

Abstract

The synthesis of nanostructured, functional materials and their rapidly growing incorporation in various components and devices has afforded the development of progressive synthetic strategies suitable to accomplish the challenging task. The versatility of the bottom up synthesis demands a continuous modulation of precursor properties with aimed synthetic protocols for the molecular building blocks to afford a rational design. This work describes synthetic strategies to single-source precursors containing all the elements required to make the targeted mixed metal oxide materials. The chemical synthesis of nanomaterials allows a high controllability of structural parameters as well as phase purity of the resulting material in gas phase as well as liquid phase syntheses.

This thesis in the first part deals with the synthesis of single source precursors to bimetallic cadmium based pyrochlores containing pentavalent niobium and tantalum. $[\text{Cd}_2\text{M}_2\text{O}_7]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) The prepared molecular complexes represent new examples of group 12 based homoleptic heterobimetallic transition metal alkoxides. The chemical reactivity of starting synthons as well as the steric demands of the alkyl function of the alkoxo groups exhibit to be key factors for the structural constitution of the complexes. The prepared compounds were examined in detail regarding their decomposition behaviour and were subsequently decomposed to respective pyrochlore $\text{Cd}_2\text{M}_2\text{O}_7$ materials by microwave assisted decomposition pathway. The synthesised pyrochlore nanoparticles were further investigated for their photocatalytic activity.

In the second part, a suitable synthetic protocol for the synthesis of heterobimetallic niobium and tantalum alkoxides in combination with rare earth metals was established. The principal coordination behaviour and characteristic reactivity of the distinctive alkoxo units was studied by structural evaluation of a series of new heterobimetallic alkoxides. The valence and ionic radius of the rare earth metal centers; the bridging tendency of the alkoxometallate ligands as well as the steric demand of the alkyl function of the alkoxo groups play significant role in the structural constitution of the complexes. The synthesized compounds $[\text{RENb}(\text{OiPr})_8]_2$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Y}$) were further evaluated as single-source precursor to ternary RENbO_4 ceramics via electrospinning and post calcination at high temperatures.

In the last part of this work, the practical application of single source precursor concept via the near room temperature plasma enhanced chemical vapour deposition of MgAl_2O_4 and Al_2O_3 films over organo-siloxane coatings is demonstrated. The precursors have been tailored to give clean, reproducible decomposition leading to high quality thin films with good coverage of the substrate. The effect of chemical reactivity, molecular weight, volatility and decomposition pathway of single source precursors have been investigated. The coating systems namely, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R-SiO}_x$ and $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{R-SiO}_x$ were comparatively analysed towards their corrosion protection behaviour.

Kurzzusammenfassung

Die Synthese von nanostrukturierten, funktionellen Materialien und ihre schnell wachsende Integration in verschiedene Komponenten und Vorrichtungen bekennt die Entwicklung von neuen Synthesestrategien, die geeignet sind, die gezielte Synthese und Integration von Nanomaterialien in den Bauleiten zu realisieren. Die Vielseitigkeit der Bottom-up-Synthese erfordert eine kontrollierte Modulation der Vorläufereigenschaften um ein rationelles Design des molekularen Bausteine zu ermöglichen. Diese Arbeit beinhaltet die Weiterentwicklung von Synthesestrategien zu Vorläufern, die alle Elemente enthalten, die erforderlich sind, um die angestrebten gemischten Metalloxidmaterialien herzustellen. Die chemische Synthese von Nanomaterialien ermöglicht eine bessere Kontrolle der Mikrostruktur sowie der Phasenreinheit des resultierenden Materials; ein Verfahren, das sowohl auf Gasphasenprozesse als auch auf Flüssigphasen Synthesen angewendet werden kann.

Diese Dissertation beschäftigt sich im ersten Teil vor allem mit der Synthese von Vorstufen für bimetallische Pyrochlorverbindungen $Cd_2M_2O_7$ ($M = Nb, Ta$) auf Basis von Cadmium, die pentavalentes Niob und Tantal enthalten. Die hergestellten Verbindungen stellen die ersten Beispiele für Gruppe-10-basierte heterobimetallische Alkoxiden dar. Die chemische Reaktivität der Edukte sowie die sterischen Anforderungen der Alkylfunktion in der Alkoxogruppen sind Schlüsselfaktoren für die strukturelle merkmale der Komplexe. Die hergestellten Verbindungen wurden hinsichtlich ihres Zersetzungsverhaltens im Detail untersucht und anschließend durch mikrowellenunterstützte Zersetzung zu entsprechenden Pyrochlormaterialien umgewandelt. Die synthetisierten Nanopartikel wurden weiter auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht.

Im zweiten Teil wurde ein geeignetes Syntheseprotokoll für die Synthese von heterobimetallischen Niob- und Tantalalkoxiden in Kombination mit Lanthaniden aufgestellt. Das prinzipielle Koordinationsverhalten und die charakteristische Reaktivität der Alkoxo-Einheiten wurde durch Strukturanalyse einer Reihe neuer Heterometallalkoxide untersucht. Die Valenz und der Ionenradius der Lanthanoidzentren, die Verbrückungstendenz der Alkoxometallatligen sowie der sterische Anspruch der Alkylfunktion der Alkoxogruppen sind Schlüsselfaktoren für die strukturelle Gestalt der Komplexe. Die synthetisierten Verbindungen z. B. $PrNbO_4$ wurden durch Elektrosponnen als Single Source Precursoren für ternäre Keramiken bewertet.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird die praktische Anwendung von Single Source Precursoren über die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung von $MgAl_2O_4$ und Al_2O_3 Filmen über Organo-Siloxan-Beschichtungen demonstriert. Die Vorstufen wurden so zugeschnitten, dass sie eine saubere, reproduzierbare Zersetzung ergeben, die zu qualitativ hochwertigen dünnen Filmen mit guter Abdeckung des Substrats führt. Die Wirkung der chemischen Reaktivität, des Molekulargewichts, der Flüchtigkeit und des Zersetzungsweges von Single Source Precursoren wurde untersucht. Des Weiteren Schichtsysteme $Al_2O_3/R-SiO_x$ und $MgAl_2O_4/R-SiO_x$ wurden vergleichend auf ihr Korrosionsschutzverhalten untersucht.