

# Schlussbericht für das BMBF-Forschungsvorhaben **Tasteful**

Tracer Based Sorting – ein effizientes und flexibles  
Sortier- und Recyclingsystem für Kunststoffe



Karlsruhe, 31.7.2023

**Förderkennzeichnung:** 033RK088D

**Keywords zum Verbund (max. 10):**

Verpackungen, Sortierung, Identifikation, Markersystem, Stoffstrommanagement, werkstoffliche Verwertung, Polymere, Objekterkennung, Tracer Based Sorting, SORT4CIRCLE

**Zuordnung zum Schwerpunktthema der Bekanntmachung:**

**Verbundkoordinator:**

Markus Reisacher  
Polysecure GmbH  
St. Georgener Str. 19  
79111 Freiburg  
Tel. +49 761 5579785 14  
E-Mail: [markus.reisacher@polysecure.eu](mailto:markus.reisacher@polysecure.eu)

**Autoren:**

Andrey Turshatov und Bryce Richards

## Abschlussbericht gemäß Anlage 2 zu Nr. 3.2 BNBest – BMBF 98

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>2</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>3</b>
<b>I. TEIL – KURZDARSTELLUNG.....</b>	<b>4</b>
1.    AUFGABENSTELLUNG .....	4
2.    VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE .....	4
3.    WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND, AN DEN ANGEKNÜPFT WURDE .....	4
4.    PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS .....	5
5.    WESENTLICHE ERGEBNISSE.....	6
6.    ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN .....	6
<b>II. TEIL – EINGEHENDE DARSTELLUNG .....</b>	<b>7</b>
1.    VERWENDUNG DER ZUWENDUNG UND ERZIELTE ERGEBNISSE.....	7
<i>AP3: Tracer-Entwicklung.....</i>	<i>7</i>
2.    WICHTIGSTE POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES .....	14
3.    NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT .....	14
4.    VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE .....	14
5.    FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIET DES VORHABENS BEI ANDEREN STELLEN.....	16
6.    ERFOLGTE UND GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN DER ERGEBNISSE .....	16
<i>Tagungsbeiträge:.....</i>	<i>16</i>
<i>Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften: .....</i>	<i>16</i>
<b>III. TEIL – ERFOLGSKONTROLLBERICHT .....</b>	<b>17</b>
<b>IV. ANHANG .....</b>	<b>20</b>
LITERATURVERZEICHNIS .....	20

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Spektren der UC-Lumineszenz: GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) co-dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ und $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ Ionen .....	7
Abbildung 2: (a) Einfluss der $\text{Yb}^{3+}$ -Konzentration im GOS-Marker auf das R/G-Verhältnis; (b) Einfluss der $\text{Er}^{3+}$ -Konzentration im GOS-Marker auf das R/G-Verhältnis; (c) Einfluss des $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Verhältnisses auf das R/G-Verhältnis; (d) R/G-Verhältnis für verschiedene Oxysulfidwirts bei ähnlicher Konzentration von $\text{Yb}^{3+}$ und $\text{Er}^{3+}$ .....	8
Abbildung 3: (a) Röntgenbeugungsdaten für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Ionen. (b) UC-Lumineszenzspektren für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Ionen	10
Abbildung 4: (a) Röntgenbeugungsdaten für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$ -Ionen. (b) UC-Lumineszenzspektren: GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$ -Ionen....	10
Abbildung 5: (a) Röntgenbeugungsdaten für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ -Ionen. (b) UC-Lumineszenzspektren: GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ -Ionen...	11
Abbildung 6: (a) Röntgenbeugungsdaten für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Ionen. (b) UC-Lumineszenzspektren: GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Ionen..	11
Abbildung 7: Röntgenbeugungsdaten für $\text{SrY}_2\text{O}_4$ kodierte mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen; (b) UC-Lumineszenzspektren: $\text{SrY}_2\text{O}_4$ kodierte mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen .....	12
Abbildung 8: Röntgenbeugungsdaten für $\text{BaY}_2\text{O}_4$ kodierte mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen .....	12
Abbildung 9: Röntgenbeugungsdaten für $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ kodierte mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen; (b) UC-Lumineszenzspektren: $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ kodierte mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen .....	13
Abbildung 10: R/G-Verhältnis für $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ kodierte mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen; (b) UC-Lumineszenzspektren: $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ kodierte mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen .....	13
Abbildung 11: Web of Science Zitationsbericht mit Schlüsselwörtern „lanthanides+upconversion“ .....	16

# **I. TEIL – KURZDARSTELLUNG**

## **1. Aufgabenstellung**

Das Fördervorhaben „Tasteful“ wurde mit dem Ziel durchgeführt, die neue Sortiertechnologie „Tracer-Based-Sorting“ für die Sortierung von Post-Consumer-Kunststoffabfällen zu optimieren. Bei Tracer-Based-Sorting werden spezielle Fluoreszenz-Partikel verwendet, die bei geeigneter Anregung eine charakteristische Fluoreszenzstrahlung abgeben. Damit markierte (Verpackungs-)Objekte erhalten ein vom Packstoff unabhängiges Sortiermerkmal. Durch Kombination von Tracern können verschiedene Codes erzeugt werden, sodass anhand dieses Merkmals nach frei definierbaren Kriterien sortiert werden kann. Dieses Verfahren kann die derzeit verbreitete Sortierung mit Hilfe von Nahinfrarot-Spektroskopie ergänzen oder sogar ersetzen. Bisher nicht trennbare Fraktionen wie z.B. Verpackungen mit und ohne Lebensmittelkontaktzulassung, schwarze Kunststoffe oder bestimmte Kunststoff-Unterklassen können damit sortiert werden. Mit Tracer-Based-Sorting können somit hochwertigere Rezyklate erzeugt und eine vollständige Kreislaufführung von Kunststoffverpackungen erst ermöglicht werden.

Im Rahmen des Projekts „Tasteful“ sollten Wirtschaftlichkeit und technologische Anwendbarkeit auf einen Stand gebracht werden, der eine Markteinführung des Verfahrens möglich macht. Anregungs- und Detektionstechnologie für die Tracer sollten verbessert, die spektrale Reinheit der Fluoreszenz optimiert und die Sortierung durch Integration von Objekterkennungs- und Machine-Learning-Technologien weiterentwickelt werden.

