

Komplexní sloučeniny jako prekurzory pro přípravu nanomateriálů

Alena Klanicová

Katedra anorganické chemie

Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Komplexní sloučeniny jako prekurzory pro přípravu nanomateriálů

Komplexní sloučeniny



rozklad, redukce

Nanočástice sloučenin přechodných kovů nebo přímo kovů či nekovů

- Požadavky na syntézu:
 - nízká cena
 - jednoduché provedení
 - vysoká výtěžnost
 - vysoký stupeň konverze
 - vysoká kvalita produktu
 - nízká toxicita

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Komplexní sloučeniny používané pro přípravu nanočástic oxidů

- Karbonyly $[M_x(CO)_y]$



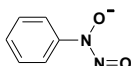
- Metalloceny



- Acetylacetonáty

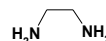


- Cupferronáty



- Alkoxidy $R-O^-$

- S dalšími ligandy: - ethylendiaminem



- deriváty imidazolu / benzimidazolu



- thiosemikarbazidy ...

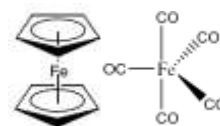


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

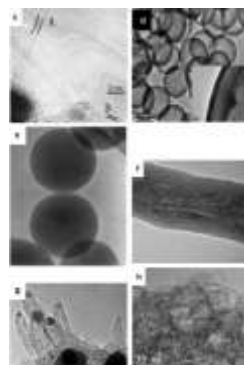
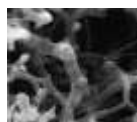


Karbonyly, metalloceny

- Prekurzory na přípravu nanočástic uhlíku
- Hlavní využití ferrocen, pentakarbonylželezo
- Metoda chemické depozice par



- Tvar výsledných nanočástic závisí na:
 - teplotě
 - tlaku
 - reakční atmosféře
 - typu reaktoru
 - přítomnosti dalších prvků – S, P, N..



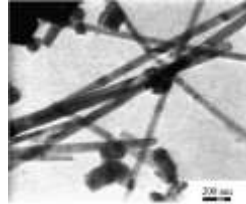
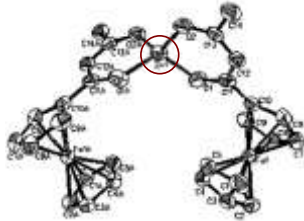
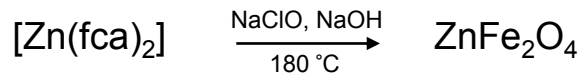
V.O. Nyamori et al., *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 2205 – 2222.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Ferrocenylové komplexy zinku

- Prekurzor pro přípravu nanotrubiček zinečnatých ferritů
- Jednoduchá syntéza:

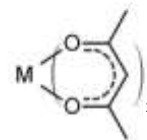


J. Zhao et al., *Mater. Lett.* 61 (2007) 4196 – 4198.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Acetylacetonáty



- Pro přípravu nanočástic oxidů kovů
- Netoxické, levné, snadno připravitelné, odolné vůči vzdušné vlhkosti
- Z $\text{M}(\text{acac})_x$ dosud připraveny nanočástice TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , V_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , HfO_2 , SnO_2
- Postup: Při vysokoteplotní syntéze (200 – 400 °C) se $\text{M}(\text{acac})_x$ zahřívá s „capping“ solventy, které zabrání shlukování nanočástic

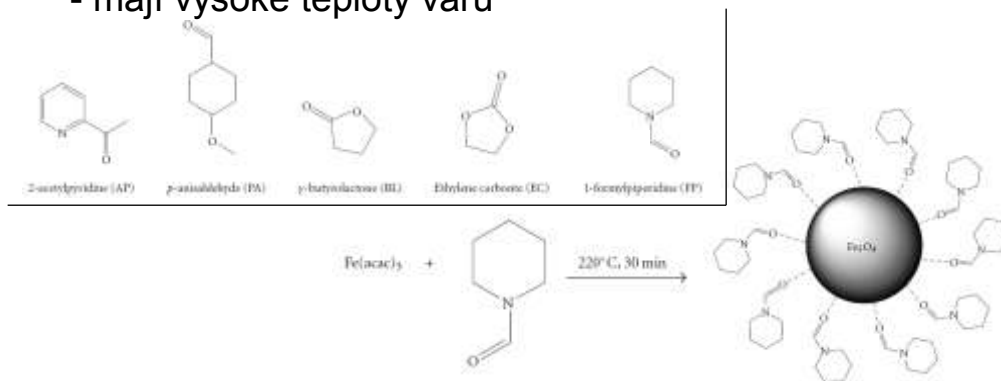
A.L. Willis et al., *J. Nanomat.* (2007) 1 - 7.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Acetylacetonáty

