



Doctoral Thesis

Design of Functional Metal Oxide Nanostructures with High Aspect Ratio

Author(s):

Cheng, Wei

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010612742> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 23255

Design of Functional Metal Oxide Nanostructures with High Aspect Ratio

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

WEI CHENG

MSc. University of Science and Technology of China

born on 07.12.1984

Citizen of China

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Markus Niederberger

Prof. Dr. Georg Garnweitner

Prof. Dr. Lucio Isa

2016

Abstract

Metal oxides are regarded as some of the most attractive functional inorganic materials, owing to their wide applications in micro-electronics, information storage, sensing, catalyst, energy storage and conversion, and biomedicine. Nanostructured metal oxides may offer new or improved properties with respect to various applications due to the size effect and large surface-to-volume ratio. Among all kinds of nanostructures, anisotropic nanoparticles with high aspect ratios such as nanowires and nanosheets are particularly fascinating for fundamental research as well as technological applications, because of their anisotropic properties in addition to the size effect and large surface area. Significant advances have been made in the syntheses of metal oxide nanowires and nanosheets and in investigations of their properties. Regarding practical applications, it is highly desirable to assemble these anisotropic nanobuilding blocks into macroscopic architectures. However, it remains a great challenge to assemble nanowires, especially flexible nanowires with high aspect ratios, into continuous and highly oriented two-dimensional (2D) thin films over a large scale for applications in macroscopic devices. In addition, three-dimensional (3D) assembly of nanowires and nanosheets into highly porous macroscopic architectures is also a rather challenging task. Therefore, 2D and 3D assembly of metal oxide nanowires and nanosheets for various applications become the major concern of this thesis (chapter 3-6).

In this thesis, a long-chain aliphatic amine assisted benzyl alcohol route is developed to synthesize ultrathin tungsten oxide nanowires with diameters of 1-2 nm, aspect ratios larger than 100 and Y_2O_3 nanosheets with a thickness of 1.5-2.0 nm and a lateral size of 40 nm, which provides us a unique opportunity to assemble these nanobuilding blocks into macroscopic 2D or 3D architectures for various applications.

In the case of ultrathin tungsten oxide nanowires, a post-treatment step makes them highly dispersible in nonpolar solvent such as chloroform. Starting from this stable dispersion, the nanowires are successfully assembled into compact, homogeneous and highly oriented thin films

with tunable thickness over a macroscopic scale on flat substrates as well as on patterned substrates by Langmuir-Blodgett technique. A macroscopic sensor on the basis of the aligned nanowires is fabricated, exhibiting excellent sensing capability to H_2 at room temperature. Moreover, it is found that the evaporation-induced self-assembly technique can also be utilized for assembling these nanowires into highly homogenous and ordered thin films over a large area. Through this technique, highly ordered nanowires are integrated into a macroscopic device for detecting UV light. Another very interesting finding is that these nanowires can be processed into macroscopic aerogel monoliths through a centrifugation-induced gelation process followed by supercritical drying. The obtained aerogel shows a surface area of $157 \text{ m}^2/\text{g}$ which is significantly higher than that of the nanowire powders ($0.73 \text{ m}^2/\text{g}$).

The ultrathin Y_2O_3 nanosheets are assembled into aerogel monoliths with different shapes through the same approach used for producing tungsten oxide nanowire aerogels. Due to their large surface area and high porosity, the nanosheet aerogels display outstanding adsorption properties for organic dyes, indicating their potential for waste water treatment. By doping and co-doping luminescent rare earth metal ions into the nanosheet building blocks, photoluminescent aerogel monoliths with tunable luminescent colors have been achieved, which may have potential applications in optoelectronic devices. Moreover, a facile method is developed to incorporate gold nanoparticles into the Y_2O_3 nanosheet aerogel monolith. The composite aerogels could be good candidates for catalysis of gas-phase reactions.

The other concern in this thesis is about design of high-performance electrode materials for lithium ion batteries based on 1D and 2D nanostructured metal oxides. Three examples regarding the systematical improvement of the electrochemical performance of the 1D or 2D nanostructured metal oxides by engineering their compositions and microstructures are presented in chapter 7, 8, and 9.

The aliphatic amine assisted benzyl alcohol route is extended to synthesize V_2O_3 nanoplatelets with thickness of about 20 nm and diameters of about 400 nm which provide a platform to synthesize V_2O_3 nanoplatelets@carbon with tunable thickness of carbon layer and V_2O_5 nanoplatelets@ TiO_2 core-shell composite. The electrochemical tests reveal that the carbon coated V_2O_3 shows well-improved electrochemical performance in terms of specific capacity, rate performance, and cycling stability in comparison to the pure V_2O_3 nanoplatelets, while the

V₂O₅ nanoplatelets@TiO₂ core-shell structures show better cycling stability than pure V₂O₅ nanoplatelets.