## **2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Die prinzipielle Funktionsweise der Technologie und deren Einsetzbarkeit im Verpackungsrecycling war vor Projektbeginn bereits grundsätzlich gezeigt worden (maßgeblich im Rahmen des BMBF-Projekts MaReK<sup>1</sup>). In diesem Projekt galt es jedoch nachzuweisen, dass ausreichend viele verschiedene Fraktionen mit ausreichend hoher Güte unterschieden werden können, um eine hohe Akzeptanz der Technologie durch die relevanten Marktakteure sicherzustellen.

## **3. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Der Stand der Technik bei der Sortierung von Post-Consumer-Kunststoffverpackungen sind Nahinfrarot-(NIR)-Sortieranlagen, die das charakteristische Reflexionsspektrum verschiedener Kunststoffsorten unter breitbandiger Beleuchtung auswerten. Diese Technologie ist darauf angewiesen, dass 1. das relevante Material an der Oberfläche liegt, d.h. nicht von großflächigen Etiketten oder Schichten aus anderen Materialien (z.B. bei Multilayer-Verpackungen) verdeckt wird, 2. die Reflektivität im NIR-Bereich ausreichend hoch ist, und 3. die vorhandene Information ausreicht, um eine geeignete

---

<sup>1</sup> BMBF-Förderprojekt „Entwicklung eines Markerbasierten Sortier- und Recyclingsystems für Kunststoffverpackungen“ (Akronym: MaReK, FKZ: 033R195A bis E), Projektlaufzeit Juli 2017 – Dezember 2020. Mehr Informationen unter <http://www.hs-pforzheim.de/marek>.

Sortierentscheidung zu treffen (z.B. nicht bei funktional definierten Kategorien wie Lebensmittelkontakt). Tracer-Based-Sorting hat diese Einschränkungen nicht, da die verfügbaren Codes prinzipiell unabhängig vom Packstoff sind und frei vergeben werden können.

Anorganische Stokes-Leuchtstoffe werden vor allem für den Einsatz in Leuchtmitteln wie LEDs intensiv erforscht und produziert. Diese Leuchtstoffe müssen in der Lage sein, im sichtbaren Lichtbereich (VIS) zu emittieren, weshalb sie durch Anregung im höherenergetischen Bereich, beispielsweise durch UV-Licht, aktiviert werden. Durch diese Anregung erzielen solche Materialien hohe Quantenausbeuten, die sich im zweistelligen Prozentbereich bewegen. In den letzten Jahren haben sogenannte Upconversion-Materialien zunehmend an Bedeutung gewonnen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie wesentlich einfacher durch Infrarotstrahlung (IR) angeregt werden können und über Mehrphotonen-Prozesse auch im Bereich des sichtbaren Lichts (VIS) emittieren. Ein anschauliches Beispiel für solche Materialien sind Leuchtstoffe, die Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) und Erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) enthalten und eine Quantenausbeute von 3-5% aufweisen. Die Entwicklung dieser Leuchtstoffe konzentriert sich auf verschiedene Aspekte wie Kosten, Einfachheit der Synthese, Stabilität und Biokompatibilität. Es ist von großer Bedeutung, dass die Herstellungskosten angemessen sind und die Synthese der Leuchtstoffe einfach und effizient durchgeführt werden kann. Darüber hinaus strebt man eine hohe Stabilität der Materialien an, um eine langfristige und zuverlässige Leuchtleistung zu gewährleisten. Nicht zuletzt ist auch die Biokompatibilität ein wichtiger Faktor, insbesondere wenn die Leuchtstoffe in medizinischen Anwendungen eingesetzt werden sollen. Beispiele für solche anorganischen Leuchtstoffe sind  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ . Diese Materialien zeigen vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich ihrer Leuchteigenschaften und werden daher intensiv erforscht, um ihre Einsatzmöglichkeiten in der TBS-Technologie weiter zu verbessern. Ein Problem besteht darin, dass  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen mehrere Emissionslinien im sichtbaren bis nahen Infrarotbereich aufweisen, was zu Überschneidungen mit den Emissionslinien anderer Lanthanide (wie  $\text{Ho}^{3+}$  (im Bereich 500-600 nm) und  $\text{Tm}^{3+}$  (im Bereich 750-850 nm)) führen kann [1]. Um durch die Kombination der Lumineszenz von  $\text{Er}^{3+}$ -,  $\text{Ho}^{3+}$ - und  $\text{Tm}^{3+}$ -Ionen möglichst viele einzigartige Lumineszenzcodes zu erzeugen, verringert dieses Übersprechen die Zahl der möglichen Kombinationen erheblich. Daher ist es wichtig, einen mit  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Er}^{3+}$  dotierten Marker zu entwickeln, der ausschließlich im roten Spektralbereich (zwischen 600 und 700 nm) emittiert. Für mehrere anorganische Kristalle wurde berichtet, dass die  $\text{Er}^{3+}$ -Lumineszenz im Bereich von 600 - 700 nm im Vergleich zur Lumineszenz im Bereich von 500 - 600 nm und 750 - 850 nm auf verschiedene Weisen verstärkt werden kann [2], darunter:

- (1) Durch Änderung der Konzentration von  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$ .
- (2) Durch Änderung der Synthesebedingungen.
- (3) Durch Co-Dotierung mit Übergangsmetallen.
- (4) Durch Kontrolle der Phononenenergie des Wirtskristalls.

Im Projekt Tasteful wurden diese Ansätze mit dem Ziel untersucht, eine reine rote (600-700 nm) Upconversion-Lumineszenz von anorganischen Tracern mit hoher Quantenausbeute zu erreichen.

#### **4. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das KIT hat in diesem Projekt die folgenden Hauptthemen verfolgt:

- Untersuchung von  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  dotierten lumineszierenden Materialien, die eine verbesserte Farbreinheit der  $\text{Er}^{3+}$  Lumineszenz zeigen könnten (erhöhte Emission im roten Bereich des Spektrums und reduzierte Emission im grünen Bereich des Spektrums).
- Synthese neuer lumineszierender Tracer auf der Grundlage der oben vorgeschlagenen Ansätze (1)-(4).
- Charakterisierung der Tracer mit verschiedenen physikalischen und optischen Methoden. Weitergabe der gewonnenen Informationen an Polysecure, um die Anwendbarkeit lumineszierender Tracer für das Kunststoffrecycling zu verbessern.