- Vlastnosti „capping“ ligandů / solventů:
 - obsahují karbonylové skupiny, kterými se vážou na nanočástice oxidu kovu
 - mají vysoké teploty varu

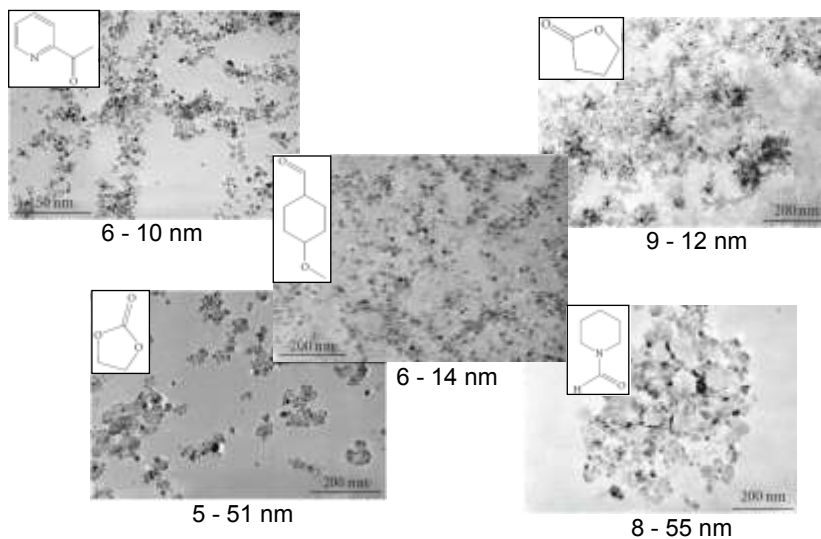


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Acetylacetonáty

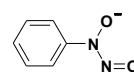
- Velikost nanočástic γ -Fe₂O₃ v závislosti na „capping“ solventu



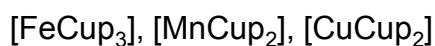
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



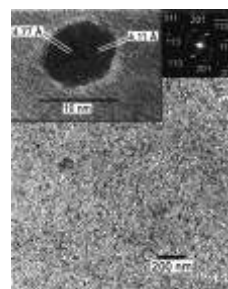
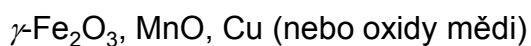
Cupferronáty



- Komplexy Cu(II), Fe(III), Mn(II) s cupferronem – příprava nanočástic oxidů kovů
- Snadná příprava – extrakce nebo vysrážení z vodných roztoků M^{X+}



vstříkování roztoků komplexů v oktylaminu
250 – 300 °C

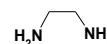


J. Rockenberger et al., *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11595 - 11596.

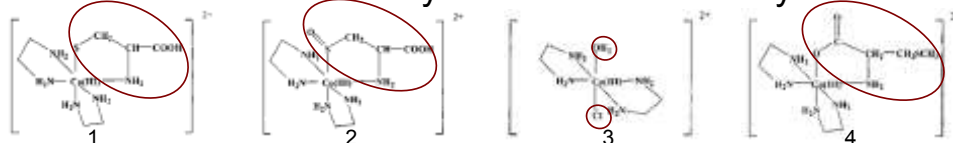
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



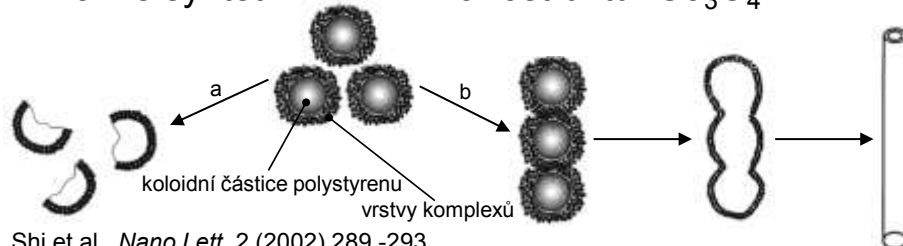
Komplexy s ethylendiaminem



- Co(III) komplexy – prekurzory přípravy Co₃O₄ nanotrubiček
- Tvar nanotrubiček závislý na možnosti komplexu tvořit intermolekulární H-vazby a disulfidické můstky



