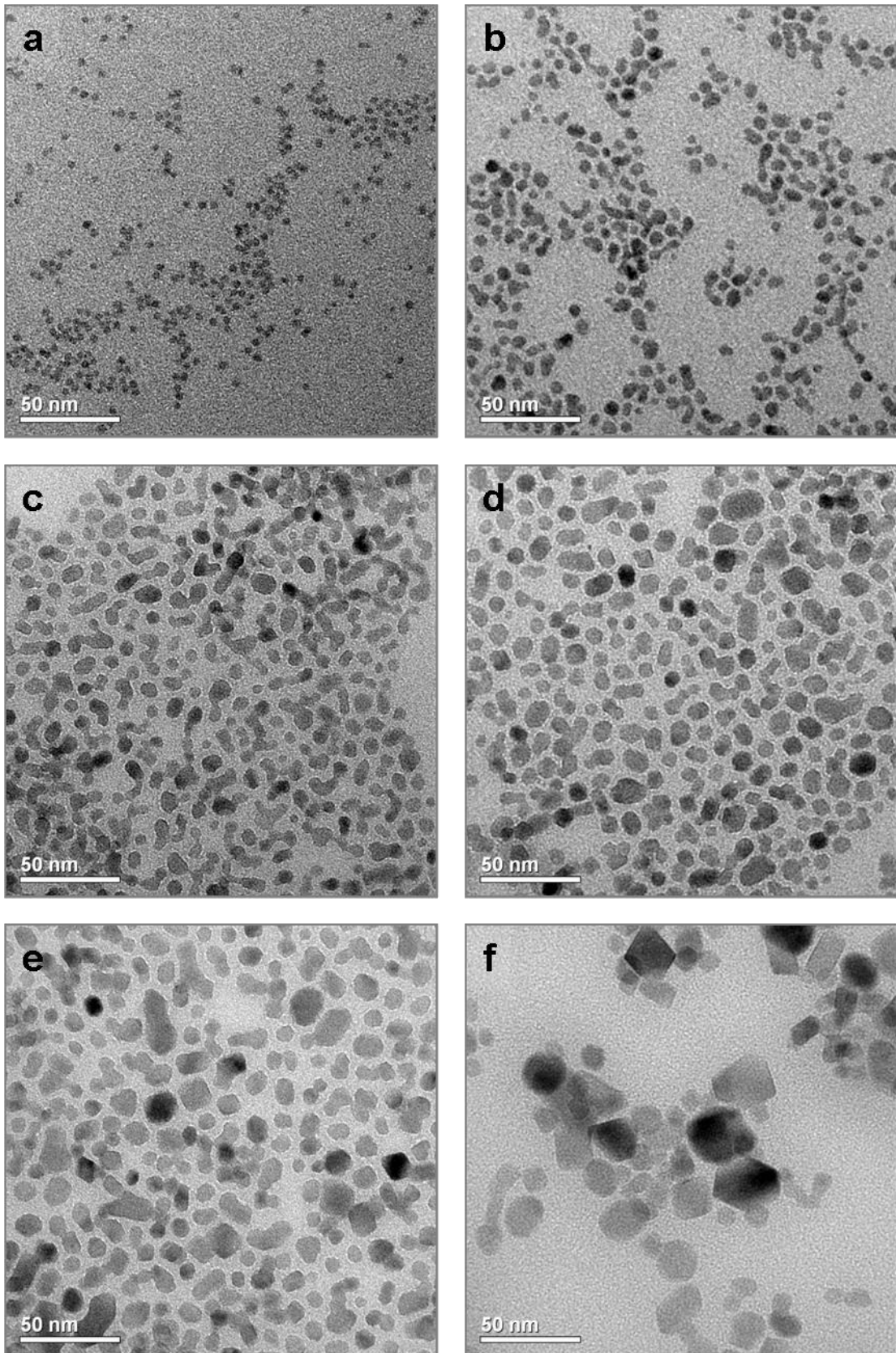


Abbildung Anhang 3: TEM Bilder der Temperaturreihe von a) SE überschüssig hergestellten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%}, \text{Er}_{2\%}$ -Opferpartikeln und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei einer 90 minütigen Erhitzung auf b) 240 °C, c) 260 °C, d) 280 °C, e) 295 °C, f) 320 °C.

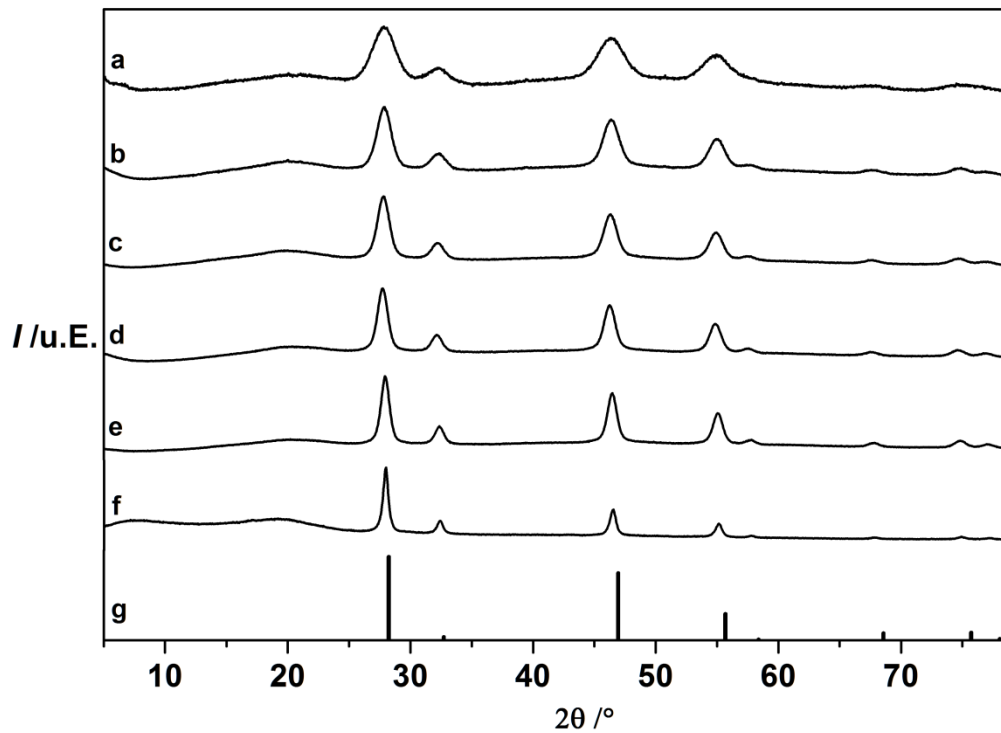


Abbildung Anhang 4: Röntgendiffraktogramme von a) SE überschüssig hergestellten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei einer 90 minütigen Erhitzung auf b) 240 °C, c) 260 °C, d) 280 °C, e) 295 °C, f) 320 °C. g) Referenz  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  (PDF-Nr. 01-077-2042).

Tabelle Anhang 1: Die eingesetzte Stöchiometrie der Edukte und die Ergebnisse der XRF Messung der SE überschüssig hergestellten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -Opferpartikeln und das Produkt nach Aufheizen der Opferpartikel auf 295°C.

	Na	SE (Y;Yb;Er)	F
eingesetzt	0,56	1,00 (0,78;0,20;0,02)	3,56
$\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ Opferpartikel	0,42	1,00 (0,78;0,20;0,02)	2,60
$\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ Endprodukt	0,52	1,00 (0,79;0,19;0,02)	2,77

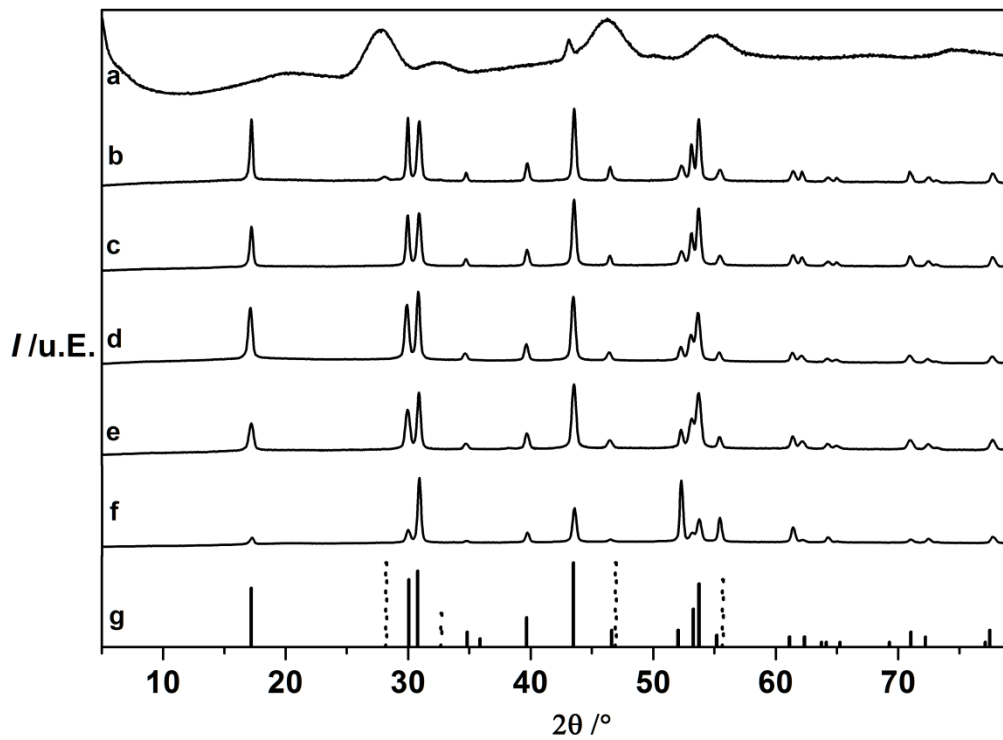


Abbildung Anhang 5: Röntgendiffraktogramme von a) stöchiometrisch hergestellten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{20\%},\text{Er}_{2\%}$ -Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei  $320^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von b)  $0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , c)  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , d)  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , e)  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , f)  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  für 90 min. g) Referenz  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192)

Tabelle Anhang 2: Berechnete Größe der NPs aus Abbildung Anhang 5 mittels der Debye-Scherrer-Formel

	a-Achse 1,0,0 (nm)	c-Achse 0,0,2 (nm)
<b>a (Opferpartikel)</b>	4	-
<b>b (<math>0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}</math>)</b>	46	20
<b>c (<math>0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}</math>)</b>	28	31
<b>d (<math>0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}</math>)</b>	29	46
<b>e (<math>0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}</math>)</b>	25	58
<b>f (<math>0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}</math>)</b>	30	63

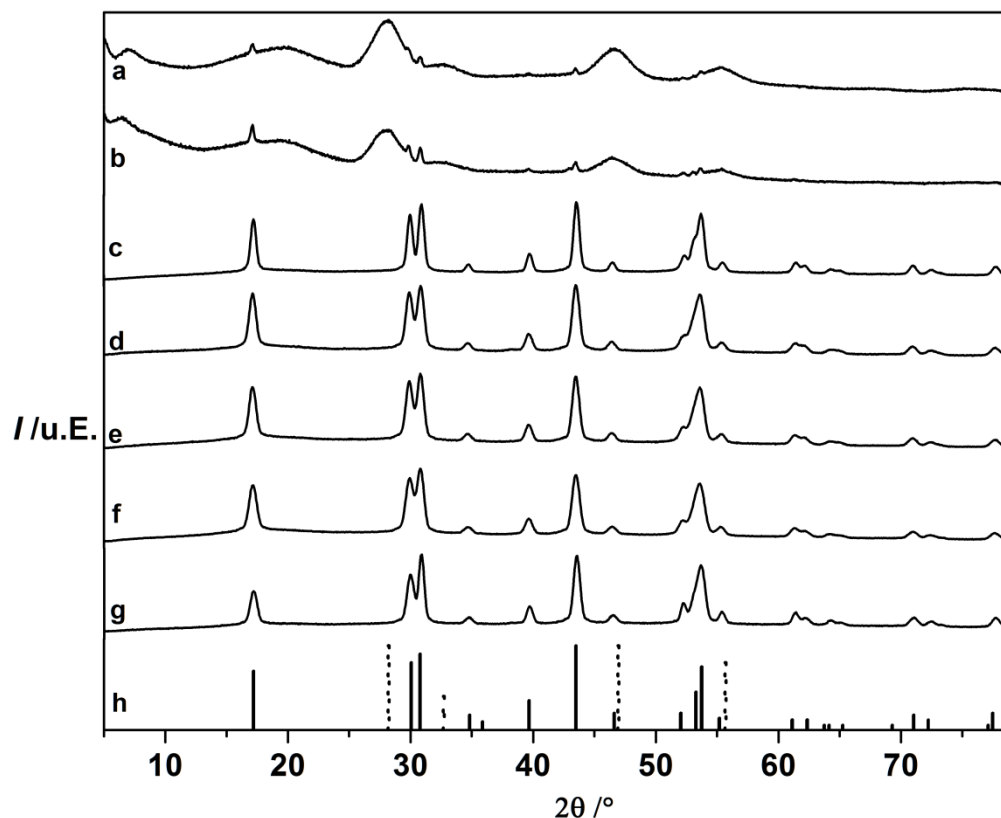


Abbildung Anhang 6: Röntgendiffraktogramme von a), b) Natrium überschüssig hergestellten  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}_{20\%}$ , $\text{Er}_{2\%}$ -Opferpartikel und die daraus hergestellten Produkte in OA/ODE bei  $320^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von c)  $0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , d)  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , e)  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , f)  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , g)  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  für 90 min. h) Referenz  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$  (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192)