## 5. Wesentliche Ergebnisse

Die Fähigkeit eines Tracers, reine rote Lumineszenz im Bereich von 500 bis 700 nm zu erzeugen, wird durch das R/G-Verhältnis beschrieben, wobei R die Integralintensität des Lumineszenzpeaks im Bereich von 600 bis 700 nm und G die Integralintensität im Bereich von 500 bis 600 nm ist. Dieses Verhältnis gibt somit an, wie stark die rote Upconversion-Lumineszenz ausgeprägt ist. Je größer das R/G-Verhältnis ist, desto reiner ist die rote Lumineszenz. Für den Tracer  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  wurde ein Referenzwert von  $\text{R/G} = 2,7$  festgelegt, und das Ziel des Projekts war es, das R/G-Verhältnis zu erhöhen. Zu Beginn des Projekts wurde dieses Referenz-R/G-Verhältnis durch die Ermittlung der optimalen Dotierungskonzentration von  $\text{Yb}^{3+}$ - und  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen und geeigneter Synthesebedingungen, insbesondere des  $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Flux}$ -Verhältnisses, erreicht. Die Co-Dotierung mit Übergangsmetallen wie  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  führte nicht wesentlich zu einer Verbesserung des R/G-Verhältnisses. Nur bei der Co-Dotierung mit  $\text{Mn}^{2+}$  wurde ein höheres R/G-Verhältnis von 3.2 erreicht. Neue anorganische Wirtsmaterialien zeigen beeindruckende Fortschritte bei der Steigerung des R/G-Verhältnisses. Bei den untersuchten Wirtskristallen  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  und  $\text{ZnBaY}_2\text{O}_5$  steigt das R/G-Verhältnis auf 4.2 bzw. 7.2 und 10.7 an. Von besonderer Bedeutung ist die Kombination eines hohen R/G-Verhältnisses mit einer hohen Quantenausbeute bei der Aufwärtskonversion, die für den  $\text{ZnBaY}_2\text{O}_5$ -Wirt nachgewiesen werden konnte. Diese Erkenntnisse verdeutlichen die Bedeutung der Optimierung verschiedener Parameter und der Erforschung neuer Wirtsmaterialien zur Verbesserung des R/G-Verhältnisses bei Upconversion-Lumineszenz.

## 6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Für die Entwicklung neuer Lumineszenz-Tracer hat das KIT eine Forschungskooperation mit der University of Free States (Bloemfontein, Südafrika) und dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf aufgebaut.

## II. TEIL – EINGEHENDE DARSTELLUNG

### 1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Im Folgenden sind die Arbeiten in AP 3 dargestellt, bei dem das KIT die Federführung innehatte und wesentliche Beiträge erbracht hat. Projektergebnisse in den anderen Arbeitspaketen sind in den Berichten der Projektpartner zu finden.

#### AP3: Tracer-Entwicklung

Ziel: Ziele dieses Arbeitspakets sind die Erzeugung neuer eindeutig identifizierbarer Codes auf Basis der Kombination der drei Basismarker. Hierzu sollen spektral reinere Marker synthetisiert und durch Mischung die neuen Codes erzeugt werden. Die Arbeitspaketstruktur richtet sich nach den verwendeten Methoden zur Optimierung der Marker.

Um lumineszierende Codes zu entwickeln, sollten die Marker keine überlappenden Lumineszenzspektren aufweisen. In der Realität zeigen jedoch GOS- und YOS-basierte Marker, die mit  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Ho}^{3+}$  dotiert sind, eine starke spektrale Überlappung zwischen 525 und 575 nm (Abbildung 1). Daher ist es wünschenswert, diese Überlappung zu verringern, indem die grüne Lumineszenz in den  $\text{Er}^{3+}$ -dotierten Markern unterdrückt wird.

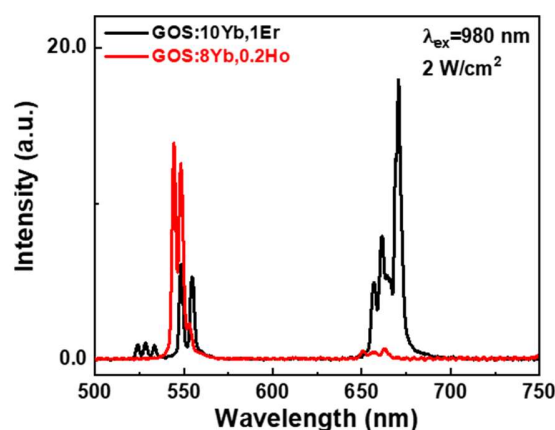


Abbildung 1: Spektren der UC-Lumineszenz: GOS (Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) co-dotiert mit Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> und Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> Ionen

In diesem Fall ist das Verhältnis der Intensitäten der roten und grünen Er<sup>3+</sup>-Peaks (R/G-Verhältnis) ein Indikator für die Farbreinheit, und unser Ziel ist es, dieses Verhältnis zu erhöhen. Das R/G-Verhältnis kann auf verschiedene Weisen eingestellt werden:

1. Durch die Änderung der Er<sup>3+</sup>- und Yb<sup>3+</sup>-Konzentration.
2. Durch die Änderung der synthetischen Bedingungen.
3. Durch die Co-Dotierung mit Übergangsmetallen.
4. Durch das Management der Phononenenergie des Wirtskristalls.

Wichtig ist, dass die Farbumwandlung nicht mit einer starken Abnahme der Lumineszenz einhergeht. Leider wird die Herstellung von Materialien mit dem besten in der Literatur beschriebenen R/G-Verhältnis oft auf Kosten einer Verringerung der Quantenausbeute der Lumineszenz erreicht.

### AP3.1: Verbesserung der Farbe durch Änderung der Lanthanid-Konzentration

#### Ziel:

Die Relaxation angeregter Zustände von Lanthaniden und damit die Emissionsfarbe werden durch Energieübertragungs- und Kreuzrelaxationsprozesse bestimmt. Die Effizienz dieser Prozesse hängt von der Konzentration der Ionen ab. Daher kann die Anpassung des Konzentrationsverhältnisses ( $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ) ein wirksames chemisches Werkzeug zur Verbesserung der Farbe sein.

#### Ergebnisse:

##### *Änderung der $\text{Er}^{3+}$ - und $\text{Yb}^{3+}$ -Konzentration*

Abbildung 2 (a) und (b) zeigen die Veränderung des R/G-Verhältnisses für verschiedene Konzentrationen von  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$ . Das R/G-Verhältnis sinkt mit steigender  $\text{Er}^{3+}$ -Konzentration und steigt mit zunehmender  $\text{Yb}^{3+}$ -Konzentration. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die optimale  $\text{Er}^{3+}$ -Dotierungskonzentration bei 1-2 mol-% liegt, während  $\text{Yb}^{3+}$  ein Optimum im Bereich von 10-15 mol-% aufweist. Eine weitere Erhöhung der  $\text{Yb}^{3+}$ -Konzentration  $> 15$  Mol-% führt zu einer starken Abnahme der Lumineszenzintensität.