- Možné syntetické cestv nanostruktur Co₃O₄:



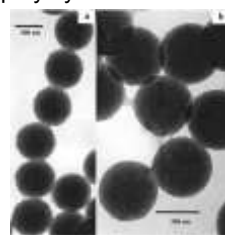
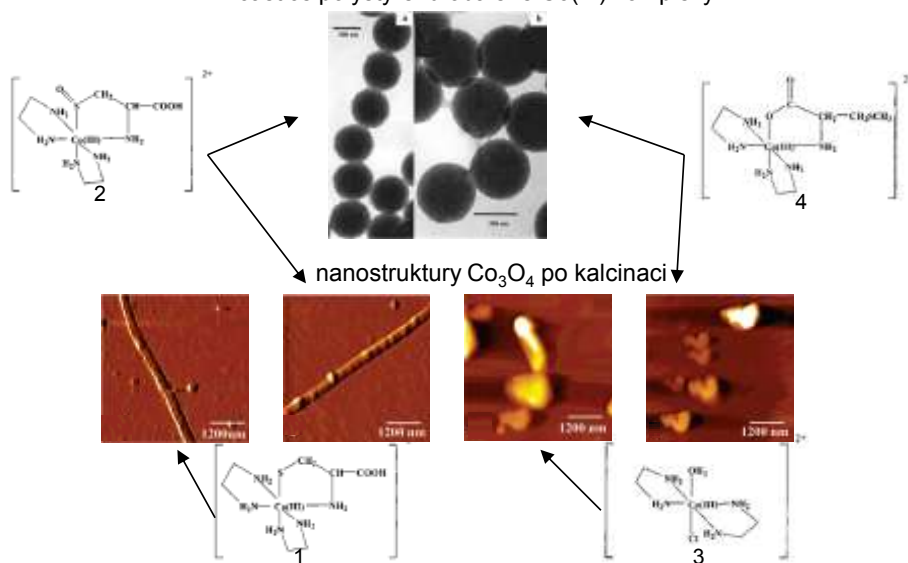
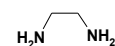
X. Shi et al., *Nano Lett.* 2 (2002) 289 -293.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

