

## Bericht zur Max-Buchner-Forschungsarbeit

„Silicatanaloge Netzwerke als Wirtsmaterialien für  $Mn^{4+}$ :

Auf dem Weg zu Europium-freien Leuchtstoffen“

(MBFSt-Kennziffer: 3817)

Dr. Jörn Bruns, Universität zu Köln

### 1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Für Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler stehen oftmals die Eigenschaften eines Materials und damit die Nutzbarkeit für eine bestimmte Anwendung im Fokus. Zunehmend Bedeutung kommt aber auch der Verfügbarkeit der Rohstoffe sowie der potentiellen Rückgewinnbarkeit zu. Im Zuge dessen wird seit einiger Zeit Mangan, eingesetzt als hochvalentes Kation ( $Mn^{4+}$ ) und in ein passendes Wirtsmaterial dotiert, als Ersatz für  $Eu^{2+}$  in Leuchtstoffen diskutiert.<sup>[1]</sup> Die Zahl der möglichen Verbindungen ist aber begrenzt und oft handelt es sich dabei um Fluoride.<sup>[1]</sup> Natürlich müssen die Wirtsmaterialien auch in der Lage sein  $Mn^{4+}$  aufzunehmen, d.h. es darf nicht zur Reduktion von  $Mn^{4+}$  kommen.  $Mn^{4+}$  dotiertes  $K_2XF_6$  ( $X = Si, Ti$ ) zeigt dabei im Vergleich eine scharfbandige Emission im roten Spektralbereich. Problematisch ist aber u.a. die Tatsache, dass zur Synthese HF-Lösung eingesetzt wird.<sup>[1]</sup>

In diesem Zusammenhang bislang wenig beachtet blieben die sogenannten Borosulfate. Diese weisen anionische Substrukturen aus eckenverknüpften ( $SO_4$ )- und ( $BO_4$ )-Tetraedern auf. Die nötige Ladungskompensation erfolgt dabei meist mittels Metallkationen. Borosulfate ähneln mit ihren variierenden anionischen Substrukturen sehr stark den intensiv erforschten Silicaten. So sind Verbindungen unterschiedlicher anionischer Substruktur bekannt.<sup>[2]</sup> Innerhalb der Borosulfatanionen ist auch die Ausbildung von S-O-S sowie B-O-B-Brücken möglich.<sup>[2]</sup>

Es ist zu vermuten, dass variierende anionische Substrukturen der Borosulfate aufgrund ihrer unterschiedlichen Koordinationsneigung Einfluss auf die Lumineszenz einer potentiellen mit  $Mn^{4+}$ -dotierten Verbindung haben. Zudem werden Borosulfate häufig unter stark oxidierenden Bedingungen aus Oleum ( $SO_3$  in  $H_2SO_4$ ) hergestellt.<sup>[2]</sup> Entsprechend war das Ziel des Forschungsvorhabens die Darstellung und Untersuchung der Lumineszenz von mit  $Mn^{4+}$  dotierten Borosulfaten variierender anionischer Substruktur.

Auf dem Weg dorthin musste zunächst unser Wissen über die Bildung und Vielfalt der anionischen Substrukturen in Abhängigkeit der Syntheseparameter wachsen. Anschließend sollten Borosulfate variierender Anionentopologie mit geeigneten Metallkationen für die Dotierung mit  $Mn^{4+}$  hergestellt werden und letztlich auch der Beweis der Nutzbarkeit durch spektroskopische Untersuchungen erbracht werden. Schlussendlich sollte uns die Nutzung einer Multianvil-Hochdruckpresse auch bei dem Erreichen unserer Ziele unterstützen.