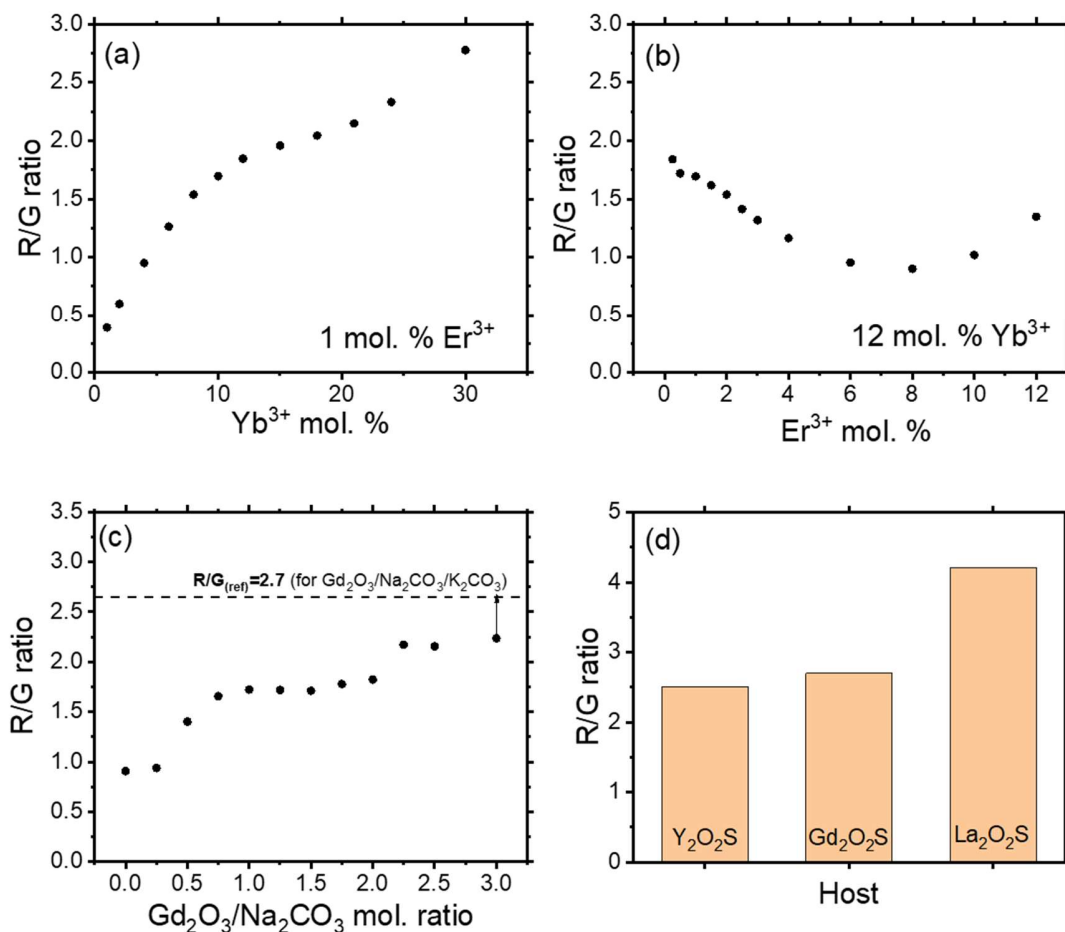


Abbildung 2: (a) Einfluss der  $\text{Yb}^{3+}$ -Konzentration im GOS-Marker auf das R/G-Verhältnis; (b) Einfluss der  $\text{Er}^{3+}$ -Konzentration im GOS-Marker auf das R/G-Verhältnis; (c) Einfluss des  $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Verhältnisses auf das



R/G-Verhältnis; (d) R/G-Verhältnis für verschiedene Oxsulfidwirte bei ähnlicher Konzentration von Yb<sup>3+</sup> und Er<sup>3+</sup>.

#### *Änderung der synthetischen Bedingungen und Modifizierung des anorganischen Wirts:*

Abbildung 2 (c) zeigt, wie die Verwendung von Flussmitteln das R/G-Verhältnis verbessern kann. Die Synthese bei einem Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verhältnis von >2.5 verbessert die Reinheit der Markerfarbe erheblich. Eine weitere Optimierung der Synthesebedingungen (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Flussmittel, Rampenrate, Produktwäsche) führt zu einem R/G-Verhältnis nahe 2.5 für GOS(Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)- und YOS(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S)-basierte Marker (Abbildung 3.2d). In der weiteren Diskussion wird ein Referenz-R/G-Verhältnis von 2.7 verwendet, um festzustellen, ob eine Änderung des Markers die Farbe verbessert oder verschlechtert. Beispielsweise haben LOS-Marker (auf La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S-Basis) ein viel besseres R/G-Verhältnis (4.2), aber LOS-Marker sind chemisch weniger stabil und können in der Praxis nicht verwendet werden.

#### AP3.2: Verbesserung der Farbe durch Co-Dotierung mit Übergangsmetallen

##### **Ziel:**

Mehrere Übergangsmetall-Ionen wie Cr<sup>3+</sup> und Mn<sup>2+</sup> weisen eine starke sichtbare Absorption auf und können selektiv die Anregungszustände von Lanthaniden beeinflussen. Es wird erwartet, dass beispielsweise Mn<sup>2+</sup> den grün emittierenden Zustand von Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) selektiv löscht und somit eine rein rote Farbe des Markers ermöglicht.

##### **Ergebnisse:**

Um das R/G-Verhältnis zu verbessern, haben wir versucht, die GOS-Marker mit Übergangsmetall-Ionen wie Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> und Mn<sup>4+</sup> zu dotieren. Die starke optische Absorption der ausgewählten Ionen im sichtbaren Bereich hat uns dazu veranlasst, GOS-Marker zu untersuchen, die in einem breiten Konzentrationsbereich (0.1-10%) co-dotiert sind. Die R/G-Werte und die Quantenausbeute der neuen Proben werden mit dem Referenz-R/G-Wert (R/G=2.7) und der Referenzquantenausbeute (UCQY=1.1%) der GOS:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>-Proben verglichen. Abbildung 3 (a) zeigt, dass die GOS-Phase durch die Co-Dotierung mit Ti<sup>4+</sup> unverändert bleibt. Abbildung 3 (b) zeigt ein anschauliches Beispiel einer GOS:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>-Probe, die zusätzlich mit 2% Ti<sup>4+</sup> (TiO<sub>2</sub> als Quelle für Ti<sup>4+</sup>) dotiert wurde. Die Verwendung von Ti<sup>4+</sup> als Dotierstoff führt zu einer Verringerung sowohl des R/G-Verhältnisses (R/G=2.2) als auch der Quantenausbeute (UCQY=0.4 %) bei der Aufwärtskonversion. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn teilweise reduziertes TiO<sub>2</sub> als Quelle für Ti<sup>3+</sup>-Ionen (anstatt Ti<sup>4+</sup>) zur Dotierung der GOS:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>-Probe verwendet wurde (Abbildung 4Abbildung 3).