Tabelle Anhang 3: Die verwendeten Opferpartikel (a und b) und daraus herausgestellten  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}_{20\%}$ , $\text{Er}_{2\%}$ -NP bei unterschiedlichen Opferpartikelkonzentrationen mit Ausbeute und Größe.

	a-Achse 1,0,0 (nm)	c-Achse 0,0,2 (nm)	Ausbeute (%)
a (Opferpartikel)	4	-	94
b (Opferpartikel)	4	-	88
c ( $0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	20	23	55
d ( $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	15	X	33
d ( $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	16	16	56
e ( $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	13	17	70
f ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	15	20	78



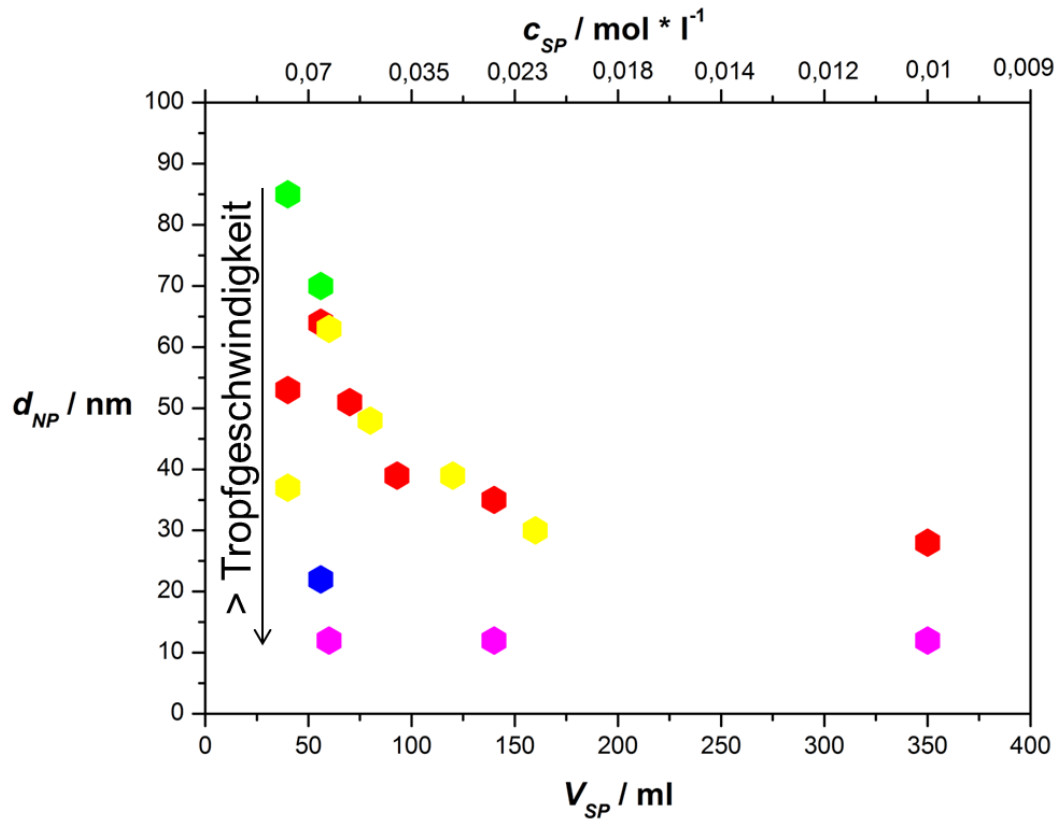





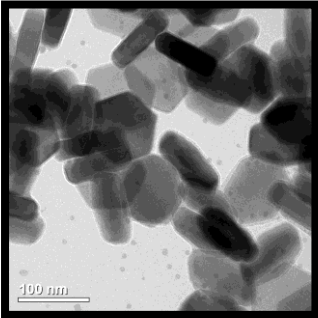
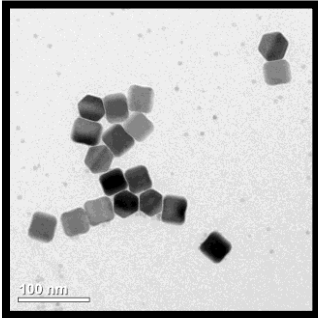
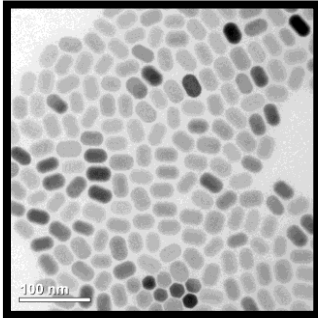
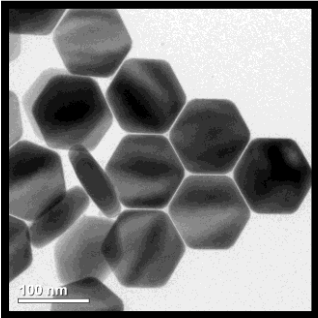
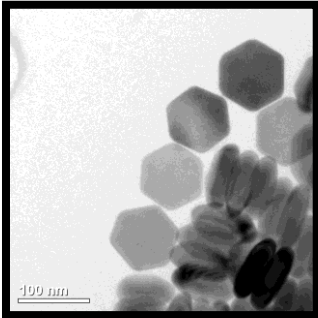
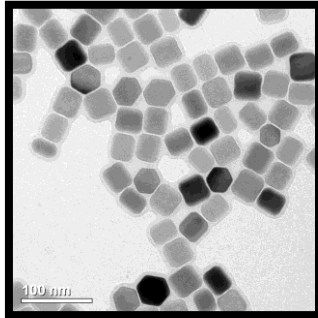
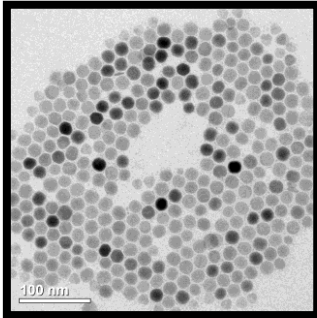
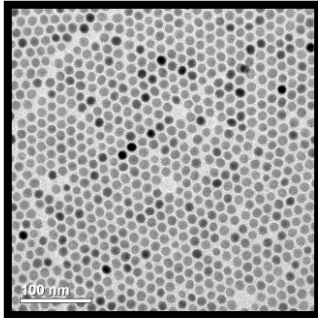
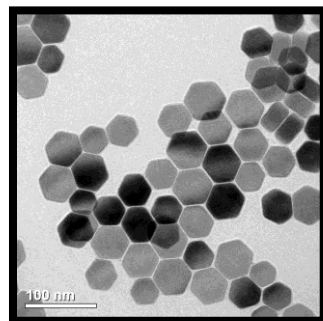


Abbildung Anhang 7: Übersicht der Syntheserieihe mit niedrig siedenden Lösungsmittel (beziehungsweise bei sehr schneller Injektion von  $2333 \mu\text{l s}^{-1}$  mit ÖLS/Squalan) bei verschiedenen Zugabegeschwindigkeiten von   $2,3 \mu\text{l s}^{-1}$ ;   $4,7 \mu\text{l s}^{-1}$ ;   $8,0 \mu\text{l s}^{-1}$ ;   $12,3 \mu\text{l s}^{-1}$  und   $2333 \mu\text{l s}^{-1}$ .

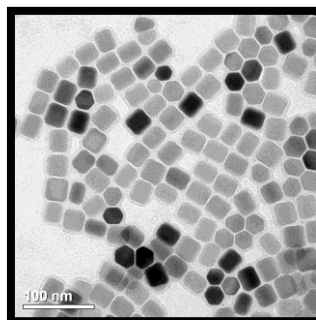
**Tabelle Anhang 4: TEM Bilder Übersicht der Syntheserieihe mit niedrig siedenden Lösungsmittel (beziehungsweise bei sehr schneller Injektion von  $2333 \mu\text{l s}^{-1}$  mit ÖLS/Squalan) bei verschiedenen Zugabegeschwindigkeiten (siehe Abbildung Anhang 7).**

V	2,3	4,7	8,0	12,3	2333
ml	$\mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$	$\mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$	$\mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$	$\mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$	$\mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$
40					
56					

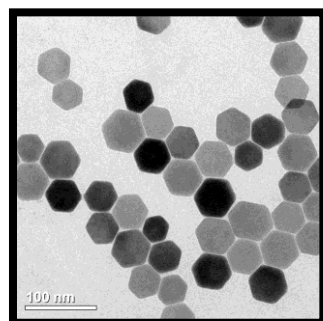
70



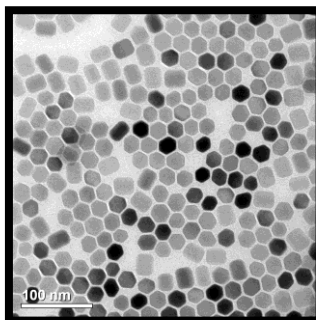
80



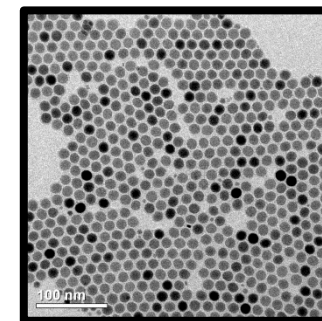
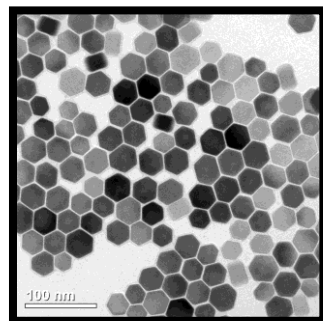
93



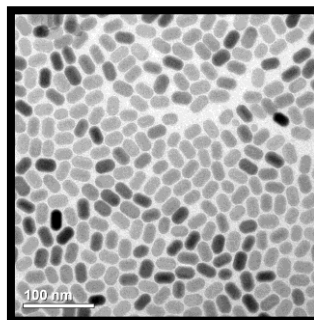
120



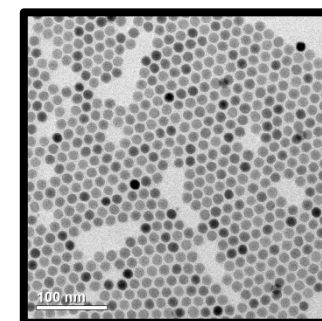
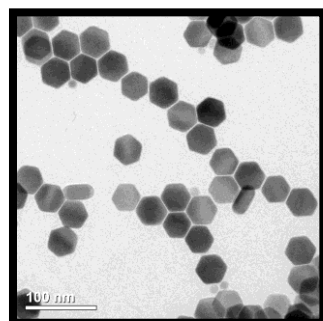
140



160



350



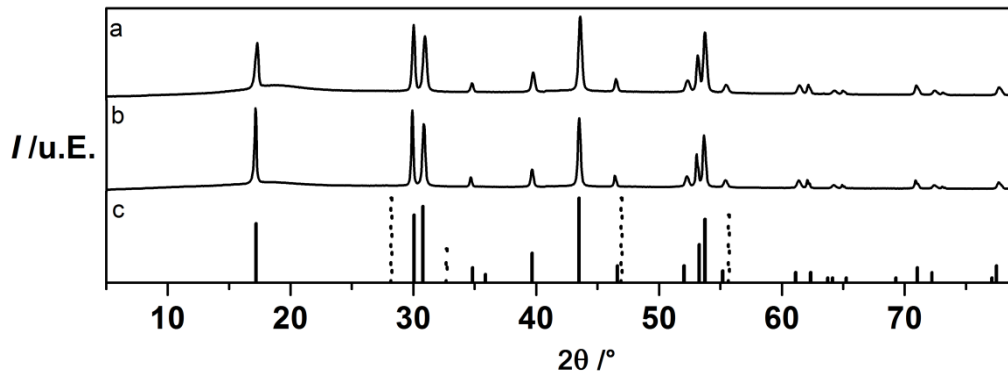


Abbildung Anhang 8: Röntgendiffraktogramme der Syntheseriehe mit a) 40 ml und b) 60 ml niedrig siedendes Lösungsmittel bei einer Zugabegeschwindigkeit der Opferpartikel von  $2,3 \mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  (siehe Abbildung Anhang 7). g) Referenz von  $\alpha\text{-NaYF}_4$  (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta\text{-NaYF}_4$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192).

