

20. Aug. 1998

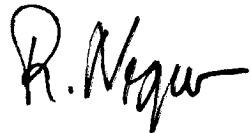
Diss. ETH Nr. 12622

**Untersuchungen zu nanoskopischen Funktionsstrukturen –
Dotierungen von Faujasiten und
Nanoröhren von Vanadiumoxid**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Petra Silvia Bitterli-Stoschitzky
Dipl. Chem. ETH
geboren am 04.01.1969
österreichische Staatsangehörige

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. R. Nesper, Referent
Prof. Dr. A. Togni, Korreferent



Zürich 1998

Zusammenfassung

Die genaue chemische Charakterisierung nanoskopischer Materialien ist eine schwierige Aufgabe, die im Rahmen verstärkter Untersuchungen in Richtung auf eine Nanotechnologie hin verbessert werden muss.

Multinukleare Festkörperkernresonanz-Spektroskopie (NMR), Transmissions-Elektronenbeugung (TEM), Röntgenpulverbeugung, UV/VIS-Reflexions-Spektroskopie und Infrarot-Spektroskopie wurden angewandt, um mikro- und nanokristalline anorganische Materialien zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einerseits Dotierungen von Faujasiten mit funktionellen Kationen und Anionen andererseits die neu gefundenen Nanoröhren von Vanadiumoxid VO_{-2,4} untersucht. Während die Einlagerungsversuche von [Mo₆Cl₈]⁴⁺, Berlinerblau und [Fe(phen)₃]³⁺ bisher keine überzeugenden Ergebnisse lieferten, konnten systematische Beladungen mit [Co(NH₃)₆]³⁺ und [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ durchgeführt werden. Dabei wird demonstriert, dass mittels UV/VIS-Spektroskopie in Zusammenhang mit NMR entschieden werden kann, ob sich eine Verbindung im Inneren oder an der Oberfläche eines Zeolithen befindet.

Die beiden Co(III)-Amminkomplexe [Co(NH₃)₆]Cl₃ und [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ wurden erstmals durch Kationenaustausch in einen Zeolithen (NaY) adsorbiert. Die erhaltenen Einschlussverbindungen wurden eingehend spektroskopisch charakterisiert, wobei die Resultate mit der jeweiligen Komplexlösung verglichen wurden. UV/VIS-Reflexions- und ²³Na NMR-Spektroskopie zusammen mit elementaranalytischen Untersuchungen zeigen, dass sich die Komplexe im grossen Käfig des Zeolithen befinden, wobei sie leicht verzerrt sind.

Die nanokristallinen Vanadiumoxid-Röhren konnten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, TEM-, ⁵¹V und ¹³C NMR-Untersuchungen weiter charakterisiert werden. Es wurde gezeigt, dass die Röhren aus einer Abfolge aus kristallinen Vanadiumoxid- und Templatschichten aufgebaut sind, wobei das Templat wahrscheinlich als paraffinartige Einfachschicht vorliegt. Durch die Abwandlung der Synthese konnten Nanoröhren hergestellt werden, die bei gleichbleibendem Aussendurchmesser einen sehr kleinen Innendurchmesser aufweisen.

Es ist erstmals gelungen, die Vanadiumoxid-Röhren durch einen Kationenaustausch zu enttemplatisieren, wobei die Struktur der Vanadiumoxid-Schichten erhalten bleibt. Durch die Templatentfernung konnte weiterhin demonstriert werden, dass das Templat während der Synthese protoniert wird und als Alkylammoniumkation in der Struktur vorliegt. Die Versuche zur Templatentfernung haben gezeigt, dass durch den Kationenaustausch nicht nur Modifizierungen des Röhrenaufbaus und der Redoxzustände am Vanadium möglich sind, sondern dass funktionelle Kationen wie zum Beispiel Übergangsmetallkomplexe mit interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften eingeführt werden können. Im Prinzip ist damit ein Zugang zu sogenannten Quantenschichtstrukturen (quantum layers) in Röhrenform eröffnet worden.

Erste Versuche zur Oxidation der Röhren, Bildung von Phosphatschutzgruppen und Adsorption von Silber beziehungsweise Silberchlorid brachten ermutigende Ergebnisse, die im Hinblick auf weitere Funktionalisierungen der Nanoröhren von Bedeutung sind. Spektroskopische- und TEM-Untersuchungen zeigen jedoch häufig das Auftreten von Spannungen, so dass die Röhren aufbrechen.

Abstract

The exact chemical characterisation of nanoscopic materials is a difficult problem, which should be improved with regard to the intensified research towards a nano-technology.

Multinuclear solid-state NMR spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), powder x-ray diffraction, UV/VIS reflection, and infrared spectroscopy were applied to characterise micro- and nano-crystalline inorganic materials.

In this study the doping of Faujasite with functional cations and anions on one hand, the lately discovered nanotubes of vanadiumoxide VO_{-2.4} on the other hand were investigated. As the adsorption of [Mo₆Cl₈]⁴⁺, prussian blue, and [Fe(phen)₃]³⁺ failed so far, systematic loading experiments with [Co(NH₃)₆]³⁺, and [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ were done. It is shown that with the combination of UV/VIS and NMR spectroscopy one can determine if the compound is inside the zeolite or on the outer surface.

For the first time the Co(III)-amine complexes [Co(NH₃)₆]Cl₃ and [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ were adsorbed into a zeolite (NaY) by cation exchange. The resulting inclusion compounds were analysed with spectroscopic techniques. UV/VIS reflection and ²³Na NMR spectroscopy together with elemental analysis proved that the complexes are located in the supercage of the zeolite being slightly distorted.

The nano-crystalline vanadiumoxide tubes were thoroughly analysed with powder x-ray diffraction, TEM, ⁵¹V, and ¹³C NMR. It is shown that the tubes are built of alternating layers of crystalline vanadiumoxide and template. The template probably forms paraffin-type monolayers. With a slight modification of the synthesis nano-tubes with an unchanged outer diameter are formed that have a very small inner diameter.

For the first time the template was extracted out of the structure of the vanadiumoxide nano-tubes through a cation exchange. The structure of the vanadiumoxide layers remained unchanged. The successful exchange of the template indicates that the template is protonated during the synthesis forming an alkyl-ammonium cation. The cation exchange experiments have shown that not only a modification of the tube-structure and the redox state of the vanadium is possible but also the insertion of

functional cations as for example transition metal complexes with interesting electric and magnetic properties. In principle an approach to so called quantum layers in form of tubes is made.

First attempts to oxidise the tubes, form phosphate protecting groups, or adsorb silver or silverchloride partially succeeded. These results are important for further functionalisations of the nano-tubes. Though spectroscopic and TEM studies show the occurrence of tension that lead to brakes in the tubes.