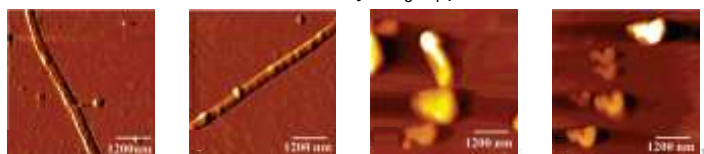


Komplexy s ethylendiaminem

částice polystyrenu obalené Co(III) komplexy

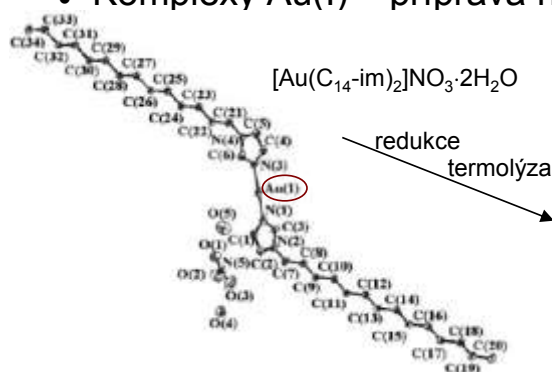


nanostruktury Co₃O₄ po kalcinaci

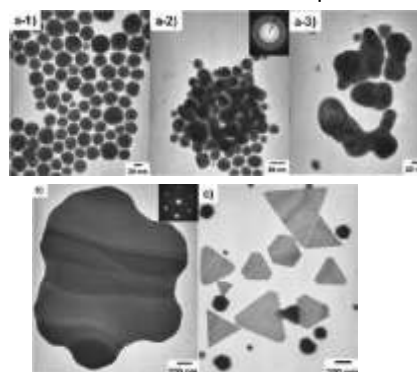


Komplexy s deriváty imidazolu /benzimidazolu

- Komplexy Au(I) – příprava nanočástic zlata



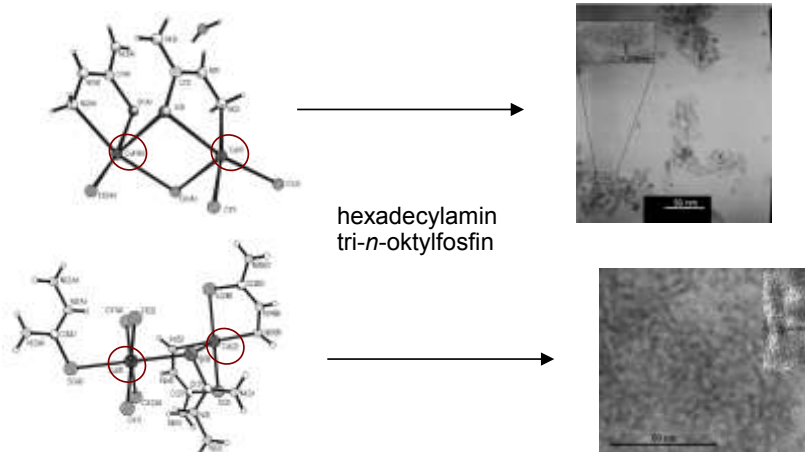
růst nanočástic zlata v čase při 200 °C



S.J. Hsu et al., *Dalton Trans.* (2008) 1924 -1931.

Komplexy s thiosemikarbazidy

- Komplexy Cd(II) – příprava nanotyčinek CdS



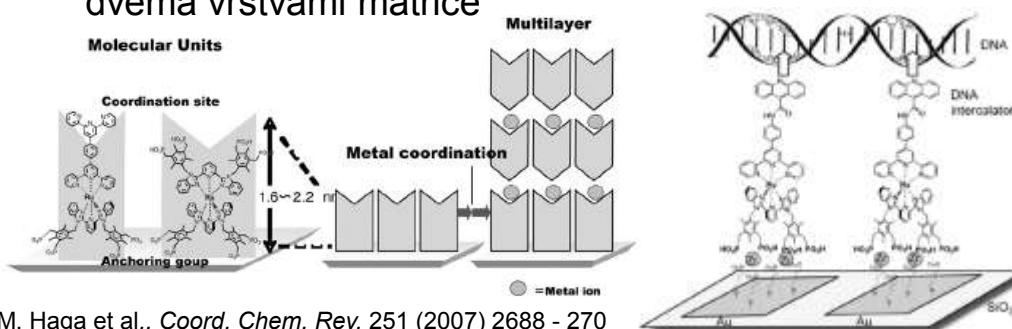
S.N. Mlondo et al., *Polyhedron* 28 (2009) 2097 - 2102.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Povrchové nanomateriály založené na mnohovrstvém uspořádání komplexních sloučenin

- Molekuly komplexních sloučenin se skládají vrstva po vrstvě na pevnou matrici (elektrodu) pomocí „uchycovacích“ skupin
- Mezivrstvá komplexů slouží pro přenos elektronů mezi dvěma vrstvami matrice

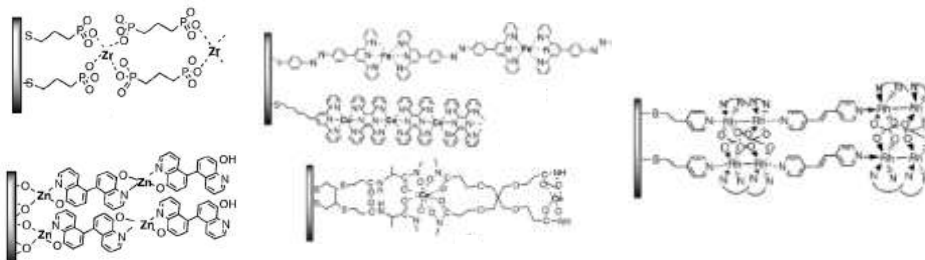


M. Haga et al., *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 2688 - 270

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Povrchové nanomateriály založené na mnohvrstvěném uspořádání komplexních sloučenin



- Anorganické mnohvrstevnaté nanostruktury – využití v optice, biotechnologiích, foto- a elektrochemii (optické materiály, elektroluminiscentní zařízení, senzory enzymů, zařízení k uchování solární energie..)

M. Haga et al., *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 2688 - 2701.