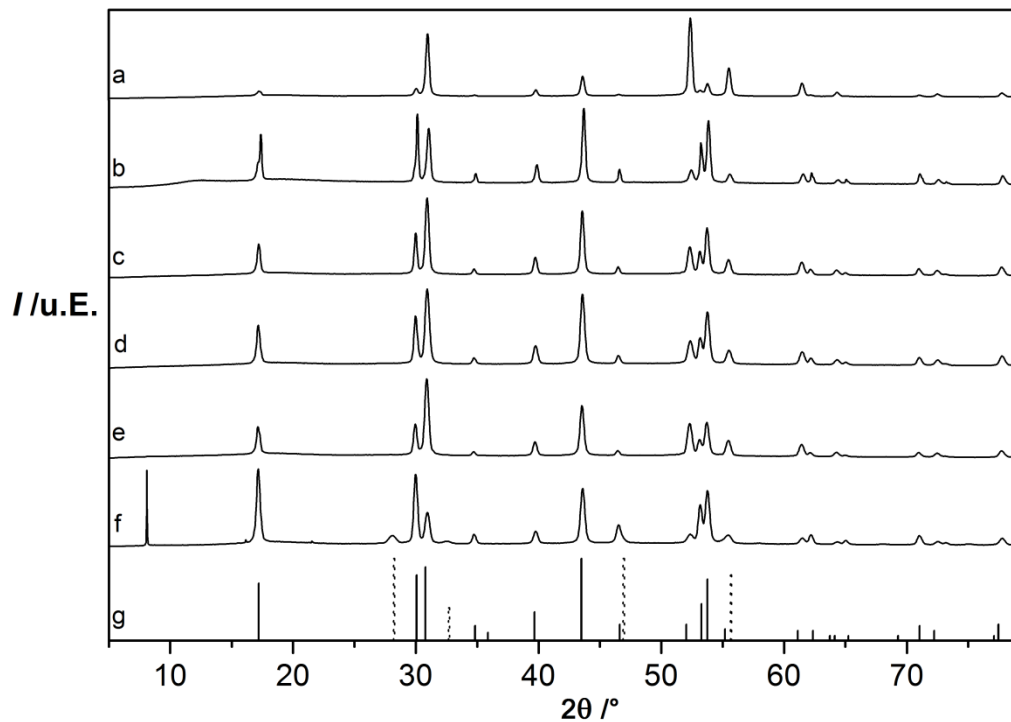


Abbildung Anhang 9: Röntgendiffraktogramme der Syntheseriehe mit a) 40 ml, b) 60 ml, c) 70 ml, d) 93 ml, e) 140 ml und f) 350 ml niedrig siedendes Lösungsmittel bei einer Zugabegeschwindigkeit der Opferpartikel von  $4,7 \mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  (siehe Abbildung Anhang 7). g) Referenz von  $\alpha\text{-NaYF}_4$  (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta\text{-NaYF}_4$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192).

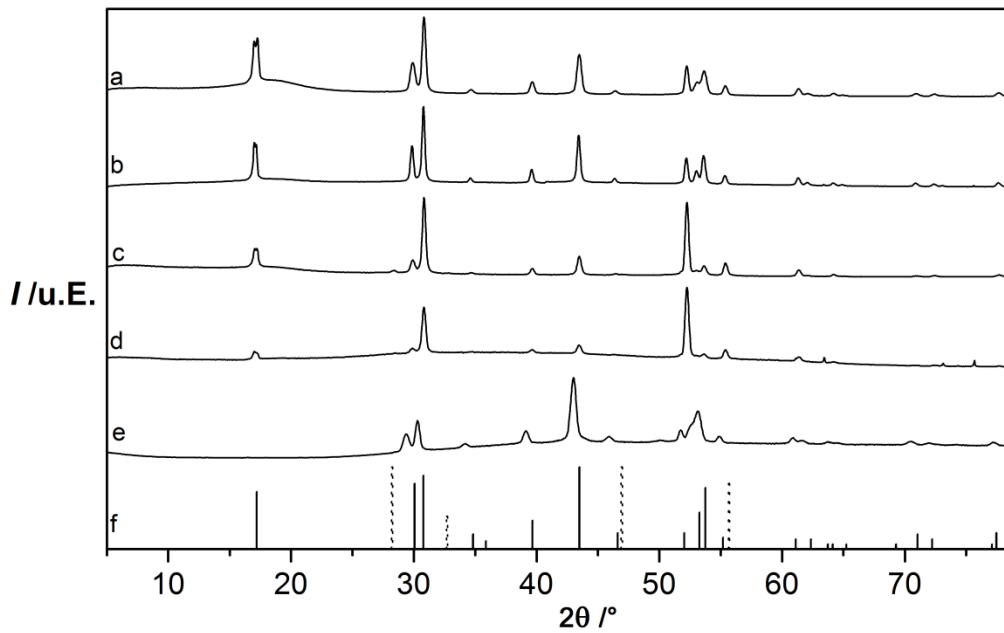


Abbildung Anhang 10: Röntgendiffraktogramme der Syntheserieihe mit a) 40 ml, b) 60 ml, c) 80 ml, d) 120 ml und e) 160 ml niedrig siedendes Lösungsmittel bei einer Zugabegeschwindigkeit der Opferpartikel von  $8,0 \mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  (siehe Abbildung Anhang 7). g) Referenz von  $\alpha\text{-NaYF}_4$  (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta\text{-NaYF}_4$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192).

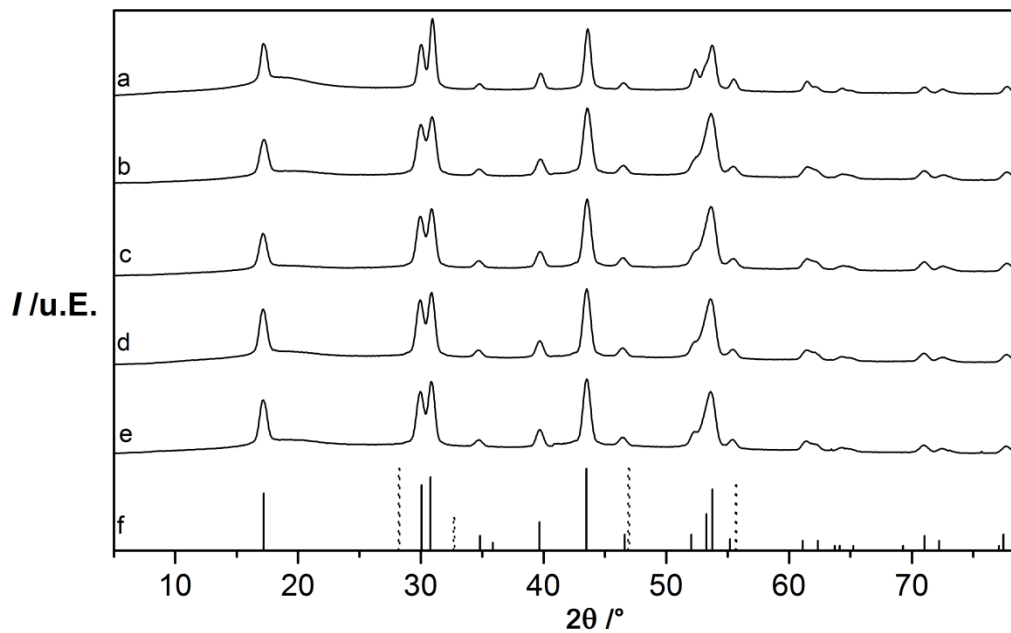


Abbildung Anhang 11: Röntgendiffraktogramme der Syntheserieihe mit a) 60 ml niedrig siedendes Lösungsmittel und einer Zugabegeschwindigkeit von  $12,3 \mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ . b) 60 ml, c) 140 und d) 350 ml ÖLS/Squalan bei sehr schneller Injektion von  $2333 \mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ . e) ist hergestellt wie b) mit einer anschließenden langsamen Zugabe von undotierten  $\text{NaYF}_4$  in niedrig siedendes Lösungsmittel bei einer Zugabegeschwindigkeit der Opferpartikel von  $4,7 \mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  (siehe Abbildung Anhang 7). (gestrichelte Linie: PDF-Nr. 01-077-2042) und  $\beta\text{-NaYF}_4$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192).

Anhang A: Abbildungen und Tabellen

**Tabelle Anhang 5: Übersicht der durchgeführten Synthesen in dieser Arbeit. (A: Aufheizmethode, HI: Heizinjektion, Abb.: Abbildung, OP: 2 nm kubische NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>Er<sub>2%</sub>-Opferpartikel)**

Abbildungsnummer	Proben Nr.	Methode	Reaktionsmedium					Zugabemedium			Reaktionsmedium nach der Zugabe		Größe (a/c) nm
			Edukte mmol	OP mmol	V mL	T °C	t min	OP mmol	LöMi mL	v μL * s <sup>-1</sup>	T °C	t min	
Abbildung 2.1, Abbildung 2.2	JN_14	A	Siehe Kapitel 2.5.1										
Abbildung 3.10 a	KR_205_1	HI	0,5 mmol 16 nm β-NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>20%</sub> Er <sub>2%</sub> z.B.: JN_90_320		ÖLS/ODE 25	320	1	3,5	ÖLS/ODE 35	7	320	30	β-34*34
Abbildung 3.10 b	KR_211	HI	0,5 mmol KR_205_1		ÖLS/ODE 25	320	1	3,5	ÖLS/ODE 35	7	320	30	β-30*80
Abbildung 3.11 a	KR_214	HI	0,5 mmol 16 nm β-NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>20%</sub> Er <sub>2%</sub>		ÖLS/ODE 25	320	1	3,5	ÖLS/ODE 35	7000	320	90	β-25*56
Abbildung 3.11 b	KR_215	A	0,5 mmol 16 nm β-NaYF <sub>4</sub> :Yb <sub>20%</sub> Er <sub>2%</sub>	3.5	ÖLS/ODE 60	320	90						β-25*57
Abbildung 3.13 a, Abbildung 3.16, Abbildung 3.17, Abbildung 3.19, Abbildung 4.3, Abbildung 4.4, Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. Abbildung Anhang 8	KR_257	HI			ÖLS/SQA 40	320	1	3,5	DEKAN 14	2,3	15	320	β-110*41
Abbildung 3.13 b, Abbildung 3.16, Abbildung 3.17, Abbil-	KR_264	HI			ÖLS/SQA 56	320	1	3,5	DEKAN 14	2,3	15	320	β-95*33

Anhang A: Abbildungen und Tabellen

dung 3.19, Abbildung 4.3, Abbildung 4.4, Abbildung Anhang 8												
Abbildung 3.13 c, Abbildung 3.16Abbildung 3.17Abbildung 3.19, Abbildung 4.3Abbildung 4.4, Anhang 4, Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 9	KR_259	HI	ÖLS/SQA 70	320	1	3,5	DEKAN 14	4,7	15	320	β-57*33	
Abbildung 3.13 d, Abbildung 3.16, Abbildung 3.17Abbildung 3.19, Abbildung 4.3, Abbildung 4.4, Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden wer- den.Abbildung Anhang 8, Abbildung Anhang 9	KR_261	HI	ÖLS/SQA 93	320	1	3,5	DEKAN 14	4,7	15	320	β-34*41	
Abbildung 3.13 e, Abbildung 3.16Abbildung 3.17Abbildung 3.19, Abbildung 4.3Abbildung 4.4, Abbildung Anhang 8, Abbildung Anhang 9	KR_262	HI	ÖLS/SQA 140	320	1	3,5	DEKAN 14	4,7	15	320	β-35*28	
Abbildung 3.13 f, Abbildung 3.16Abbildung 3.17Abbildung 3.19, Abbildung 4.3Abbildung 4.4, Abbildung Anhang 8, Abbildung Anhang 9	KR_260	HI	ÖLS/SQA 350	320	1	3,5	DEKAN 14	4,7	15	320	α-18 β-31*20	
Abbildung 3.14 a, Abbildung 3.15, Abbildung 3.16Abbildung 3.17Abbildung 3.19, Abbildung 4.3Abbildung 4.4, Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 11,	KR_265	HI	ÖLS/SQA 60	320	1	3,5	ÖLS/SQA 14	2333	15	320	β-12*12	



Anhang A: Abbildungen und Tabellen

Abbildung 3.14 b, Abbildung 3.15, Abbildung 4.4, Abbildung 4.5, Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 11	KR_266	HI		ÖLS/SQA 60	320	1	3,5 NaYF <sub>4</sub>	ÖLS/SQA 14 Dekan 14	2333 4,7	15	320	β-12*12
Abbildung 3.2 a, Tabelle 2	KR_196	A	5 NaOleat 2 SEOleat 8 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 400	240	90						α-2 bis 4
Abbildung 3.2 b, Tabelle 2	KR_195	A	5 NaOleat 2 SEOleat 8 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 200	240	90						α-2 bis 4
Abbildung 3.2 c, Tabelle 2	KR_194	A	5 NaOleat 2 SEOleat 8 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 40	240	90						α-2 bis 4
Abbildung 3.2 d, Tabelle 2	KR_193	A	10 NaOleat 4 SEOleat 16 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 40	240	90						α-2 bis 4
Abbildung 3.2 e, Abbildung 3.3, Abbildung 3.4, Tabelle 2, Abbildung Anhang 6	OP, KR_197, KR_182, KR_183, JN_82, 90, 91 a,...	A	50 NaOleat 20 SEOleat 100 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 400	240	90						α-2 bis 4
Abbildung 3.5 b, Abbildung 3.6 b	JN_90_240	A		ÖLS/ODE 40	240	90	2					α-4
Abbildung 3.5 c, Abbildung 3.6 c	JN_90_260	A		ÖLS/ODE 40	260	90	2					α-4