Amorphous cobalt silicate nanobelts with lengths of 5-10 μm, widths of 150-250 nm and thicknesses of 20-50 nm are successfully synthesized through hydrothermal treatment of cobalt-based organic-inorganic hybrid nanobelts as a template with alkaline solution in a glass tube. The cobalt silicate nanobelts are homogeneously coated with phenol formaldehyde resin which can be transformed into amorphous carbon by annealing under inert atmosphere. Tested as an anode material in lithium ion batteries, cobalt silicate nanobelts@carbon composite can deliver a high reversible capacity with a long term cycling life up to 1000 cycles, indicating that the composite is a promising anode material for lithium ion batteries.

The cobalt silicate nanobelts can be well dispersed in ethanol or water, which makes it suitable for templating synthesis. Through hydrolysis of Ti precursor on the nanobelts, hydrothermal treatment, in-situ polydopamine deposition, annealing under N₂, and template removal, mesoporous fiber-like particles composed of large amount of 7.5 nm TiO₂ nanocrystals coated with nitrogen-doped carbon were successfully synthesized. Benefiting from four features of the composite including nanosize of the primary particles, mesoporous structures, nitrogen-doped carbon coating, and one-dimensional morphology, the composite exhibits high specific capacity, outstanding rate performance up to 50 C, and excellent long term cycling stability, which makes the composite a potential anode material for high power lithium ion batteries.

Zusammenfassung

Metalloxide gelten als eines der höchstattraktiven funktionalen anorganischen Materialien, auf Grund ihres weitgefächerten Anwendungsbereichs in der Mikroelektronik, Datenspeicherung, Gassensorik, Katalyse, Energiespeicherung und -umwandlung sowie im biomedizinischen Bereich. Nanostrukturierte Metalloxide können neue oder verbesserte Eigenschaften in verschiedenen Anwendungen durch Grösseneffekte oder ihrem grossen Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis anbieten. Unter all den Arten von Nanostrukturen sind die anisotropen Nanopartikel, mit ihrem hohen Seitenverhältnis, wie Nanodrähte oder Nanoplättchen, besonders faszinierend für die Grundlagenforschung und in technologischen Anwendungen, da ihre anisotropen Eigenschaften, zusätzliche zu Grösseneffekten und der grossen Oberfläche, eine Rolle spielen. Deutliche Fortschritte wurden in der Synthese von Metalloxid-Nanodrähten und Nanoplättchen und in der Untersuchung ihrer Eigenschaften erzielt. In Bezug auf ihre praktischen Anwendungen ist es höchst wünschenswert diese anisotropen Nanobausteine in einer makroskopischen Struktur anzuordnen. Allerdings bleibt es eine grosse Herausforderung Nanodrähte, insbesondere flexible Nanodrähte mit grossem Seitenverhältnis, in einen kontinuierlichen, ausgerichteten zweidimensionalen (2D) Dünnsfilm über eine grosse Fläche für Anwendungen in makroskopischen Bauteilen anzuordnen. Zusätzlich ist die dreidimensionale (3D) Anordnung von Nanodrähten und -plättchen in hochporöse makroskopische Strukturen eine anspruchsvolle Aufgabe. Daher ist die 2D und 3D Anordnung von Metalloxid Nanodrähten und -plättchen für vielfältige Anwendungen der Schwerpunkt dieser Arbeit.

In dieser Arbeit wird eine mit langkettigen aliphatischen Aminen unterstützte Benzylalkohol-Syntheseroute für ultradünne Wolframoxid-Nanodrähte, mit einem Durchmesser von 1-2 nm und einem Seitenverhältnis von über 100, und Y_2O_3 Nanoplättchen, mit einer Dicke von 1.5 nm und einer lateralen Ausdehnung von 40-50 nm, entwickelt, welche uns eine einzigartige Möglichkeit zur Anordnung dieser Nanobausteine in makroskopische 2D or 3D Strukturen für verschiedene Anwendungen bietet.

Im Fall der ultradünnen Wolframoxide-Nanodrähte, macht ein Nachbehandlungsschritt diese in einem unpolaren Lösungsmittel wie Chloroform hochgradig dispergierbar. Diese stabile Dispersion dient als Ausgangspunkt um die Nanodrähte erfolgreich zu einem kompakten, homogenen und hochgradigen orientierten dünnen Film mit einstellbarer Dicke über ein makroskopisches Ausmass sowohl auf einem flachen als auch auf einem strukturierten Substrat mittels der Langmuir-Blodgett Technik zusammenzufügen. Ein makroskopischer Sensor wird mittels dieser angeordneten Nanodrähte gefertigt, welcher eine hervorragende Fähigkeit zur H₂ Detektion bei Raumtemperatur aufweist.

Des Weiteren hat sich der Verdampfungs-bedingte Selbstanordnungsmethode als brauchbar für die Anordnung dieser Nanodrähte zu sehr homogenen und geordneten Dünnschichten auf grossen Flächen erwiesen. Durch diese Technik werden die hochgradig geordneten Nanodrähte zu einem Bauelement von makroskopischem Ausmass zur UV-Licht Detektion zusammengefügt. Ein weiterer hoch interessanter Fund liegt in der Verarbeitung dieser Nanodrähte zu makroskopischen Aerogel Monolithen durch einen zentrifugierungsbedingten Gelierprozess, gefolgt von superkritischem Trocknen. Das so erhaltene Aerogel zeigt eine Oberfläche von 157 m²/g, welche deutlich höher ist als die Oberfläche des unbehandelten Nanodrahtpulvers (0.73 m²/g).

