



Doctoral Thesis

Chemical formation and crystallization mechanisms of tungsten oxide nanoparticles in organic solvents

Author(s):

Olliges-Stadler, Inge

Publication Date:

2011

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006993495> →

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. 19753

Chemical Formation & Crystallization Mechanisms of Tungsten Oxide Nanoparticles in Organic Solvents

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Dr. sc. ETH Zurich

presented by

Inga Olliges-Stadler

Dipl. Chem., University of Tübingen

born August 26th, 1982

German citizen

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Markus Niederberger, examiner

Prof. Dr. Henrik Birkedal, co-examiner

Prof. Dr. André R. Studart, co-examiner

Zurich, 2011

Abstract

The directed synthesis of metal oxide nanoparticles under mild reaction conditions with control over the particle properties i.e. size, shape, composition, assembly behavior and crystallinity remains a major challenge within nanotechnology. Although numerous synthesis concepts have been developed, where particle characteristics can be influenced and modified, rational synthesis strategies leading to predictable products - as it is for example the case in organic chemistry - are far from being realized. A key role towards targeted tailoring of particles lies in the investigation of fundamental aspects of chemical and crystallization processes occurring during the early stages of the particle formation. Monitoring of these early processes has high requirements to the analytical techniques, since the probed objects feature fast dynamic processes and are usually in the low nanometer size range. In addition, theoretical descriptions of the particle formation valid for bulk solids are challenged for nanoparticles e.g. by facing nonclassical crystallization mechanisms. For the investigation of building mechanisms leading to metal oxide nanoparticles, nonaqueous sol-gel processes and especially the benzyl alcohol route were found to be adequate systems. The simple initial reaction systems of a precursor and an organic reaction medium, as well as the involvement of the solvent in the reaction and the resulting crystalline products offer access to both standard organic analysis and X-ray techniques for tracking organic side reactions and crystalline products, respectively. Furthermore, synchrotron-based *in-situ* techniques (e.g. XAS and SAXS) can easily be applied under laboratory reaction conditions yielding information about fast dynamic processes. Therefore, comprehensive studies of the interplay between solvent and precursor respectively organic and inorganic species are feasible in nonaqueous systems and knowledge towards a more rational synthesis planning can be gained.

The first part (chapters 2 and 3) of this thesis is concerned with fundamental aspects of the tungstite formation mechanisms synthesized via the benzyl alcohol route divided in chemical and morphological processes. Despite the simple starting system

of tungsten hexachloride in benzyl alcohol, complex processes were already observed during solvation of the precursor in benzyl alcohol. Fast ligand exchanges and partial reduction occurring at the beginning of the reaction were studied by time-dependent gas chromatography as well as *in-situ* X-ray absorption spectroscopy. The number of intermediate species was determined (principal component analysis) to two, which were traced back to WCl_4 and $WOCl_4$ by linear combination analysis. The use of quick extended X-ray absorption fine structure spectroscopy provided weight evolution of the educt, the intermediates and the product over the full reaction period. Furthermore, crystalline products were monitored by time-dependent X-ray diffraction revealing that besides the final product $WO_3 \cdot H_2O$, no other crystalline solids were present during the reaction. Crystallization principles and morphological aspects of the same reaction system were investigated by time-dependent TEM and *in-situ* SAXS studies. A particle-mediated crystallization mechanism, which was already suggested upon HRTEM investigations of the final platelets/platelet stacks was confirmed. But the performed time-dependent TEM study indicates a different pathway to the iso-oriented crystals. Instead of separated primary particles, which attach to iso-oriented platelets followed by organization of these to rod-like assemblies, first the formation of unordered primary particle agglomerates can be observed. Subsequently the cross-linked spherical particles undergo rearrangement to aggregated rod-like particles, which again develop an internal structure of platelets. Ordering processes lead to well pronounced platelet stacks, which start to break apart. Over time an increasing number of platelets separates from the stacks. *In-situ* SAXS measurements confirm a sudden and fast nucleation burst followed by a slower growth phase to particles which could be fitted with a cylindrical model. The smoothness of the SAXS curves reveal pronounced polydispersity of the system and confirm the complex crystallization behavior of the tungstite particles.