Anhang A: Abbildungen und Tabellen

Abbildung 3.5 d, Abbildung 3.6 d	JN_90_280	A		2	ÖLS/ODE 40	280	90								$\alpha$ -7
Abbildung 3.5 e, Abbildung 3.6 e	JN_90_295	A		2	ÖLS/ODE 40	295	90								$\beta$ -14*14
Abbildung 3.5 f, Abbildung 3.6 f	JN_90_320	A		2	ÖLS/ODE 40	320	90								$\beta$ -14*16
Abbildung 3.7	KR_222				ÖLS/ODE 300	330	1	10	ÖLS/ODE 50	7000	320	90			$\beta$ -12*12
Abbildung 3.9	KR_212	HI			ÖLS/ODE 25	320	1	3,5	ÖLS/ODE 35	7	320	30			$\beta$ -53*67
Abbildung 3.16, Abbildung 3.17, Abbildung 3.19, Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 11	KR_270	HI			ÖLS/SQA 140	320	1	3,5	ÖLS/SQA 14	2333	15	320			$\beta$ -12*12
Abbildung 3.16, Abbildung 3.17, Abbildung 3.19, Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 11	KR_269	HI			ÖLS/SQA 350	320	1	3,5	ÖLS/SQA 14	2333	15	320			$\beta$ -12*12
Abbildung 4.3, Abbildung Anhang 12, Abbildung Anhang 13	JN_120	A	3 NaOleat 3 SEOleat 12 Tetrabutylammoniumfluorid		ÖLS/ODE 60	320	90								$\beta$ -50*>100
Abbildung 4.3, Abbildung Anhang 12, Abbildung Anhang 13	JN_129	A	3 NaOleat 3 SEOleat 12 NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>		ÖLS/ODE 60	320	90								$\beta$ ->>100

Anhang A: Abbildungen und Tabellen

Abbildung 4.5, Abbildung 4.6, Abbildung 4.7	JN_109	HI		ÖLS/SQA 25	330	1	7 NaYF <sub>4</sub> :Yb 20%Tm <sub>0,2%</sub>	Hexan 5	2333	15	320	β-14*15	
			3 MnOleat				3,5 NaYF <sub>4</sub>	Dekan 14	4,7				
Abbildung 4.5, Abbildung 4.8	JN_139	A	0,6 YbOleat	ÖLS/ODE	295	90						α-6	
			0,06 ErOleat	60									
			9 NaF										
Abbildung 5.3	JN_80	A	25 NaOleat	ÖLS/ODE	320	90						β-14*16	
			10 SEOleat	200									
			40 NH <sub>4</sub> F										
			50 GdOleat	ÖLS/ODE	200	60							
			400 NaF	500									
				ÖLS/ODE	330	1	10 NaYF <sub>4</sub> :Yb 20%Yb <sub>2%</sub>	ÖLS/ODE	2333	60	320		
<b>Abbildung 6.1, Abbildung 6.8</b>	SB_05, SB_20			300				50					
				5	ÖLS/ODE	330	1	2,5 NaGdF <sub>4</sub>	ÖLS/ODE	4,7	5	320	β-15
				100				90					
			50 NaOleat										
Abbildung 6.8	SB_10	A	50 SEOleat	ÖLS/ODE	320	90						β-30*60	
			200 NH <sub>4</sub> F	100									
			12 NaOleat										
Abbildung Anhang 1 a, Abbil- dung Anhang 2 a	JN_91_a	A	5 SEOleat	ÖLS/ODE	240	90						α-2 bis 4	
			20 NH <sub>4</sub> F	100									

Anhang A: Abbildungen und Tabellen

Abbildung Anhang 1 b, Abbildung Anhang 2 b	JN_91_b	A	5 NaOleat 5 SEOleat 20 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 100	240	90		α-2 bis 4
Abbildung Anhang 1 c, Abbildung Anhang 2 c	JN_91_c	A	2,5 NaOleat 5 SEOleat 20 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 100	240	90		α-2 bis 4
Abbildung Anhang 1 c, Abbildung Anhang 2 c	JN_91_d	A	50 NaOleat 5 SEOleat 20 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 100	240	90		α-2 bis 4
Abbildung Anhang 1, Abbildung Anhang 2	JN_91_320_a	A		2 JN_91_a ÖLS/ODE 40	320	90		β-16*22
Abbildung Anhang 1, Abbildung Anhang 2	JN_91_320_b	A		2 JN_91_b ÖLS/ODE 40	320	90		β-18*18
Abbildung Anhang 1, Abbildung Anhang 2	JN_91_320_c	A		2 JN_91_c ÖLS/ODE 40	320	90		α-20
Abbildung Anhang 1, Abbildung Anhang 2	JN_91_320_d	A		2 JN_91_d ÖLS/ODE 40	320	90		β-80*50
Abbildung Anhang 3 a, Abbildung Anhang 4 a	JN_94	A	11,1 NaOleat 20 SEOleat 71 NH <sub>4</sub> F	ÖLS/ODE 400	240	90		α-2 bis 4
Abbildung Anhang 3 b, Abbildung Anhang 4 b	JN_94_240	A		2 ÖLS/ODE 40	240	90		α-8

Anhang A: Abbildungen und Tabellen

Abbildung Anhang 3 c, Abbildung Anhang 4 c	JN_94_260	A	2	ÖLS/ODE 40	260	90		$\alpha$ -9
Abbildung Anhang 3 d, Abbildung Anhang 4 d	JN_94_280	A	2	ÖLS/ODE 40	280	90		$\alpha$ -11
Abbildung Anhang 3 e, Abbildung Anhang 4 e	JN_94_295	A	2	ÖLS/ODE 40	295	90		$\alpha$ -13
Abbildung Anhang 3 f, Abbildung Anhang 4 f	JN_94_320	A	2	ÖLS/ODE 40	320	90		$\alpha$ -20
Abbildung Anhang 5 a	KR_158	A		20 NaOleat 20 SEOleat 80 NH <sub>4</sub> F ÖLS/ODE 400	240	90		$\alpha$ -2 bis 4
Abbildung Anhang 5 c	KR_159	A	2	ÖLS/ODE 160	320	90		$\beta$ -38*31
Abbildung Anhang 5 d	KR_161	A	2	ÖLS/ODE 40	320	90		$\beta$ -29*46
Abbildung Anhang 5 e	KR_160	A	4	ÖLS/ODE 40	320	90		$\beta$ -25*58
Abbildung Anhang 5 f	KR_156	A	14	ÖLS/ODE 28	320	90		$\beta$ -30*63
Abbildung Anhang 5b	KR_157	A	2	ÖLS/ODE 360	320	90		$\beta$ -46*20
Abbildung Anhang 6	KR_187	A	2	ÖLS/ODE 400	320	90		$\beta$ -20*23

Anhang A: Abbildungen und Tabellen

Abbildung Anhang 6	KR_185	A	4	ÖLS/ODE 400	320	90													$\beta$ -17*18
Abbildung Anhang 6	KR_184	A	2	ÖLS/ODE 40	320	90													$\beta$ -17*17
Abbildung Anhang 6	KR_188	A	10	ÖLS/ODE 40	320	90													$\beta$ -13*17
Abbildung Anhang 6	KR_186	A	16	ÖLS/ODE 32	320	90													$\beta$ -15*20
Abbildung Anhang 10	JN_144	HI		ÖLS/SQA 60	320	1	3,5	DEKAN 14	8	15	320								$\beta$ -56*64
Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 10	JN_143	HI		ÖLS/SQA 40	320	1	3,5	DEKAN 14	8	15	320								$\beta$ -30*45
Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 10	JN_145	HI		ÖLS/SQA 80	320	1	3,5	DEKAN 14	8	15	320								$\beta$ -42*52
Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 10	JN_147	HI		ÖLS/SQA 121	320	1	3,5	DEKAN 14	8	15	320								$\beta$ -33*44
Abbildung Anhang 7, Abbildung Anhang 10	JN_111	HI		ÖLS/SQA 160	320	1	3,5	DEKAN 14	8	15	320								$\beta$ -25*35

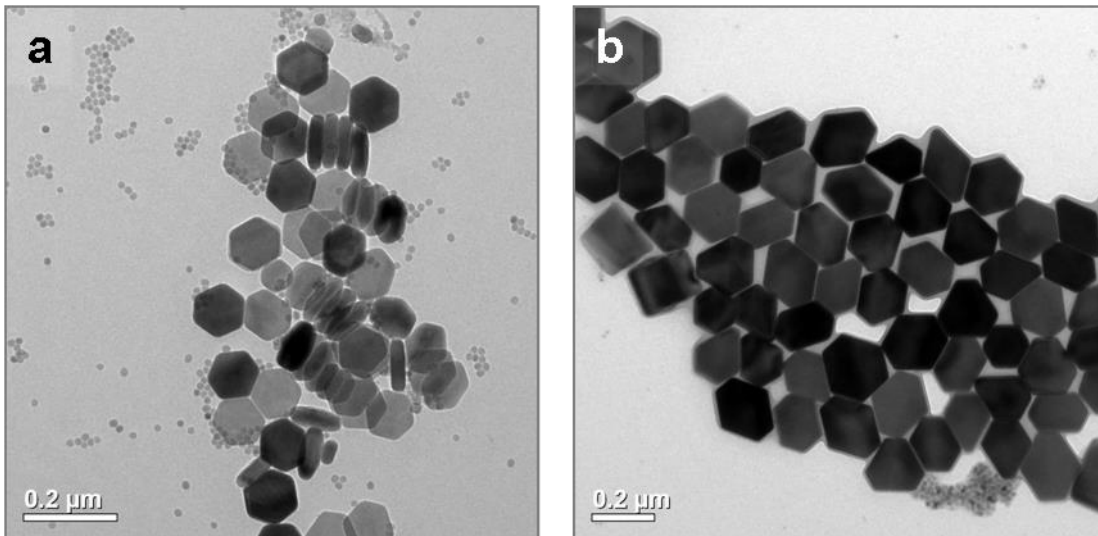


Abbildung Anhang 12: TEM Bilder von  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{20\%}\text{,Er}_{2\%}\text{-NP}$  hergestellt aus den Oleaten und verschiedenen Fluoridquellen durch aufheizen auf  $320^\circ\text{C}$ . a) Tetrabutylammoniumfluorid und b) Ammoniumdihydrogenfluorid

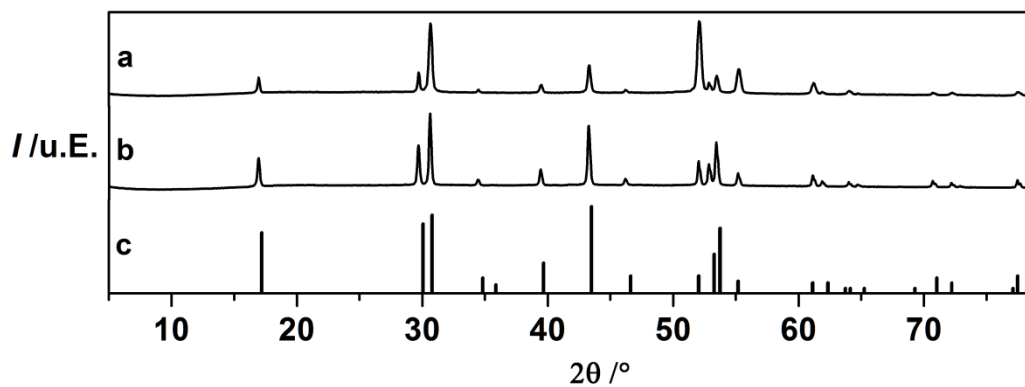


Abbildung Anhang 13: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{20\%}\text{,Er}_{2\%}\text{-NP}$  hergestellt aus den Oleaten und verschiedenen Fluoridquellen durch aufheizen auf  $320^\circ\text{C}$ . a) Tetrabutylammoniumfluorid und b) Ammoniumdihydrogenfluorid c)  $\beta\text{-NaYF}_4$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192)

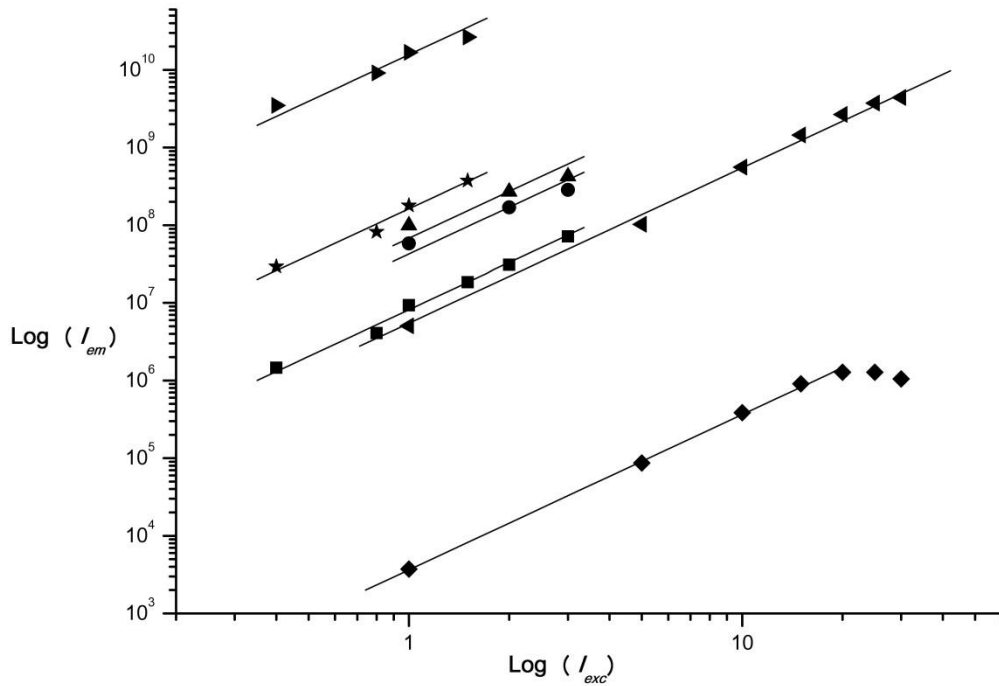


Abbildung Anhang 14: Doppel logarithmische Darstellung der Upconversion Lumineszenz (grün und rot) gegen die Anregungsintensität ( $\lambda_{exc.} = 978 \text{ nm}$ ) aufgetragen. Alle Geraden haben eine Steigung von 2. ► bulk  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ , ★ 16 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er/NaYF}_4$  (Abbildung 3.14 b), ▲ 34 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  (Abbildung 3.10 a), ● 22\*51 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  (Abbildung 3.11 a), ■ 14 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ , ◄ 15 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  (Abbildung 3.5 e) und ◆ 2-3 nm  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$  Opferpartikel (Abbildung 3.4). Im Fall der Opferpartikel ist eine Sättigung der Fluoreszenz bei Anregungsintensitäten über 20 W zu beobachten.