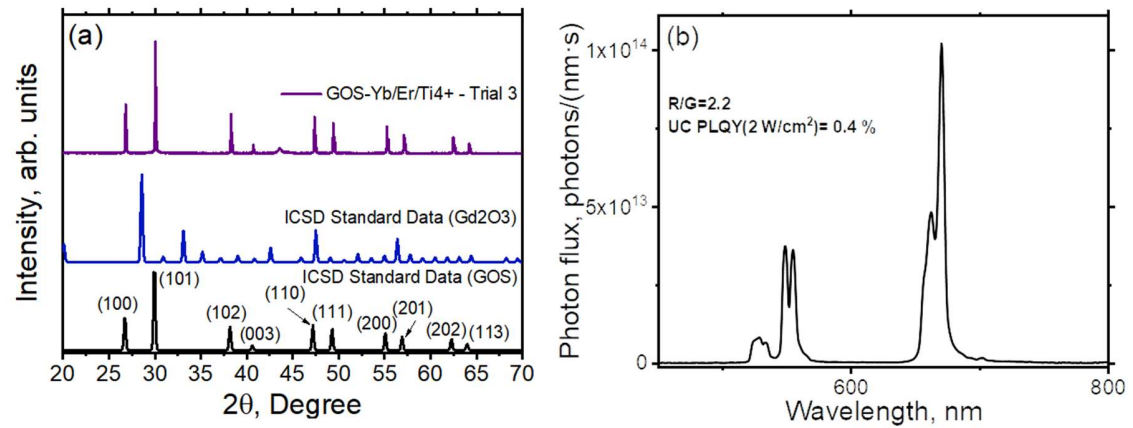


Abbildung 3: (a) Röntgenbeugungsdaten für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Ionen. (b) UC-Lumineszenzspektren für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Ionen

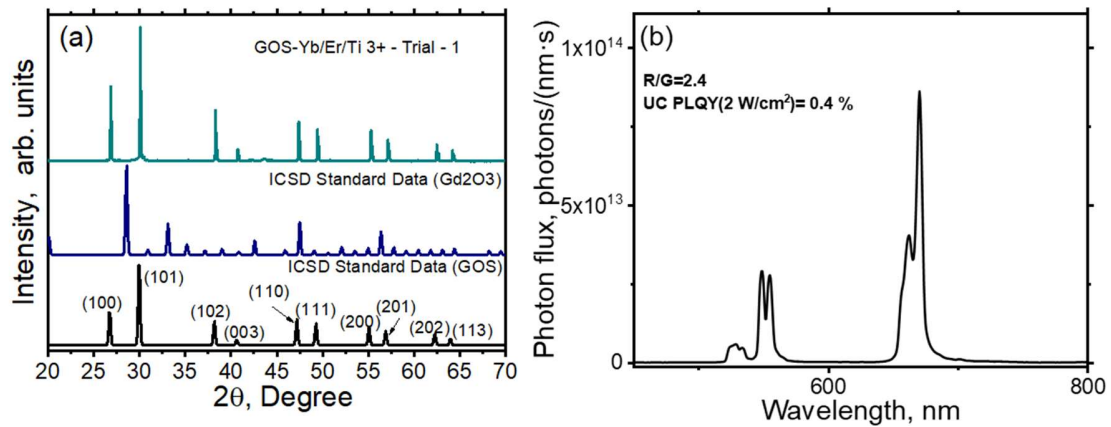


Abbildung 4: (a) Röntgenbeugungsdaten für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$ -Ionen. (b) UC-Lumineszenzspektren: GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$ -Ionen

Weitere Untersuchungen zur Dotierung mit Übergangsmetallen zeigen, dass  $\text{Cr}^{3+}$  das R/G-Verhältnis leicht verbessern kann ( $\text{R/G}=2.8$ ). Der Preis dafür ist jedoch ein Rückgang der UCQY auf bis zu 0.6 % (Abbildung 5). Darüber hinaus ermöglicht die Dotierung mit  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen eine Verbesserung des R/G-Verhältnisses ( $=3.1$ ) bei unveränderter UCQY von 1.2% (Abbildung 6).

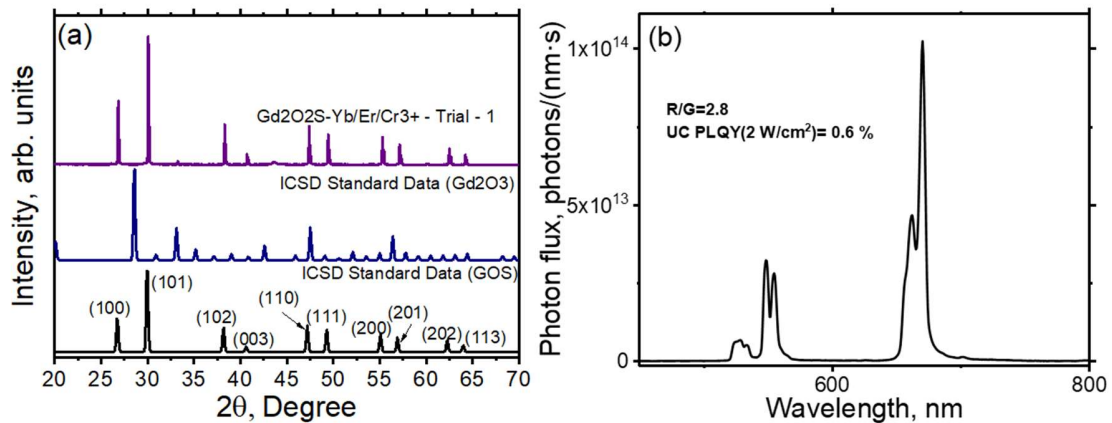


Abbildung 5: (a) Röntgenbeugungsdaten für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ -Ionen. (b) UC-Lumineszenzspektren: GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ -Ionen