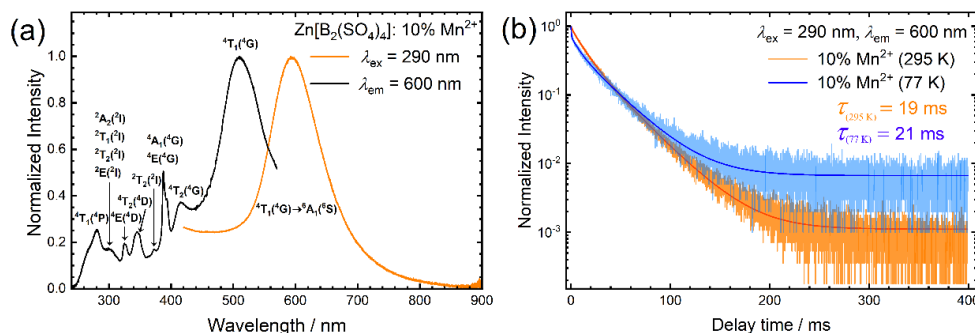
## 2. Durchgeführter Arbeitsplan und Ergebnisse

Im Rahmen des Projektzeitraums haben wir uns zunächst dem Ausbau der "Strukturbibliothek", d.h. der Synthese und Charakterisierung neuer Borosulfatanionen mit bspw.  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  sowie den zu  $Mn^{4+}$  isovalenten Kationen  $Ge^{4+}$  und  $Ti^{4+}$  gewidmet. Dabei haben wir verschiedene präparative Zugänge studiert. Neben Solvothermalreaktionen mit Oleum, haben wir auch  $SO_3$  als extrem starkes Oxidationsmittel genutzt und sogar versucht reine Säuren der Borosulfate<sup>[3]</sup> herzustellen, um diese als Edukt einzusetzen. Dabei ist es uns gelungen diverse neue Borosulfate mit unterschiedlichen Kationen darzustellen und zu charakterisieren. Bislang nicht erfolgreich waren wir jedoch bei der Synthese von Verbindungen vierwertiger Kationen. Daher haben wir im Zuge unseres Forschungsvorhabens neben den geplanten Synthesen noch weitere Metalle getestet und in keinem Fall ein Borosulfate mit Metallkationen einer höheren Oxidationsstufe als +3 stabilisieren können. Literaturbekannt sind mittlerweile "lediglich" Uranverbindungen der Borosulfate, welche  $U^{6+}$  jedoch innerhalb eines  $(UO_2)^{2+}$ -Kations aufweisen.<sup>[4]</sup> An einer möglichen druckinduzierten Bildung von  $Mn^{4+}$ -Borosulfaten arbeiten wir noch. Letzteres können wir nun deutlich effizienter studieren, da wir seit kurzem am Institut selbst über eine Multianvil-Pressen verfügen und somit nicht mehr auf externe Kooperationen angewiesen sind.

Dass eine Dotierung innerhalb des Systems der Borosulfate mit Mangan möglich ist, konnten wir dennoch zeigen. Hierzu diente die Verbindung  $Zn[B_2(SO_4)_4]$ , in der die annähernd oktaedrisch koordinierten  $Zn^{2+}$ -Ionen teilweise durch  $Mn^{2+}$ -Ionen substituiert werden können und anionische Schichten die positive Ladung kompensieren.<sup>[5]</sup>  $Mn^{2+}$  leuchtet in oktaedrischer Koordination vielfach auch rötlich.<sup>[6]</sup> Diese Emission rührt von einem Übergang innerhalb der im Ligandenfeld aufgespaltenen 3d-Orbitale her.<sup>[6]</sup> Da die Aufspaltung dabei allgemein auch von der Natur der umliegenden Liganden abhängig ist, variiert entsprechend die Emissionsfarbe der  $Mn^{2+}$ -Ionen.<sup>[6]</sup> Borosulfat-Anionen wurden bereits als schwach koordinierende Liganden beschrieben.<sup>[7]</sup> Die Lumineszenzspektren des mit  $Mn^{2+}$  dotierten  $Zn[B_2(SO_4)_4]$  bei Raumtemperatur sind in Abbildung 1 dargestellt. Trotz der oktaedrischen Koordination der eingebrachten  $Mn^{2+}$ -Ionen zeigt die Verbindung bei Raumtemperatur eine gelborange Lumineszenz bei etwa 590 nm, die sonst eher in  $Mn^{2+}$ -dotierten Chloridoperovskiten zu finden ist.<sup>[8]</sup> Gleichzeitig ergab die Analyse der elektronischen Parameter, dass die  $Mn^{2+}$ -Ligand-Bindung einen stärker ionischen Charakter aufweist, ähnlich zu Fluoriden.<sup>[9]</sup> Diese Analyse erlaubt es also nun, das untersuchte Borosulfate innerhalb der bekannten spektrochemischen Reihe einzuordnen.