Die ultradünnen Y₂O₃ Nanoplättchen werden in Aerogel-Monolithen mit unterschiedlicher Gestalt mittels des gleichen Ansatzes angeordnet, der auch für die Herstellung von Wolframoxid Nanodraht-Aerogele angewendet wurde. Auf Grund ihrer grossen Oberfläche und Porosität zeigen die Nanoplättchen-Aerogele herausragende Adsorptionseigenschaften für organische Farbstoffe und deuten ihr Potential in der Abwasserbehandlung an. Durch Dotierung und K-dotierung der Nanoplättchen-Bausteine mit lumineszierenden Seltenen-Erdmetallionen, konnten photolumineszierende Aerogel Monolithen mit einstellbaren Emissionsfarben verwirklicht werden, welche mögliche Anwendung in der Optoelektronik haben. Eine einfache Methode zur Einarbeitung von Goldnanopartikeln in die Y₂O₃ Nanoplättchen-Aerogele wurde entwickelt. Dieses Komposit-Aerogel könnte sich als guter Kandidat in der Katalyse von Gasphasenreaktionen herausstellen.

Ein anderes Anliegen dieser Arbeit liegt im Entwurf eines Hochleistungselektrodenmaterials für Lithium-Ionen-Batterien auf Grundlage von 1D und 2D nanostrukturierten Metalloxiden. Drei

Beispiele bezüglich der systematischen Verbesserung der elektrochemischen Leistung dieser 1D oder 2D nanostrukturierten Metalloxide durch spezifische Optimierung ihrer Zusammensetzung und Mikrostruktur werden in Kapitel 7, 8 und 9 gezeigt.

Die Syntheseprozedur mittels Benzylalkohol unterstützt durch aliphatische Amine wird ausgeweitet zur Synthese von V_2O_3 Nanoplaten mit einer Dicke von 20 nm und einem Durchmesser von 400 nm, welche als Ausgangsmaterial dienen, um V_2O_3 Nanoplaten@Kohlenstoff mit einer einstellbaren Dicke der Kohlenstoffschicht zu synthetisieren, sowie V_2O_5 Nanoplaten@ TiO_2 Kern-Schale Komposite herzustellen. Die elektrochemischen Tests zeigen, dass das kohlenstoffüberzogene V_2O_3 eine verbesserte elektrochemische Leistungsfähigkeit aufweisen in Bezug auf die spezifische Kapazität, die Ladungs-/Entladungsgeschwindigkeiten und Zyklusstabilität im Vergleich zu den reinen V_2O_3 Nanoplaten, während die V_2O_5 Nanoplaten@ TiO_2 Kern-Schale Strukturen bessere Zyklusstabilität aufweisen als reine V_2O_5 Nanoplaten.

Amorphe Kobaltsilikat-Nanobänder mit einer Länge von 5-10 μm , einer Breite von 150-200 nm und einer Dicke von 20-50 nm wurden erfolgreich durch eine hydrothermale Behandlung von kobaltbasierten organisch-anorganischen Hybridnanobändern, die als Schablone dienen, mit einer alkalischen Lösung in einer Glasröhre synthetisiert. Die Kobaltsilikat-Bänder können homogen mit einem Phenol-Formaldehyd-Harz beschichtet werden, welches durch Heizen in inerter Atmosphäre in amorphen Kohlenstoff umgewandelt wird. Getestet als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien, kann das kobaltsilikat-Nanobänder@Kohlenstoff-Komposit hohe reversible Kapazität mit einer Langzeitzyklusstabilität bis zu 1000 Zyklen liefern, was andeutet, dass dieses Komposit ein vielversprechendes Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien darstellt.

Die Kobaltsilikat-Nanobänder können gut in Ethanol oder Wasser dispergiert werden, sodass diese geeignete Kandidaten für eine Templatsynthese sind. Durch Hydrolyse einer Ti-Vorläuferverbindung an den Nanobändern, hydrothermischer Behandlung, in-situ Polydopamin Ablagerung, heizen in N_2 und Schablonenentfernung, konnten mesoporöse, faserähnliche Partikel bestehend aus einem grossen Anteil von 7.5 nm grossen TiO_2 Nanokristalliten beschichtet mit N-dotiertem Kohlenstoff erfolgreich synthetisiert werden. Begünstigt durch vier Eigenschaften des Kompositen - Nanogrösse der Ausgangsteilchen, mesoporöse Strukturen, N-dotierung der Kohlenstoff Beschichtung und die eindimensionale Morphologie – weist das

Komposit eine hohe spezifische Kapazität, eine hervorragende Ladungs-/Entladungsgeschwindigkeiten bis zu 50 C und exzellente Langzeitzyklusstabilität auf, all dies macht das Komposit zu einem möglichen Anodenmaterial für Hochleistungs-Lithium-Ionen-Batterien.