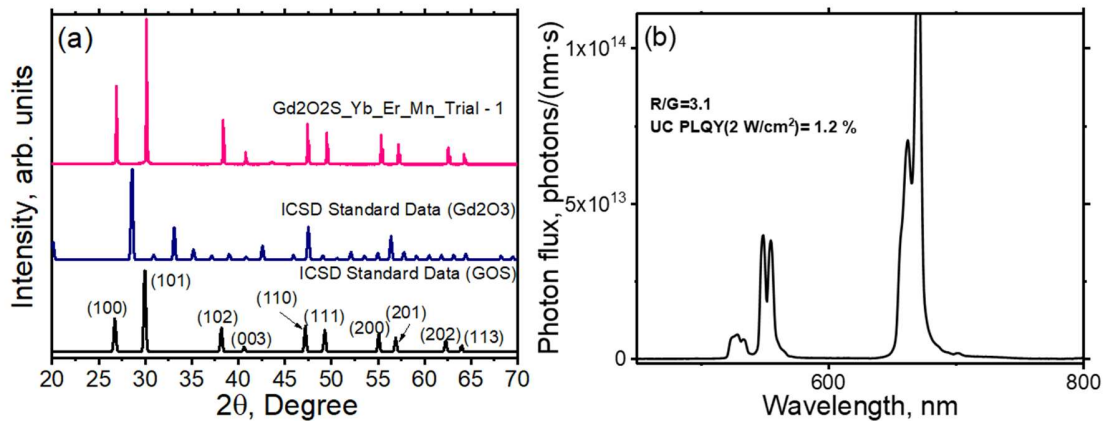


Abbildung 6: (a) Röntgenbeugungsdaten für GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Ionen. (b) UC-Lumineszenzspektren: GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) dotiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Ionen

Trotz eines etwas besseren R/G-Verhältnisses in der GOS: $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ -Probe ist die Dotierung von Gadoliniumsulfidkristallen mit Übergangsmetallen kein bahnbrechendes Konzept, und es müssen alternative Methoden entwickelt werden.

### AP3.3: Verbesserung der Farbe durch Management der Phononen-Energie des Wirtskristalls

#### Ziel:

Die Phononenenergie des kristallinen Wirts beeinflusst die Rate der Multiphononenrelaxation und hat somit einen starken Einfluss auf die stationäre Population der angeregten Niveaus. Durch diese Veränderungen der Phononenenergie kann die Multiphononen-Relaxationsrate der Zustände  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{S}_{3/2}$  und  $\text{Er}^{3+} : ^4\text{F}_{9/2}$  beeinflusst werden, was potenziell zu einer signifikanten Verbesserung der Farbreinheit führen kann.

#### Ergebnisse:

Es wird angenommen, dass zur Verbesserung des R/G-Verhältnisses die Phononenenergie des kristallinen Wirts leicht erhöht werden sollte. Dadurch wird die Rate des nicht-radiativen Übergangs vom  $\text{Er}^{3+}{}^4\text{S}_{1/2}$ -Niveau zum  $\text{Er}^{3+}{}^4\text{F}_{9/2}$ -Niveau erhöht, was zu einer erhöhten roten Lumineszenzausbeute führt. Es ist jedoch wichtig, einen starken Anstieg der Phononenenergie zu vermeiden, da dies zu einem allgemeinen Rückgang der UCQY führen kann. Zudem sollte ein neuer Wirt eine geschichtete Kristallstruktur aufweisen, ähnlich wie  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ , um die Konzentrationslöschung durch Kreuzrelaxation zu minimieren. Der starke Kreuzrelaxationsprozess mit dem  $\text{Er}^{3+}{}^4\text{S}_{3/2}$ -Zustand konkurriert mit dem nicht-radiativen Übergang vom  $\text{Er}^{3+}{}^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau zum  $\text{Er}^{3+}{}^4\text{F}_{9/2}$ -Niveau und kann die Ausbeute der roten Lumineszenz verringern. Abbildung 7 zeigt die Phasenreinheit eines neuen  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ -Materials und die Lumineszenz von  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ , das mit  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$  dotiert ist. Obwohl dieses Material ein sehr hohes R/G-Verhältnis aufweist ( $\text{R/G}=7.2$ ), ist der UCQY-Wert zu niedrig, um für die praktische Anwendung in der Kunststoffsortierung relevant zu sein. Leider waren unsere Versuche,  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  zu synthetisieren, um die UCQY zu erhöhen, nicht erfolgreich, wie in Abbildung 8 gezeigt wird, wo die XRD-Reflexe nicht mit den Referenzreflexen übereinstimmen.

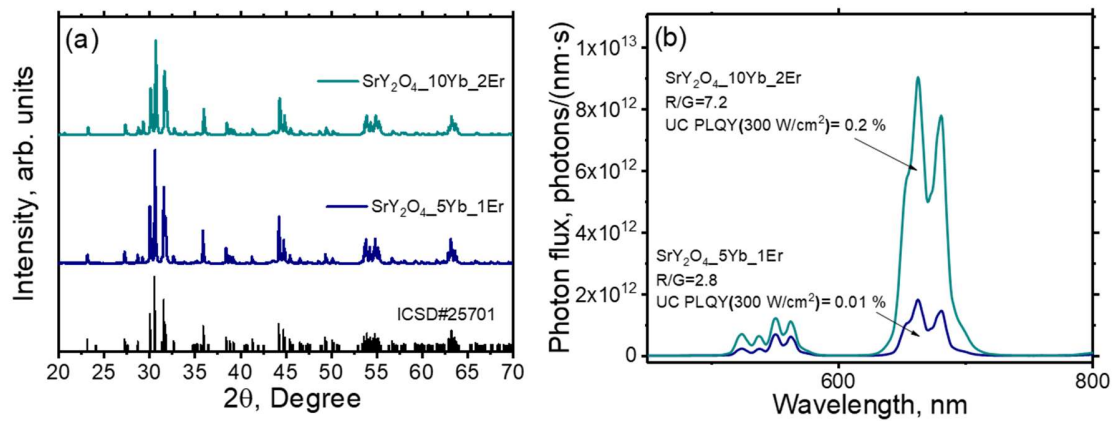


Abbildung 7: Röntgenbeugungsdaten für  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  kodiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen; (b) UC-Lumineszenzspektren:  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  kodiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen