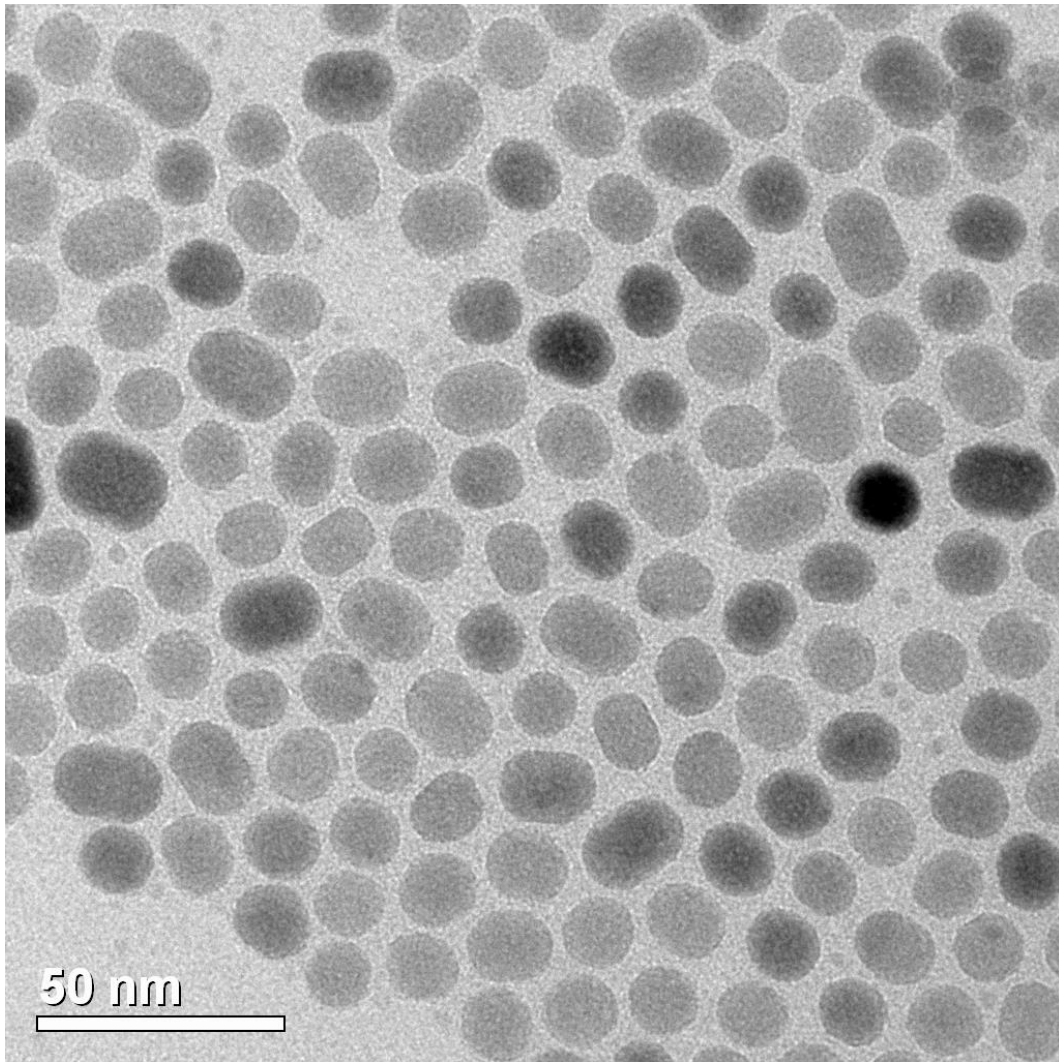


Abbildung Anhang 15: TEM Bilder von blau leuchtenden  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{20\%}\text{,Tm}_{0,2\%}/\text{NaYF}_4\text{-NP}$ .

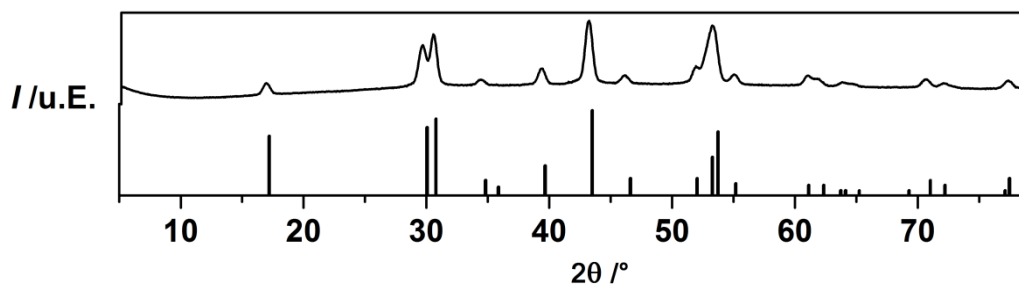


Abbildung Anhang 16: XRD Bilder von blau leuchtenden  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_{20\%}\text{,Tm}_{0,2\%}/\text{NaYF}_4\text{-NP}$ . Referenz  $\beta\text{-NaYF}_4$  (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192).

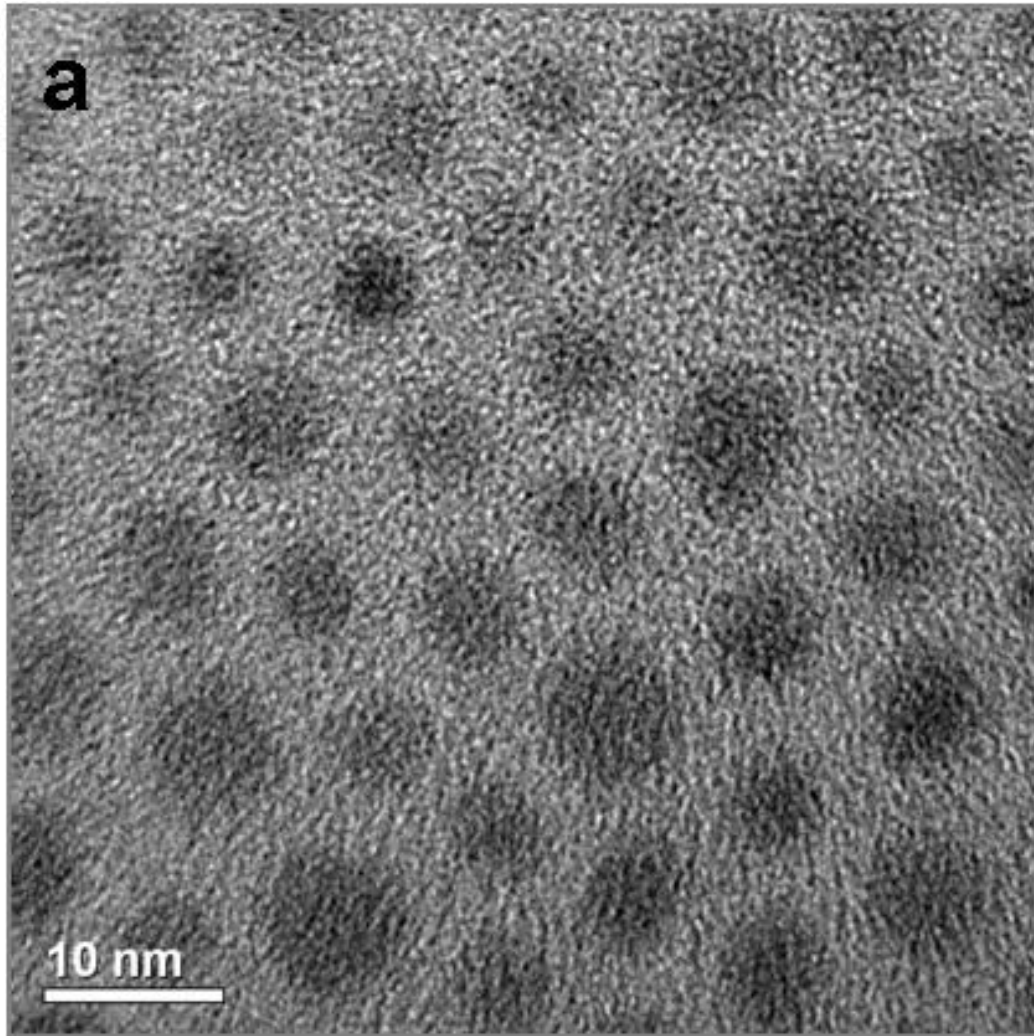


Abbildung Anhang 17: TEM Bilder von kubischen  $\text{NaMnF}_3:\text{Yb}_{20\%}\text{Er}_{2\%}$

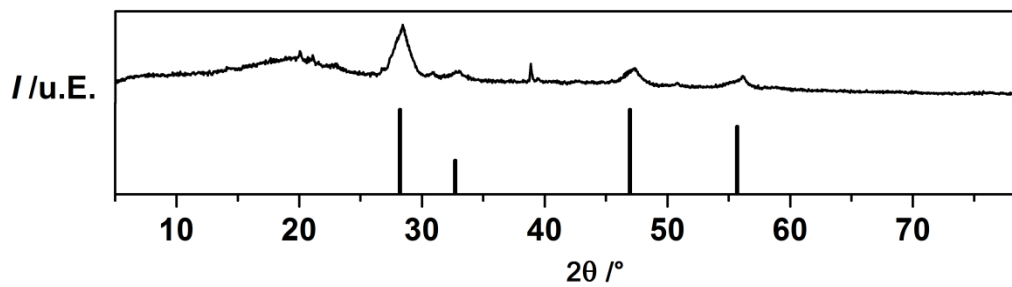


Abbildung Anhang 18: Röntgendiffraktogramme von kubischen  $\text{NaMnF}_3:\text{Yb}_{20\%}\text{Er}_{2\%}$ -NP Referenz  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$  (PDF-Nr. 01-077-2042)

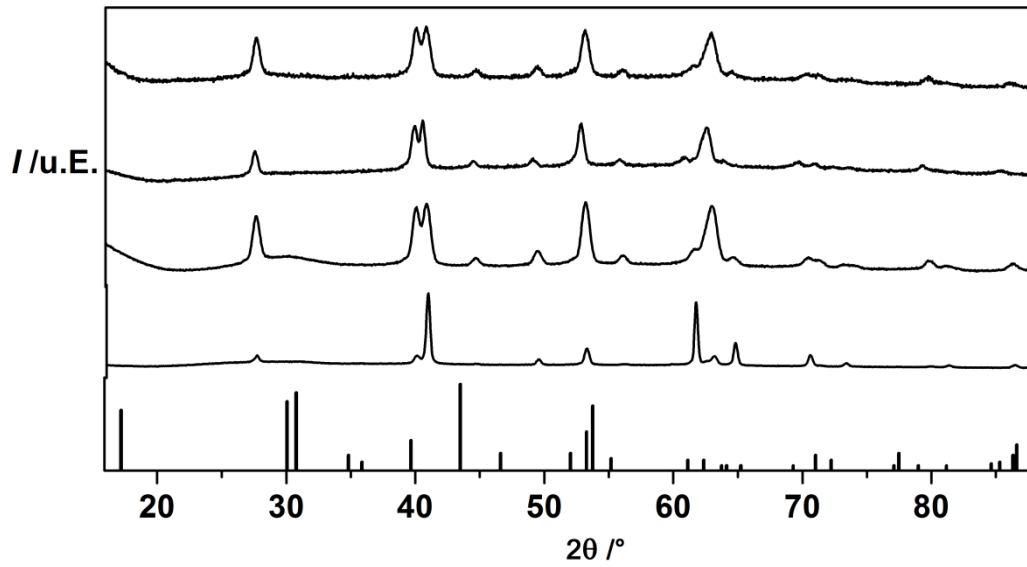


Abbildung Anhang 19: Röntgenpulverdiffraktogramm der NP Proben die für die größenabhängigen Aufnahme in Pflanzen verwendet wurden. a) und b) 15 nm  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>/NaGdF<sub>4</sub>-Kern-Schale NP die in den Vorversuchen verwendet wurden und c) für die Hauptversuche. In d) ist die XRD Messung der 30 \* 60 nm großen  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sub>20%</sub>,Er<sub>2%</sub>-Nanostäbchen gezeigt. e)Referenz  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (Linie: PDF-Nr. 00-028-1192)