In a second part, the formation of a catalytically active tungsten oxide generated in a slightly different reaction system is described. The change of the precursor tungsten hexachloride to tungsten iso-propoxide in benzyl alcohol results in the formation of bundled $W_{18}O_{49}$ nanowires of about 1.5 nm in thickness embedded in a polymeric

matrix. The polymer, which was determined to be polybenzylene, forms from benzyl alcohol catalyzed by the as-synthesized tungsten oxide particles via dibenzyl ether as intermediate revealed by time-dependent NMR studies. The catalytic effect of the tungsten oxide powder was verified by isolating and drying the powder and renewed reaction with benzyl alcohol as well as dibenzyl ether. Furthermore, the types of monomer suitable for polymerization with the obtained tungsten oxide were ascertained to be arylmethyl alcohols such as substituted benzyl alcohols or analogous heteroaromatic systems.

A last completely independent part of the thesis comprises the formation of metal sulfides in an approach analogous to the formation of metal oxides in benzyl alcohol. Instead of benzyl alcohol, benzyl mercaptan was used as solvent yielding in a transfer of sulfur to the metal center of the precursor. Different crystalline metal sulfide particles (ZnS, SnS₂ and WS₂) were synthesized and therefore the potential of the extended synthesis approach for metal sulfides could be demonstrated.

Zusammenfassung

Die gezielte Synthese metalloxidischer Nanopartikel mit Kontrolle über die Partikeleigenschaften wie Größe, Form, Zusammensetzung, Anordnungseigenschaften und Kristallinität ist noch immer eine große Herausforderung der Nanotechnologie. Obwohl viele Synthesekonzepte, bei denen Partikeleigenschaften beeinflusst und verändert werden können, entwickelt wurden, ist man von rationalen Synthesestrategien mit vorhersagbaren Produkten, wie es z.B. in der organischen Chemie der Fall ist, noch weit entfernt. Eine Schlüsselrolle auf dem Weg zur gezielten Partikelsynthese nimmt die Grundlagenforschung von chemischen und kristallisationstechnischen Prozessen während den Anfängen der Partikelbildung ein. Die Untersuchung der Anfangsstadien stellt dabei hohe Anforderungen an die analytischen Techniken, da die zu untersuchenden Objekte zum einen normalerweise einer schnellen Dynamik unterliegen und zum anderen im unteren Nanometerbereich liegen. Zusätzlich müssen theoretische Grundlagen der Partikelbildung, gültig für Bulk-Materialien, in Frage gestellt und gegebenenfalls für Nanopartikel überarbeitet werden, was z.B. bei der Erweiterung klassischer Kristallisationsprozesse um nichtklassische der Fall ist. Um Bildungsmechanismen von metalloxidischen Nanopartikeln zu untersuchen, haben sich nichtwässrige Sol-Gel Prozesse, insbesondere die Benzylalkohol-Route als geeignet erwiesen. Das einfache Ausgangssystem, bestehend aus einem Precursor und einem organischen Lösungsmittel, welches ausserdem an der Reaktion beteiligt ist, sowie die kristallinen Produkte ermöglichen die Verwendung von Standardanalysemethoden der organischen Chemie sowie Röntgentechniken, um sowohl organische Nebenreaktionen als auch kristalline Zwischen- und Endprodukte zeitlich aufgelöst zu untersuchen. Des Weiteren können sehr schnelle dynamische Prozesse gut unter Laborbedingungen mittels synchrotron-basierten *in-situ* Methoden, z.B. XAS und SAXS nachvollzogen werden. Aus diesen Gründen sind ausführliche Studien, welche die Wechselwirkungen zwischen Precursor und Lösungsmittel bzw. organischen und anorganischen Spezies untersuchen, in nichtwässrigen Reaktionssystemen machbar, können zum besseren

Verständnis der Reaktionsprozesse beitragen und erlauben somit eine gezieltere Syntheseplanung.