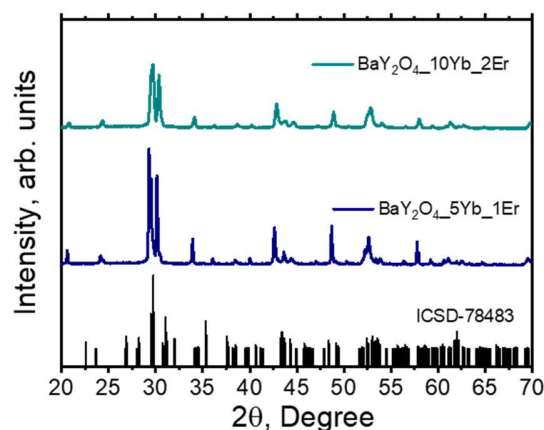


Abbildung 8: Röntgenbeugungsdaten für  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  kodiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen

Ein nächster Schritt zur Verbesserung der UCQY ist die Synthese von  $\text{ZnBaY}_2\text{O}_5$ -Material. Dieses Material kann entweder durch Hochtemperatur-Festkörperreaktion oder Co-Fällungsmethode hergestellt werden. Abbildung 9 zeigt, dass  $\text{ZnBaY}_2\text{O}_5$ -Materialien, die

mit  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Er}^{3+}$  dotiert sind, eine nahezu rote Lumineszenz mit einem sehr hohen R/G-Verhältnis (10.7) und einer hohen UCQY von 3.3% für rote Lumineszenz aufweisen. Darüber hinaus zeigt Abbildung 10 (a), dass das R/G-Verhältnis auf bis zu 18 erhöht werden kann, wenn die  $\text{Er}^{3+}$ -Dotierungskonzentration auf 20 Mol-% erhöht wird. Es ist jedoch zu beachten, dass eine so starke Erhöhung der  $\text{Er}^{3+}$ -Konzentration aufgrund der starken Kreuzrelaxation in Proben mit hoher  $\text{Er}^{3+}$ -Konzentration zu einer Abnahme der UCQY führt (Abbildung 10 (b)).

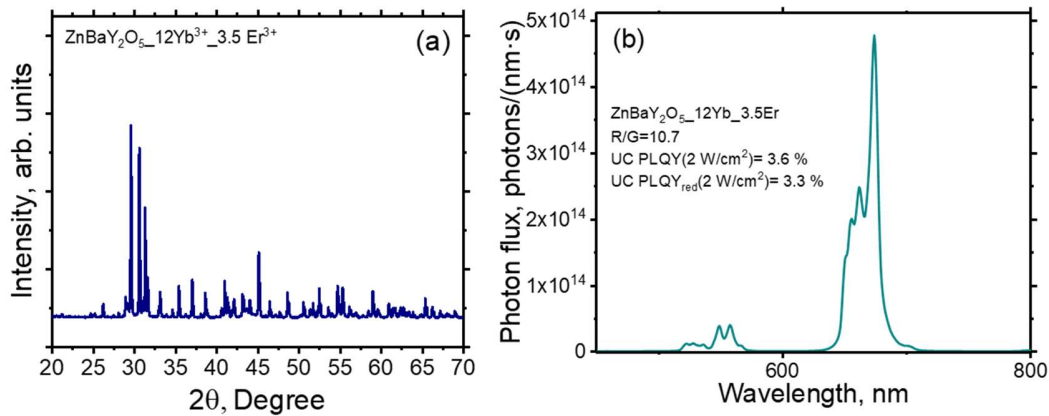


Abbildung 9: Röntgenbeugungsdaten für  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  kodiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen; (b) UC-Lumineszenzspektren:  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  kodiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen

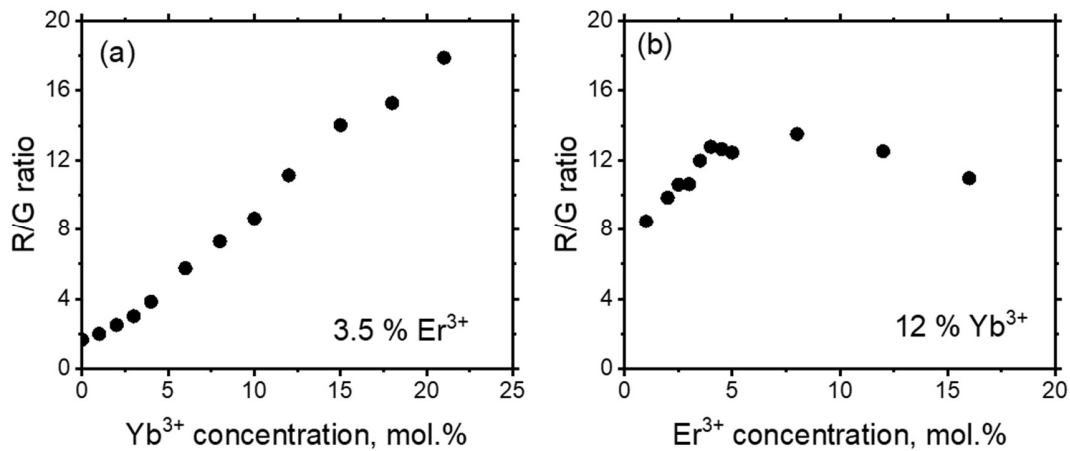


Abbildung 10: R/G-Verhältnis für  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  kodiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen; (b) UC-Lumineszenzspektren:  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  kodiert mit  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Ionen

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

**Bewilligte Zuwendung: 158.502,64 EUR**

Position Gesamtvorkalkulation	Entstandene Kosten, EUR
0813	4.056,30
0837	151.292,75
0838	2.788,29
Summe:	158.138,34

## 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Abschlussbericht dokumentierten Arbeiten waren zur Erreichung des Projektziels notwendig und geeignet. Ziel des Tasteful-Projekts war es, die Wirtschaftlichkeit der TBS-Technologie zu erhöhen. Die vorliegende Arbeit ist von hoher Bedeutung, da sie das Ziel verfolgt, neue eindeutig identifizierbare Codes auf der Basis der Kombination der drei Basismarker zu erzeugen. Um dieses Ziel zu erreichen, werden spektral reinere Marker synthetisiert und durch ihre Mischung werden die neuen Codes generiert.

Die Relaxation angeregter Zustände von Lanthaniden und damit die Emissionsfarbe werden durch Energieübertragungs- und Kreuzrelaxationsprozesse bestimmt. Die Effizienz dieser Prozesse ist stark von der Konzentration der Ionen abhängig. Daher stellt die Anpassung des Konzentrationsverhältnisses ( $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ) ein wirksames chemisches Werkzeug dar, um die Farbe der Marker zu verbessern (AP3.1).