Durch die strukturelle Vielfalt der Borosulfate sind vielfache Fortsetzungen der Studien denkbar

und durch systematische Kondensation von Borosulfaten ließe sich die Koordinationsstärke variieren und höchstwahrscheinlich auch weiter abschwächen. Unsere Annahme ist, dass niederdimensionalere Anionen noch schwächer koordinierend sein sollten als das untersuchte schichtenartige Borosulfat. Es soll daher in Zukunft geprüft werden, in wie weit sich auf diese Weise die Lumineszenz oktaedrisch koordinierter  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen noch weiter blauverschieben lässt.



**Abbildung 1.** (a) Anregungsspektrum (schwarz,  $\lambda_{em} = 600$  nm) und Emissionsspektrum (orange,  $\lambda_{ex} = 290$  nm) von  $\text{Zn}[\text{B}_2(\text{SO}_4)_4]$ : 10%  $\text{Mn}^{2+}$  bei Raumtemperatur mit Kennzeichnung der Übergänge des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions im Oktaederfeld. (b) Abklingkurven der Photolumineszenz des  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{Zn}[\text{B}_2(\text{SO}_4)_4]$  bei 77 K (blau) und 295 K (orange).<sup>[9]</sup>

### 3. Fazit

Im Rahmen des Projektzeitraums haben wir unsere Strukturbibliothek von Borosulfaten mit verschiedenen Metallen und anionischen Substrukturen ergänzen können. Wenngleich wir bislang (noch) nicht zeigen konnten, dass Borosulfate mit  $\text{Mn}^{4+}$  oder dotiert mit  $\text{Mn}^{4+}$  beständig sind, gelang jedoch die Dotierung einer geeigneten Borosulfat-Wirtsstruktur mit  $\text{Mn}^{2+}$  und dessen spektroskopische Charakterisierung. Es gilt nun zusätzliche Studien mit noch schwächer koordinierenden Borosulfat-Anionen durchzuführen und weitere Wege zu finden um Borosulfate vierwertiger Metalle zu stabilisieren und deren Eigenschaften in Abhängigkeit verschiedener anionischer Substrukturen zu studieren.

### 4. Literatur

- [1] Z. Zhou, N. Zhou, M. Xia, M. Yokoyama, H. T. Hintzen, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9143–9161.
- [2] J. Bruns, H. A. Höpfe, M. Daub, H. Hillebrecht, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7966–7980.
- [3] M. Hämmer, L. C. Pasqualini, S. S. Sebastian, H. Huppertz, H. A. Höpfe, J. Bruns, *Dalton. Trans.* **2022**, *51*, 15458–15466.
- [4] T. F. M. Sweet, D. E. Felton, J. E. S. Szymanowski, P. C. Burns, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 15953–15960.
- [5] L. C. Pasqualini, H. Huppertz, J. Bruns, *Inorganics* **2019**, *7*, 145–154.
- [6] Q. Zhou, L. Dolgov, A. M. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M. D. Dramicanin, M. G. Brik, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2652–2671.
- [7] P. Netzsch, M. Hämmer, P. Gross, H. Bariss, T. Block, L. Heletta, R. Pöttgen, J. Bruns, H. Huppertz, H. A. Höpfe, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4387–4397.
- [8] M. C. Marco de Lucas, F. Rodríguez, C. Prieto, M. Verdaguer, M. Moreno, H. U. Güdel, *Radiat. Eff. Defects Solids* **1995**, *135*, 95–100.
- [9] L. M. Träger, L. C. Pasqualini, H. Huppertz, J. Bruns, M. Suta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202309212; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202309212.