Der erste Teil dieser Arbeit (Kapitel 2 und 3) behandelt grundlegende Aspekte des Bildungsmechanismus von Tungstit in einer auf Benzylalkohol basierten Synthese und ist in chemische und morphologische Vorgänge unterteilt. Trotz des einfachen Ausgangssystems von Wolframhexachlorid in Benzylalkohol wurden bereits während des Lösevorgangs von Wolframhexachlorid komplexe Prozesse beobachtet. Am Anfang der Reaktion konnten mittels zeitabhängiger Gaschromatographie sowie *in-situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie schnelle Ligandenaustausch und partielle Reduktionsprozesse beobachtet werden. Zwei Zwischenstufen, die durch Hauptkomponentenanalyse ermittelt wurden, konnten über eine Linearkombinationsanalyse auf WCl_4 und $WOCl_4$ zurückgeführt werden. Die zeitliche Entwicklung der Edukt-, Zwischenprodukt- sowie Produktkonzentrationen konnte durch "Quick Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy" über den gesamten Reaktionsverlauf hinweg verfolgt werden. Die Überwachung der kristallinen Produkte durch zeitabhängige Röntgenbeugung ermöglichte das Vorhandensein weiterer kristalliner Nebenprodukte neben dem Endprodukt auszuschliessen. Kristallisationsprinzipien und morphologische Aspekte des selben Reaktionssystems wurden durch zeitabhängige TEM Messungen und *in-situ* SAXS Studien untersucht. Ein partikelbasierter Kristallisationsmechanismus der entstehenden Plättchen wurde bereits aufgrund von hochauflösenden TEM Studien vermutet und konnte in diesen Messungen bestätigt werden. Die zeitabhängigen TEM Studien lassen jedoch auf einen unterschiedlichen Reaktionsverlauf der zu iso-orientierten Kristallen führt schliessen. Anstatt iso-orientiertem Plättchenwachstum aus einzelnen Primärpartikeln, welche sich anschliessend zu stäbchenförmigen Partikeln anlagern, beobachtet man zuerst die Bildung von agglomerierten sphärischen Primärpartikeln, gefolgt von einer Umstrukturierung der agglomerierten Partikel zu Stäbchen. Diese stäbchenförmigen Partikel bilden wiederum eine interne Schichtstruktur aus, die sich mit zunehmender Reaktionszeit zu definierten gestapelten Plättchen entwickelt, welche im Weiteren teilweise auseinanderbrechen und sich vermehrt einzelne Plättchen separieren. *In-situ* SAXS Messungen bestätigen eine schnelle und

abrupt einsetzende Nukleierung gefolgt von einer langsameren Wachstumsphase. Die resultierenden Partikeln konnten mit einem zylindrischen Modell gefittet werden. Die Polydispersität des Systems zeigt sich anhand der glatten SAXS Kurven, die das komplexe Kristallisationsverhalten der Tungstitpartikel bestätigen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Synthese eines katalytisch aktiven Wolframoxids in einem veränderten Reaktionssystem beschrieben. Der Wechsel von Wolframhexachlorid zu Wolframisopropoxid als Precursor führt zur Entstehung von gebündelten ca. 1,5 nm dicken $W_{18}O_{49}$ Nanodrähten eingebettet in einer Polymermatrix. Das Polymer wurde mittels NMR als Polybenzylen identifiziert und wird katalysiert durch die entstehenden Wolframdrähtchen über Dibenzylether als Zwischenstufe gebildet. Die katalytische Aktivität des Wolframoxids wurde durch Isolieren des Pulvers und erneuter Reaktion in Benzylalkohol sowie Dibenzylether bestätigt. Weiterhin wurden Arylmethylalkohole, d.h. substituierte Benzylalkohole sowie analoge heteroaromatische Systeme als polymerisierbare Monomere identifiziert.

Der letzte komplett unabhängige Abschnitt dieser Arbeit umfasst die Bildung von Metallsulfiden in einem Ansatz analog zur Bildung von Metalloxiden in Benzylalkohol. Benzylmercaptan wurde bei diesem Ansatz anstelle von Benzylalkohol als Lösungsmittel verwendet und führte zum Übertrag von Schwefel an das Metallzentrum des Precursors. Verschiedene Metallsulfide (ZnS , SnS_2 and WS_2) wurden auf diese Weise synthetisiert, wodurch das Potential dieses erweiterten Syntheseansatzes für Metallsulfide gezeigt werden konnte.