Des Weiteren weisen mehrere Übergangsmetall-Ionen wie  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  eine starke sichtbare Absorption auf und können selektiv die Anregungszustände von Lanthaniden beeinflussen. Es wird erwartet, dass beispielsweise  $\text{Mn}^{2+}$  den grün emittierenden Zustand von  $\text{Er}^{3+}(^4\text{S}_{3/2})$  selektiv löscht und somit eine rein rote Farbe des Markers ermöglicht (AP3.2)

Angeichts dieser Zusammenhänge ist die geleistete Arbeit sowohl notwendig als auch angemessen. Durch die Erzeugung neuer Codes auf Basis der Kombination der drei Basismarker wird die Identifizierung von Objekten oder Materialien deutlich verbessert. Die Synthese spektral reiner Marker und die Variation der Konzentrationen von  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Er}^{3+}$  tragen zur Optimierung der Farbe und Identifizierbarkeit der Marker bei. Zudem eröffnet die selektive Beeinflussung der Anregungszustände von Lanthaniden durch Übergangsmetall-Ionen wie  $\text{Mn}^{2+}$  neue Möglichkeiten zur Erzielung reiner Farben (AP3.3).

Insgesamt ist die vorliegende Arbeit relevant und zielführend, da sie einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung der Marker-Technologie leistet und deren Anwendungsbereiche erweitert.

## 4. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projekts bieten sowohl für die Projektpartner als auch für externe Interessengruppen, die am Konsortiumsprojekt interessiert sind, ein bedeutendes Potenzial. Es ist besonders bemerkenswert, dass die Konsortialpartner bereits während der Projektlaufzeit aktiv begonnen haben, die Projektergebnisse zu nutzen und davon zu profitieren. Diese proaktive Herangehensweise verdeutlicht das Engagement des

Konsortiums, die Vorteile und praktischen Anwendungen der Projektergebnisse maximal auszuschöpfen.

- Projektskizze "New efficient upconversion and down-conversion phosphors for tracer-based sorting" - vorbereitet für die Zusammenarbeit mit Südafrika (University of Free State, Bloemfontain), Ausschreibung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) - in Vorbereitung

Für den Projektpartner Polysecure sind Marker mit optimierter Quanteneffizienz und/oder optimierter spektraler Reinheit von großer Bedeutung, da sie die Auswertungsmöglichkeiten vereinfachen, mehr unterscheidbare Codes ermöglichen und somit das Marktpotential der Technologie verbessern. Polysecure versucht vielversprechende Markermaterialien nach Möglichkeit in die industrielle Produktion zu überführen um sein Marker-Portfolio weiter auszubauen und weitere Märkte zu erschließen.

## 5. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Laut Web of Science werden jährlich ca. 240 Artikel mit den Schlagworten "lanthanides+upconversion" veröffentlicht. Viele dieser Publikationen befassen sich mit fluoridbasierten Nanomaterialien für biologische Anwendungen oder oxidbasierten Materialien für die Temperaturmessung. Die Entwicklung von Upconversion-Tracern, die auf drei Säulen beruhen: reproduzierbare und einfache Synthese, hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute und einzigartige Lumineszenzspektren, wird in diesen Publikationen jedoch nicht thematisiert. Hier ist das KIT in einer einzigartigen Position, da es über Know-how in allen diesen Bereichen verfügt.

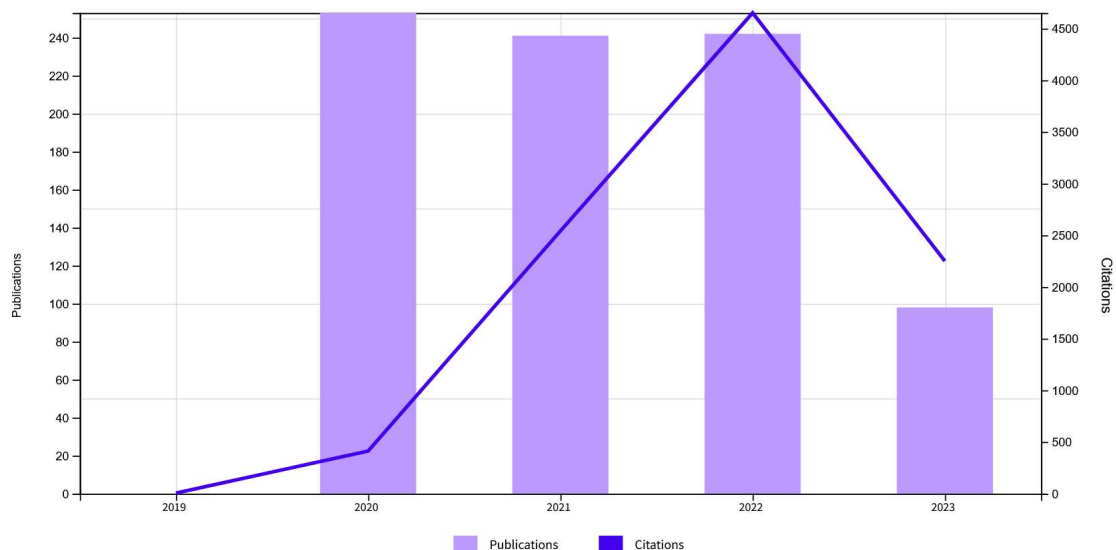


Abbildung 11: Web of Science Zitationsbericht mit Schlüsselwörtern „lanthanides+upconversion“

## 6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

### Tagungsbeiträge:

Die Projektergebnisse wurden auf folgenden Konferenzen vorgestellt:

- (i) Vortrag „Lanthanide-Based Phosphors for a New Technology in Plastic Recycling - Tracer-Based Sorting“, ICOOPMA-EuroDIM Konferenz, Gent, Belgien (2022);
- (ii) Vortrag „Application of Upconversion and Downshifting Luminescence of Lanthanide-Based Phosphors in Plastic Recycling“, SHIFT Konferenz, La Laguna, Spanien (2022);

### Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften:

- (i) Die wichtigsten wissenschaftlichen Ergebnisse der Synthese des reinen roten  $\text{ZnBaY}_2\text{O}_5$ -Tracers werden in einer peer-reviewed Zeitschrift veröffentlicht. Ein Manuskript wird derzeit für die Einreichung beim Journal of Material Chemistry C vorbereitet.