## Anhang B: Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Referat „Schlüsseltechnologien; Strategie und Grundsatzfragen“, 53170 Bonn, Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), **2011**.
- [2] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 583–592.
- [3] E. Navarro, A. Baun, R. Behra, N. B. Hartmann, J. Filser, A.-J. Miao, A. Quigg, P. H. Santschi, L. Sigg, *Ecotoxicology* **2008**, 17, 372–386.
- [4] SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), *The Appropriateness of the Risk Assessment Methodology in Accordance with the Technical Guidance Documents for New and Existing Substances for Assessing the Risks of Nanomaterials, 21-22 June 2007.*, **2007**.
- [5] F. Piccinno, F. Gottschalk, S. Seeger, B. Nowack, *J. Nanoparticle Res.* **2012**, 14, DOI 10.1007/s11051-012-1109-9.
- [6] H. Becker, W. Dubbert, K. Schwirn, D. Völker, *Nanotechnik Für Mensch Und Umwelt - Chancen Fördern Und Risiken Mindern*, **2009**.
- [7] Bundesamt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Bundesamt für Risikobewertung (BfR), Umweltbundesamt (UBA), *Nanotechnologie: Gesundheits- Und Umweltrisiken von Nanomaterialien*, **2007**.
- [8] Bundesamt für Gesundheit BAG, Bundesamt für Umwelt BAFU, Bundesamt für Berufsbildung und Technologie BBT, Bundesamt für Landwirtschaft BLW, Staatssekretariat für Bildung und Forschung SBF, Staatssekretariat für Wirtschaft SECO, Swissmedic, *Aktionsplan Synthetische Nanomaterialien: Bericht Des Bundesrates Über Den Stand Der Umsetzung, Die Wirkung Und Den Regulierungsbedarf*, **2012**.
- [9] Bundesamt für Umwelt BAFU, Bundesamt für Gesundheit BAG, *Synthetische Nanomaterialien: Risikobeurteilung Und Risikomanagement. Grundlagenbericht Zum Aktionsplan*, **2007**.
- [10] X. Ma, J. Geiser-Lee, Y. Deng, A. Kolmakov, *Sci. Total Environ.* **2010**, 408, 3053–3061.
- [11] M. A. Maurer-Jones, I. L. Gunsolus, C. J. Murphy, C. L. Haynes, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 3036–3049.
- [12] R. Chen, T. A. Ratnikova, M. B. Stone, S. Lin, M. Lard, G. Huang, J. S. Hudson, P. C. Ke, *Small* **2010**, 6, 612–617.
- [13] K.-J. Dietz, S. Herth, *Trends Plant Sci.* **2011**, 16, 582–589.
- [14] E. Etxeberria, P. Gonzalez, E. Baroja-Fernández, J. P. Romero, *Plant Signal. Behav.* **2006**, 1, 196–200.
- [15] W.-M. Lee, Y.-J. An, H. Yoon, H.-S. Kweon, *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, 27, 1915–1921.
- [16] D. Lin, B. Xing, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 5580–5585.
- [17] R. Nair, A. C. Poulouse, Y. Nagaoka, Y. Yoshida, T. Maekawa, D. S. Kumar, *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 2057–2068.
- [18] C. M. Rico, S. Majumdar, M. Duarte-Gardea, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey, *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59, 3485–3498.
- [19] Z. Zhang, X. He, H. Zhang, Y. Ma, P. Zhang, Y. Ding, Y. Zhao, *Metallomics* **2011**, 3, 816.
- [20] H. Zhu, J. Han, J. Q. Xiao, Y. Jin, *J. Environ. Monit.* **2008**, 10, 713.
- [21] G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster, *Environ. Health Perspect.* **2005**, 113, 823–839.
- [22] E. Steudle, C. A. Peterson, *J. Exp. Bot.* **1998**, 49, 775–788.
- [23] U. Lüttge, *Stofftransport Der Pflanzen*, Springer, **1973**.
- [24] W. Stein, *Transport And Diffusion Across Cell Membranes*, Elsevier, **1986**.
- [25] D. E. Enstone, C. A. Peterson, F. Ma, *J. Plant Growth Regul.* **2003**, 21, 335–351.
- [26] S. D. Conner, S. L. Schmid, *Nature* **2003**, 422, 37–44.

- [27] A. Verma, F. Stellacci, *Small* **2010**, *6*, 12–21.
- [28] A. Bresinsky, C. Körner, J. W. Kadereit, G. Neuhaus, U. Sonnewald, *Strasburger - Lehrbuch Der Botanik*, Springer, **2008**.
- [29] J. H. Priester, Y. Ge, R. E. Mielke, A. M. Horst, S. C. Moritz, K. Espinosa, J. Gelb, S. L. Walker, R. M. Nisbet, Y.-J. An, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, E2451–E2456.
- [30] J. G. Parsons, M. L. Lopez, C. M. Gonzalez, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey, *Environ. Toxicol. Chem.* **2010**, *29*, 1146–1154.
- [31] A. Hirschmüller, J. Nordmann, P. Ptacek, K. Mummenhoff, M. Haase, *J. Biomed. Nanotechnol.* **2009**, *5*, 278–284.
- [32] F. Auzel, *C R Acad Sci* **1966**, *262*, 1016.
- [33] F. Auzel, *C R Acad Sci* **1966**, *263*, 819.
- [34] F. Auzel, *J. Lumin.* **1990**, *45*, 341–345.
- [35] F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–174.
- [36] F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 976–989.
- [37] K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5672–5675.
- [38] C. de Mello Donegá, S. G. Hickey, S. F. Wuister, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 489–496.
- [39] J. C. Boyer, F. C. J. M. Van Veggel, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1417–1419.
- [40] D. O. Faulkner, S. Petrov, D. D. Perovic, N. P. Kherani, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24330–24334.
- [41] D. R. Gamelin, H. U. Gudel, in *Transit. Met. Rare Earth Compd.* (Ed.: P.D.H. Yersin), Springer Berlin Heidelberg, **2001**, pp. 1–56.
- [42] X. Chen, E. Ma, G. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10404–10411.
- [43] S. Heer, K. Koempe, H.-U. Guedel, M. Haase, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2102–2105.
- [44] M. Haase, H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5808–5829.
- [45] S. Wu, G. Han, D. J. Milliron, S. Aloni, V. Altoe, D. V. Talapin, B. E. Cohen, P. J. Schuck, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 10917–10921.
- [46] D. K. Chatterjee, M. K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, *Small* **2010**, *6*, 2781–2795.
- [47] D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah, Y. Zhang, *Biomaterials* **2008**, *29*, 937–943.
- [48] M. Wang, C.-C. Mi, W.-X. Wang, C.-H. Liu, Y.-F. Wu, Z.-R. Xu, C.-B. Mao, S.-K. Xu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1580–1586.
- [49] H. H. Gorris, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2–19.
- [50] M. L. Watson, *J. Biophys. Biochem. Cytol.* **1958**, *4*, 475–478.
- [51] M. . Anjos, R. . Lopes, E. F. . Jesus, J. . Assis, R. Cesareo, R. . Barroso, C. A. . Barradas, *Radiat. Phys. Chem.* **2002**, *65*, 495–500.
- [52] C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152–1162.
- [53] B. D. Chithrani, A. A. Ghazani, W. C. W. Chan, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 662–668.
- [54] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647–1650.
- [55] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630–4660.
- [56] H. S. Mader, P. Kele, S. M. Saleh, O. S. Wolfbeis, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 582–596.
- [57] Y. I. Park, S. H. Nam, J. H. Kim, Y. M. Bae, B. Yoo, H. M. Kim, K.-S. Jeon, H. S. Park, J. S. Choi, K. T. Lee, et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2239–2244.
- [58] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1696–1709.
- [59] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278–12285.
- [60] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343–5344.
- [61] M. D. Clark, S. K. Kumar, J. S. Owen, E. M. Chan, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1976–1980.
- [62] M. Fu, Z. Hu, M. Tang, X. Wei, M. Shao, L. Li, Y. Deng, *Chin. J. Chem. Phys.* **2007**, *20*, 811–815.
- [63] D. Wang, T. Xie, Y. Li, *Nano Res.* **2010**, *2*, 30–46.
- [64] P. Dagtepe, V. Chikan, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16263–16269.

- [65] Z. Wang, Z. Li, A. Kornowski, X. Ma, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2011**, *7*, 2464–2468.
- [66] J. Thessing, J. Qian, H. Chen, N. Pradhan, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2736–2737.
- [67] X. Ye, J. E. Collins, Y. Kang, J. Chen, D. T. N. Chen, A. G. Yodh, C. B. Murray, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 22430–22435.
- [68] J.-C. Boyer, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 847–852.
- [69] G. S. Yi, G. M. Chow, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2324–2329.
- [70] G. Chen, T. Y. Ohulchansky, R. Kumar, H. Ågren, P. N. Prasad, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3163–3168.
- [71] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13730–13739.
- [72] F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, *Nature* **2010**, *463*, 1061–1065.
- [73] S. Zeng, G. Ren, C. Xu, Q. Yang, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1384.
- [74] N. J. J. Johnson, A. Korinek, C. Dong, F. C. J. M. van Veggel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11068–11071.
- [75] J. Nordmann, *Wasseraufnahme Über Luftwurzeln Bei Epiphytischen Orchideen Und Araceen: Entwicklung Neuer Messmethoden Auf Der Basis von Nanopartikeln*, **2008**.
- [76] H. Schäfer, P. Ptacek, K. Kömpe, M. Haase, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1396–1400.
- [77] S. Heer, K. Kömpe, H.-U. Güdel, M. Haase, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2102–2105.
- [78] W. Braune, A. Leman, H. Taubert, *Pflanzenanatomisches Praktikum I & II*, Spektrum Akademischer Verlag, **1999**.
- [79] U. Lüttge, M. Kluge, *Botanik: die einführende Biologie der Pflanzen*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [80] C. A. Peterson, D. E. Enstone, *Physiol. Plant.* **1996**, *97*, 592–598.
- [81] E. Hose, D. T. Clarkson, E. Steudle, L. Schreiber, W. Hartung, *J. Exp. Bot.* **2001**, *52*, 2245–2264.
- [82] G. Zotz, U. Winkler, *Oecologia* **2013**, *171*, 733–741.
- [83] Benzing D. H., D. W. Ott, Friedman, *Am. J. Bot.* **n.d.**, *69*, 608–614.
- [84] A. M. Dycus, L. Knudson, *Bot. Gaz.* **1957**, *119*, 78–87.
- [85] W. Barthlott, I. Capesius, *Ber Dtsch. Bot Ges* **1976**, *88*, 379–390.
- [86] X. Jiang, C. Röcker, M. Hafner, S. Brandholt, R. M. Dörlich, G. U. Nienhaus, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6787–6797.
- [87] O. Lunov, T. Syrovets, C. Loos, J. Beil, M. Delacher, K. Tron, G. U. Nienhaus, A. Musyanovych, V. Mailänder, K. Landfester, et al., *ACS Nano* **2011**, *5*, 1657–1669.
- [88] P. Nativo, I. A. Prior, M. Brust, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1639–1644.
- [89] W. Kleinow, W. Neupert, F. Miller, *J. Cell Biol.* **1974**, *62*, 860–875.
- [90] E. Cholewa, C. A. Peterson, *Can. J. Bot.* **2001**, *79*, 30–37.
- [91] R. H. Skinner, J. W. Radin, *J. Exp. Bot.* **1994**, *45*, 423–428.
- [92] B. Faiyue, *Bypass Flow and Sodium Transport in Rice (Oryza Sativa L.)*, doctoral, University of Sussex, **2011**.
- [93] M. A. Sobahan, C. R. Arias, E. Okuma, Y. Shimoishi, Y. Nakamura, Y. Hirai, I. C. Mori, Y. Murata, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2009**, *73*, 2037–2042.
- [94] R. Yadav, T. J. Flowers, A. R. Yeo, *Plant Cell Environ.* **2006**, *19*, 329–336.
- [95] S. Buczka, *Phytotoxizität Und Horizontaler Transfer von Nanopartikeln*, **2009**.
- [96] G. Ruan, A. Agrawal, A. I. Marcus, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14759–14766.
- [97] D. Lin, B. Xing, *Environ. Pollut.* **2007**, *150*, 243–250.
- [98] M. Khodakovskaya, E. Dervishi, M. Mahmood, Y. Xu, Z. Li, F. Watanabe, A. S. Biris, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3221–3227.
- [99] M. L. López-Moreno, G. de la Rosa, J. A. Hernández-Viezcas, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 3689–3693.
- [100] L. Zheng, F. Hong, S. Lu, C. Liu, *Biol. Trace Elem. Res.* **2005**, *104*, 83–91.
- [101] S. Asli, P. M. Neumann, *Plant Cell Environ.* **2009**, *32*, 577–584.



- [102] Harm, *Verwendung von Phosphonaten Im Bioweinbau*, Der Winzer. Österreichischer Agrarverlag, **2009**.
- [103] D. I. Guest, G. Bompeix, *Australas. Plant Pathol.* **1990**, *19*, 113–115.
- [104] F. Hund, *Z. Für Anorg. Chem.* **1950**, *261*, 106–115.
- [105] R. E. Thoma, G. M. Hebert, H. Insley, C. F. Weaver, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1005–1012.
- [106] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13721–13729.
- [107] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426–6436.
- [108] A. L. Washington, M. E. Foley, S. Cheong, L. Quffa, C. J. Breshike, J. Watt, R. D. Tillely, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17046–17052.
- [109] H.-S. Qian, Y. Zhang, *Langmuir* **2008**, *24*, 12123–12125.
- [110] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700–12706.
- [111] J.-C. Boyer, M.-P. Manseau, J. I. Murray, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2010**, *26*, 1157–1164.
- [112] Z.-L. Wang, J. Hao, H. L. W. Chan, W.-T. Wong, K.-L. Wong, *Small* **2012**, *8*, 1863–1868.
- [113] C.-C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, A. P. Alivisatos, *Science* **1997**, *276*, 398–401.
- [114] Y. Wei, F. Lu, X. Zhang, D. Chen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5733–5737.
- [115] B. Herden, J. Nordmann, R. Komban, M. Haase, T. Jüstel, *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 2062–2067.
- [116] R. Komban, J. P. Klare, B. Voss, J. Nordmann, H.-J. Steinhoff, M. Haase, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6612–6616.
- [117] B. Voß, J. Nordmann, A. Uhl, R. Komban, M. Haase, *Nanoscale* **2012**, *5*, 806–812.
- [118] J. Wang, F. Wang, C. Wang, Z. Liu, X. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10369–10372.
- [119] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *Energy Levels and Intensities in the Solution Absorption Spectra of the Trivalent Lanthanides.*, Argonne National Lab., Ill., **1968**.
- [120] C. F. Gainer, G. S. Joshua, C. R. De Silva, M. Romanowski, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18530.
- [121] I. Pelant, J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*, Oxford University Press, **2012**.
- [122] C. Dong, F. C. J. M. van Veggel, *ACS Nano* **2009**, *3*, 123–130.
- [123] C. Dong, J. Pichaandi, T. Regier, F. C. J. M. van Veggel, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3376–3384.
- [124] K. A. Abel, J.-C. Boyer, C. M. Andrei, F. C. J. M. van Veggel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 185–189.
- [125] Y. Zhang, J. Dong Lin, V. Vijayaragavan, K. K. Bhakoo, T. T. Yang Tan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10322–10324.
- [126] H. Schäfer, P. Ptacek, H. Eickmeier, M. Haase, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3091–3097.
- [127] K. A. Abel, J.-C. Boyer, F. C. J. M. van Veggel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14644–14645.
- [128] C. Liu, H. Wang, X. Li, D. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3546–3553.
- [129] G.-S. Yi, G.-M. Chow, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 341–343.
- [130] Z. Liu, G. Yi, H. Zhang, J. Ding, Y. Zhang, J. Xue, *Chem. Commun.* **2008**, 694.
- [131] Z. Chen, H. Chen, H. Hu, M. Yu, F. Li, Q. Zhang, Z. Zhou, T. Yi, C. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3023–3029.
- [132] S. A. Hilderbrand, F. Shao, C. Salthouse, U. Mahmood, R. Weissleder, *Chem. Commun.* **2009**, 4188–4190.
- [133] M. Kamimura, D. Miyamoto, Y. Saito, K. Soga, Y. Nagasaki, *10.1021/la801056c* **2008**, *24*, 8864–8870.
- [134] F. Meiser, C. Cortez, F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5954–5957.

- [135] R. Naccache, F. Vetrone, V. Mahalingam, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 717–723.
- [136] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, *Analyst* **2010**, *135*, 1839–1854.
- [137] Q. Zhang, K. Song, J. Zhao, X. Kong, Y. Sun, X. Liu, Y. Zhang, Q. Zeng, H. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *336*, 171–175.
- [138] P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17553–17559.
- [139] M. Nilsing, S. Lunell, P. Persson, L. Ojamäe, *Surf. Sci.* **2005**, *582*, 49–60.
- [140] H. Zhang, Y. Li, I. A. Ivanov, Y. Qu, Y. Huang, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2865–2868.
- [141] S. Buczka, *Aufnahmekinetik Und Translokation von Upconversion-Lumineszierenden Nanopartikeln in Pflanzen*, **2012**.
- [142] T. E. Proseus, J. S. Boyer, *Ann. Bot.* **2005**, *95*, 967–979.
- [143] N. C. Carpita, D. M. Gibeaut, *Plant J.* **1993**, *3*, 1–30.



## Anhang C: Verwendete Chemikalien und Gefahrenhinweise

### A. Verwendete Chemikalie

Name	CAS-Nr.:	Summenformel	Molmasse g*mol <sup>-1</sup>	H-Sätze	P-Sätze	Hersteller
1-Hydroxyethan-1,1,- diphosphonsäure Monohydrat	25211-86-3	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O	224,04	302+315+ 318+335	261 280 305+P351+P338	Sigma Aldrich Chem- istry GmbH
1-Octadecen tech. 90%	112-88-9	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252,4	304	301+P310 331	Alfa Aesar GmbH& Co KG
Aceton	10025-94-2	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	225 319 336	210 261 305+P351+P338	Stockmeyer Chemie
Ammoniumfluorid	12125-01-8	NH <sub>4</sub> F	37,04	331 311 301	261 280 301+P310 311	Sigma Aldrich Chem- istry GmbH
Ammoniumhydrogenfluorid	1341-49-7	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	57,04	301-314	301+330+331-305+351+338- 309-310	Sigma Aldrich Chem- istry GmbH
Cacodylat (Dimethylarsinsäure Natriumsalz Trihydrat)	6131-99-3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> AsNaO <sub>2</sub> * 3H <sub>2</sub> O	214,03	301 331 410	P261 P273 P301+P310 P311 P501	Merck
Chloroform	67-66-3	CHCl <sub>3</sub>	119,38	302 315 351 373	281	Sigma Aldrich
Dekan	124-18-5	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142,29	226-304	210 260-262 301+310-331	Merck
Diethyltriaminpentakis- (methanphosphonsäure) Lösung	15827-60-8	C <sub>9</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> P <sub>5</sub>	573,2	314	P280 P305+P351+P338 P310	Sigma Aldrich Chem- istry GmbH
Erbium-III-chlorid Hexahydrat	10025-75-9	ErCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	381,71	H315 H319 H335	P261 P305+P351+P338	Treibacher Industrie AG
Ethanol	64-17-5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	H225	P210 P233 P240 P241 P242 P243 P280 P303+361+353 P370+378 P403+235 P501	AHK Alkoholhandel GmbH & Co KG
Ethylendiamin tet- ra(methylposphonsäure)	1429-50-1	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O 12P <sub>4</sub>	436,12	H315-H319-H335	P261-P305 + P351 + P338	ABCR

Anhang C: Verwendete Chemikalien und Gefahrenhinweise

Formaldehyd	50-00-0	CH <sub>2</sub> O	30,03	H351 H331 H311 H301 H314 H317	P201 P202 P260 P261 P264 P270 P271 P272 P280 P281 P301+310 P301+330+331 P302+352 P303+361+353 P304+340 P305+351+338 P308+313 P311 P312 P321 P322 P333+313 P363 P403+233 P405 P501 P260 P261 P264 P270 P271 P272 P273 P280 P285 P301+310 P301+330+331 P302+352 P303+361+353 P304+340 P304+341 P305+351+338 P312 P321 P322 P333+313 P342+311 P363 P391 P403+233 P405 P501	
Glutaraldehyd; 1,5 Pentandiol Dialdehyd	111-30-8	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100,12	H331 H301 H314 H334 H317 H400	P201 P202 P260 P261 P264 P272 P280 P281 P301+330+331 P302+352 P303+361+353 P304+340 P305+351+338 P308+313 P310 P321 P333+313 P363 P405 P501	Merck
HEEDA; N-(2-Hydroxyethyl)- ethylendiamin	111-41-1	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	104,15	H360Fd H361 H314 H317	210 261 305+P351+P338 P260 P261 P264 P270 P271 P280 P301+312 P301+330+331 P302+352 P303+361+353 P304+340 P305+351+338 P310 P321 P322 P363 P405 P501	FLUKA
Isopropanol	67-63-0	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,1	225 319 336	210 261 305+P351+P338 P260 P261 P264 P270 P271 P280 P301+312 P301+330+331 P302+352 P303+361+353 P304+340 P305+351+338 P310 P321 P322 P363 P405 P501	FLUKA
KOH	1310-58-3	HKO	56,11	H302 H314	210 261 305+P351+P338 P260 P261 P264 P270 P271 P280 P301+312 P301+330+331 P302+352 P303+361+353 P304+340 P305+351+338 P310 P321 P322 P363 P405 P501	Fluka
Kunstharzmischung	Produkt Nr. 45359-1EA-F					Fluka
Methanol	67-56-1	CH <sub>4</sub> O	32,04	225 331 311 301 370		Merck

Anhang C: Verwendete Chemikalien und Gefahrenhinweise

Methanphosphonsäure	993-13-5	CH <sub>5</sub> O <sub>3</sub> P	96,02	H302 H314	P280 P305+P351+P338 P310	
Mangan-II-chlorid-4-hydrat	13446-34-9	Cl <sub>2</sub> Mn * 4H <sub>2</sub> O	197,91	301-412	273-301+310	Merck
Natriumoleat	143-19-1	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> Na O <sub>2</sub>	304,45	H319	P305+P351+P338	Riedel de Haen GmbH
n-Hexan	110-54-3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,13	225 361f 304 373 315 336 411		Hersteller: Roth
Nitrioltri(methylphosphonsäure)	6419-19-8	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	299,05	319	305+P351+P338	Sigma Aldrich Che- mistry GmbH
Ölsäure	112-80-1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282,47	315 319	305+P351+P338	Alfa Aesar / Johnson Matthey über VWR
Osmiumtetroxid	20816-12-0	OsO <sub>4</sub>	254,23	330 310-300-314	280-301+330+331-302+352- 304+340-305+351+338- 309+310	
Paraformaldehyd	30525-89-4	CH <sub>2</sub> O Poly-	30,03	H228 H302 H315 H317 H318 H332 H335 H351	P210 P261 P280 P305+P351+P338	
Pioloform, Poly[(2-propyl-1,3-dioxane-4,6-diyl)methylene]	63148-65-2	(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>				
Propylenoxid	75-56-9	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	224-350-340 332- 312-302-319-335- 315	201-210-261-305+351+338- 308+313	Merck
PTS, 8-Hydroxy-1,3,6-pyrentrisulfonsäuretratriumsalz	6358-69-6	C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>10</sub> S <sub>3</sub>	524,39	315 319-335	261-305+351+338	
Squalan	111-01-3	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	422,82	315 319 335	261 305+P351+P338	Merck-Schuchardt
Thulium-III-chlorid Hexahydrat	13778-39-7	Cl <sub>3</sub> Tm * 7H <sub>2</sub> O	383,38	H315-H319-H335	P261-P305 + P351 + P338	Strem Chemicals
Ytterbium-III-chlorid Hexahydrat	10025-94-2	YbCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	387,49	315 319 335	261 305+P351+P338	Treibacher Industrie AG
Yttrium-III-chlorid Hexahydrat	10025-94-2	YCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	303,36	315 319 335	261 305+P351+P338	Treibacher Industrie AG

## B. Die H-Sätze des EU-GHS- Systems auf Deutsch

Stand: 2. ATP der CLP-Verordnung vom 10. März 2011

H-Codes	H-Sätze
H200	Instabil, explosiv.
H201	Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H203	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H204	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H205	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
H220	Extrem entzündbares Gas.
H221	Entzündbares Gas.
H222	Extrem entzündbares Aerosol.
H223	Entzündbares Aerosol.
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen.
H241	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H251	Selbsterhitzungsfähig, kann sich selbst erhitzen; kann in Brand geraten.
H252	In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefkaltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H300	Lebensgefährlich bei Verschlucken.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege lebensgefährlich sein.
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden. (entfällt, wenn auch H314)
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen ( <i>Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen ( <i>Expositionsweg ange-</i>

	<i>ben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).</i>
H350	Kann Krebs erzeugen ( <i>Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen ( <i>Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen ( <i>sofern bekannt, konkrete Wirkung angeben</i> ) ( <i>Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefährdung bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen ( <i>sofern bekannt, konkrete Wirkung angeben</i> ) ( <i>Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefährdung bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H362	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
H370	Schädigt die Organe ( <i>oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt</i> ) ( <i>Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H371	Kann die Organe schädigen ( <i>oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt</i> ) ( <i>Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H372	Schädigt die Organe ( <i>alle betroffenen Organe nennen</i> ) bei längerer oder wiederholter Exposition ( <i>Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H373	Kann die Organe schädigen ( <i>alle betroffenen Organe nennen</i> ) bei längerer oder wiederholter Exposition ( <i>Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht</i> ).
H300	+ Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt.
H310	
H300	+ Lebensgefahr bei Verschlucken oder Einatmen.
H330	
H310	+ Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen.
H330	
H300	+ Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H310	+
H330	
H301	+ Giftig bei Verschlucken oder Hautkontakt.
H311	
H301	+ Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.
H331	
H311	+ Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen.
H331	
H301	+ Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H311	+
H331	
H302	+ Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.
H312	
H302	+ Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen.
H332	
H312	+ Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.
H332	
H302	+ Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H312+ H332	
H400	Sehr giftig für Wasserorganismen. (entfällt, wenn auch H410)
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.
H420	Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in

	der äußeren Atmosphäre.
EUH001	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
EUH006	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
EUH014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH018	Kann bei Verwendung explosionsfähige/entzündbare Dampf/Luft-Gemische bilden.
EUH019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH029	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
EUH031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
EUH032	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
EUH044	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
EUH070	Giftig bei Berührung mit den Augen.
EUH071	Wirkt ätzend auf die Atemwege.
EUH201	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
EUH201A	Achtung! Enthält Blei.
EUH202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
EUH203	Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen..
EUH206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
EUH207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
EUH208	Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden. und Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH209A	
EUH210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.
H350i	Kann beim Einatmen Krebs erzeugen.
H360F	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H361f	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H361fd	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H360Fd	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H360Df	Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.

## Die P-Sätze des EU-GHS-Systems auf Deutsch

Stand: 2. ATP der CLP-Verordnung vom 10. März 2011

<b>P-Codes</b>	<b>P-Sätze</b>
P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Etikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Etikett lesen.
P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Handhabung sämtliche Sicherheitsratschläge lesen und verstehen.
P210	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P211	Nicht in offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung/.../brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
P221	Vermischung mit brennbaren Stoffen unter allen Umständen vermeiden.
P222	Berührung mit Luft vermeiden.
P223	Berührung mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufblammen unbedingt vermeiden.
P230	Feucht halten mit ...
P231	Unter inertem Gas handhaben.
P232	Vor Feuchtigkeit schützen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P241	Explosionsgeschützte elektrische Anlagen/Lüftungsanlagen/ Beleuchtungsanlagen/... verwenden.
P242	Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
P244	Druckminderventile frei von Fett und Öl halten.
P250	Nicht schleifen/stoßen/.../reiben.
P251	Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
P262	Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
P263	Berührung in der Schwangerschaft/der Stillzeit vermeiden.
P264	Nach Handhabung ... gründlich waschen.
P270	Bei Verwendung dieses Produkts nicht essen, trinken oder rauchen.
P271	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P272	Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P-Codes	P-Sätze
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P281	Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
P282	Schutzhandschuhe/Gesichtsschild/Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
P283	Feuerbeständige/flammbeständige/feuerhemmende/flammhemmende Kleidung tragen.
P284	Atemschutz tragen.
P285	Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
P231+P232	Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
P235+P410	Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P301	BEI VERSCHLUCKEN:
P302	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
P303	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
P304	BEI EINATMEN:

P305	BEI BERÜHRUNG MIT DEN AUGEN:
P306	BEI BERÜHRUNG MIT DER KLEIDUNG:
P307	BEI Exposition:
P308	BEI Exposition oder Verdacht:
P309	BEI Exposition oder Unwohlsein:
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P311	GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P312	Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P313	Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P315	Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P320	Gezielte Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P321	Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P322	Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P330	Mund ausspülen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.
P332	Bei Hautreizung:
P333	Bei Hautreizung oder -ausschlag:
P334	In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
P335	Lose Partikel von der Haut abbürsten.
P336	Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
P337	Bei anhaltender Augenreizung:
P338	Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P340	Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P-Codes	P-Sätze
P341	Bei Atembeschwerden die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P342	Bei Symptomen der Atemwege:
P350	Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
P351	Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
P352	Mit viel Wasser und Seife waschen.
P353	Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P360	Vor Ablegen der Kleidung kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit reichlich Wasser abwaschen.
P361	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
P362	Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
P363	Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
P370	Bei Brand:
P371	Bei Großbrand und großen Mengen:
P372	Explosionsgefahr bei Brand.
P373	KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe/Gemische beziehungsweise Erzeugnisse erreicht.
P374	Brandbekämpfung mit den üblichen Vorsichtsmassnahmen aus angemessener Entfernung.
P375	Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P376	Undichtigkeit beseitigen, falls gefahrlos möglich.
P377	Brand bei Gasleckage: Nicht löschen, bis Leckage gefahrlos gestoppt werden kann.
P378	... zum Löschen verwenden.
P380	Umgebung räumen.
P381	Entfernung sämtlicher Zündquellen, falls gefahrlos möglich.
P390	Ausgetretene Mengen zur Vermeidung von Materialschäden aufnehmen.
P391	Ausgetretene Mengen auffangen.
P301+P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P301+P312	BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENT-



	RUM oder Arzt anrufen.
P301+P330+ P331	BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P302+P334	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
P302+P350	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Vorsichtig mit reichlich Wasser und Seife waschen.
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
P303+P361+ P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P304+P340	BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P-Codes	P-Sätze
P304+P341	BEI EINATMEN: Bei Atembeschwerden die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P305+P351+ P338	BEI BERÜHRUNG MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang vorsichtig mit Wasser ausspülen. Eventuell. vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P306+P360	BEI BERÜHRUNG MIT DER KLEIDUNG: Vor Ablegen der Kleidung kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen.
P307+P311	BEI Exposition: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P308+P313	BEI Exposition oder Verdacht: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P309+P311	BEI Exposition oder Unwohlsein: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P333+P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P335+P334	Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen/ nassen Verband anlegen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P342+P311	Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P370+P376	Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, falls gefahrlos möglich.
P370+P378	Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
P370+P380	Bei Brand: Umgebung räumen.
P370+P380+ P375	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brandbekämpfung aus der Entfernung.
P371+P380+ P375	Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P401	... aufbewahren.
P402	An einem trockenen Ort aufbewahren.
P403	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P404	In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P406	In korrosionsfestem/... Behälter mit korrosionsfester Auskleidung aufbewahren.
P407	Luftspalt zwischen Stapeln/Paletten lassen.
P410	Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P411	Bei Temperaturen nicht über ...°C/...°F aufbewahren.
P412	Nicht Temperaturen über 50 °C/ 122 °F aussetzen.
P413	Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg/...lbs bei Temperaturen nicht über ... °C/... °F aufbewahren.
P420	Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
P422	Inhalt in/unter ... aufbewahren
P402+P404	An einem trockenen Ort aufbewahren. In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.

P-Codes	P-Sätze
P403+P233	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
P403+P235	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.
P410+P403	Vor Sonnenbestrahlung schützen. An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P410+P412	Vor Sonnenbestrahlung schützen. Nicht Temperaturen über 50 °C/ 122 °F aussetzen.
P411+P235	Bei Temperaturen nicht über ... °C/... °F aufbewahren. Kühl halten.
P501	Inhalt/Behälter ... zuführen.
P502	Informationen zur Wiederverwendung/ Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.

## Anhang D: Danksagung

Besonderer Dank gilt meinen beiden Betreuern:

Herrn Prof. Dr. Markus Haase danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, sein Vertrauen und die vielen guten Ratschläge.

Herrn apl. Prof. Dr. Klaus Mummenhoff danke ich für die vielen fachlichen und auch netten Diskussionen, sowie für seine Unterstützung.

Bei allen, die mich bei der Erstellung der Arbeit sowohl fachlich, als auch moralisch unterstützt haben, möchte ich mich herzlich bedanken:

Benjamin „The Boss“ Voß, für viele freundschaftliche und fachliche Gespräche; Dr. Karsten Kömpe, für seine Hilfsbereitschaft und direkte Worte; Sören Buczka, für sein Interesse an dem Thema und die gute Zusammenarbeit in der Vergangenheit und hoffentlich auch in der Zukunft; den aktuellen, ehemaligen und externen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe AC 1, für das nette Arbeitsklima: Kerstin Rücker, Marianne Gather, Henning Eickmeier, Anna Hodge, Simon Dühnen, Torben Rinkel, Athira Naduviledathu Raj, Helmut Schäfer, Ulrich Wahlbrink, Andreas Uhl, Vijay Singh, Benjamin Herden, Rolf Gerdes, Claudia Walter, Rajesh Kombar, Doris Brink, Pavel Ptáček, Eugen Arendt, Yvonne Schmidt, Carina Ellermann, Silke Möller, Anke Oertel, Katharina Hickmann, Anja Hirschmüller; den Mitarbeitern der Botanik: Ulrike Coja, Corinna Laschke, Rudi Gruppe, Claudia Gieshoidt und Frank Buschermöhle; sowie: Edith Malecki, Maik Drechsler, Werner Mangerich, Kerstin Etzold und Ralph Beckmann.

Großer Dank gilt auch meiner ganzen Familie und meiner Frau Doris für ihre endlose Geduld und Hilfe.

## Anhang E: Lebenslauf

### Jörg Nordmann

16.07.1983 geboren in Münster

### Schulbildung

1990 - 1994 Besuch der Overbergschule (Grundschule), Vechta  
1994 - 2003 Besuch des Kolleg Sankt Thomas (Gymnasium), Vechta  
2003 Erreichen der allgemeinen Hochschulreife

### Hochschulstudium und Promotion

2003 - 2008 Chemie und Biologie (Lehramt Gymnasium) an der Universität Osnabrück  
2007 - 2008 Hausarbeit im Rahmen des Ersten Staatsexamens für das Lehramt an Gymnasien in der Botanik. Betreuer apl. Prof. Dr. Klaus Mummenhoff mit dem Thema: „Wasseraufnahme über Luftwurzeln bei epiphytischen Orchideen und Araceen: Entwicklung neuer Messmethoden auf der Basis von Nanopartikeln“  
2008 Erreichen des 1. Staatsexamens  
2008 - Promotion in der anorganischer Chemie unter Betreuung von Prof. Dr. M. Haase in Kooperation mit der Botanik unter Betreuung von apl. Prof. Dr. Klaus Mummenhoff

## Anhang F: Veröffentlichungen

Hischemöller, A., **Nordmann, J.**, Ptacek, P., Mummenhoff, K., Haase, M. (2009) In-Vivo Imaging of the Uptake of Upconversion Nanoparticles by Plant Roots. *Journal of Biomedical Nanotechnology* 5 (3): 278-284.

Helmut Schäfer, Pavel Ptacek, Benjamin Voss, Henning Eickmeier, **Jörg Nordmann**, and Markus Haase (2010) Synthesis and Characterization of Upconversion Fluorescent Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Doped RbY<sub>2</sub>F<sub>7</sub> Nano- and Microcrystals. *Crystal Growths and Design* 10 (5):2202-2208

Dereje Hailu Taffa, Murugavel Kathiresan, Tamara Arnold, Lorenz Walder, Martin Erbacher, Daniela Bauer, Franz-Peter Montforts, **Jörg Nordmann**, Markus Haase (2010) Dye sensitized membranes within mesoporous TiO<sub>2</sub>: Photocurrents in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (1): 35-43

Vijay Singh, Vineet Kumar Rai, Katharina Al-Shamery, **Jörg Nordmann**, Markus Haase (2011) NIR to visible upconversion in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> phosphor obtained by solution combustion process. *Journal of Luminescence* 131 (12): 2679-2682

Singh, V; Rai, VK; Lee, IJ; Ledoux-Rak, I; Al-Shamery, K; **Nordmann, J**; Haase, M (2012) Infrared, visible and upconversion emission of CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powders doped with Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS* 106 (1): 223-228

Benjamin Voß, **Jörg Nordmann**, Alexander Kockmann, Jennifer Piezonka, and Markus Haase, Dereje H. Taffa and Lorenz Walder (2012) Facile Synthesis of the High-Pressure Polymorph of Nanocrystalline LiFePO<sub>4</sub> at Ambient Pressure and Low Temperature. *Chemistry of Materials* 24 (4): 633-635

Dr. Rajesh Komban, Dr. Johann P. Klare, Benjamin Voss, **Jörg Nordmann**, Prof. Dr. Heinz-Jürgen Steinhoff, Prof. Dr. Markus Haase (2012) An Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Investigation on the Growth Mechanism of NaYF<sub>4</sub>:Gd Nanocrystals. *Angewandte Chemie* 51 (26): 6506-6510

Benjamin Voß, **Jörg Nordmann**, Andreas Uhl, Rajesh Komban and Markus Haase (2013) Effect of the crystal structure of small precursor particles on the growth of β-NaGdF<sub>4</sub> nanocrystals. *Nanoletters* 5 (2): 806-812

Benjamin Herden; **Joerg Nordmann**; Rajesh Komban, Markus Haase und Thomas Jüstel (2013) Vacuum-UV excitation and visible luminescence of nano-scale and micro-scale NaLnF(4):Pr<sup>3+</sup> (Ln = Y, Lu) *Optical Materials* 35 (12): 2062-2067

## Anhang G: Vorträge und Tagungsbeiträge

- Vortrag (2009)            Bunsen-Tagung, Köln: In vivo measurements with nanocrystals
- Vortrag (2009)            Julius Kühn-Institut, Berlin. Umweltverhalten von Nanokristallen
- Vortrag (2009)            Burg Lenzen Workshop („Graduiertenkolleg UOsBio“ Cell and Tissue differentiation from an integrative perspective), Lenzen: Upconversion Nanocrystals as Luminescent Markers
- Vortrag (2009)            International Conference on Advanced Functional Materials, Trivandrum, Indien: In vivo measurements with upconversion nanocrystals
- Poster (2010)            EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg: In-Vivo Imaging of the Uptake of Upconversion Nanoparticles by Plant Roots
- Vortrag (2010)            Berlin-Spandau Workshop („Graduiertenkolleg UOsBio“ Cell and Tissue differentiation from an integrative perspective), Berlin: Upconversion Nanocrystals as Luminescent Markers
- Vortrag (2010)            Institutsvortrag, Uni Osnabrück: In vivo measurements with upconversion nanocrystals for the environmental behavior of nanoparticles
- Poster (2011)            Bunsen-Tagung, Berlin: Herstellung hexagonaler  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$  NP definierter Größen durch Verwendung von 2nm kubischen Opferpartikeln

## **Anhang H: Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Osnabrück, den 16. Dezember 2013

Ort, Datum

Unterschrift