

DISS. ETH NO. 23643

Puzzling Mechanisms of Nanoparticle Formation – In Situ Studies of Non-Aqueous Sol-Gel Syntheses

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

presented by

Malwina Maria Staniuk

M.Sc. AGH University of Science and Technology, Cracow, Poland

Born on 9th September 1987

Citizen of Poland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Markus Niederberger, examiner
Prof. Dr. Atsushi Urakawa, co-examiner
Prof. Dr. Sven L. M. Schröder, co-examiner
Dr. Dorota Koziej, co-examiner

Zurich, 2016

Abstract

Synthesis in organic solvents, in particular the non-aqueous sol-gel process, is an attractive method to obtain nanoparticles with desired compositional, structural, and morphological characteristics. Despite tremendous liquid-phase synthesis approaches to obtain nanoparticles with different features, only little is known about the underlying mechanism of particle nucleation and growth. This results in synthesis optimization by cumbersome trial and error approach. Therefore, it is essential to gain profound mechanistic understanding about nanoparticle formation. Obtained knowledge can be afterwards used in practical applications.

The latest development of synchrotron- and laboratory-based equipment, as well as analysis tools allows real-time monitoring of the complex reactions in solution. In particular, X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) are invaluable techniques for in situ studying of nanoparticle formation mechanisms during non-aqueous sol-gel process. Results of both methods can provide complementary information about the inorganic and organic side of the synthesis. However, the data evaluation of the real-time experiments is still a challenging task. The difficulty lies in the lack of reference spectra of the species that forms during the synthesis as well as in large datasets. To overcome these problems Multivariate Curve Resolution by Alternating Least Squares (MCR-ALS) method can be applied. The main goal of MCR-ALS is to recover true components' profiles – in this work spectra and concentrations – when no a priori information about the analyzed system is available.

This dissertation is focused on two aspects. The first aspect is the in situ monitoring of non-aqueous sol-gel syntheses to uncover the mechanisms of nanoparticle formation. This is done by application of synchrotron assisted techniques, in particular XAS and Powder X-ray Diffraction (PXRD), and laboratory based methods, particularly ATR-FTIR and ATR-Ultraviolet-visible spectroscopy (ATR-UV-vis). XAS allows following the changes of chemical state and local atomic structure of the metal species formed from the precursor. PXRD provides information about the crystalline phases that evolve during the synthesis. ATR-FTIR and ATR-UV-vis spectroscopies are used in order to match the organic and the inorganic side of the non-aqueous sol-gel syntheses. The second aspect is the applicability of the MCR-ALS to analyze time-resolved XAS data from nanoparticle synthesis without requiring any reference spectra. We emphasize its usefulness in gaining valuable information about nanoparticle formation which would not be accessible by means

of common approaches such as Linear Combination Analysis (LCA) or Principal Component Analysis (PCA).

The first two chapters of this thesis comprise a brief introduction, theoretical background, description of the techniques employed to in situ investigation, as well as MCR-ALS method. In the following four chapters we present in situ studies of non-aqueous syntheses of metal oxides and metals as well as multi-metal oxides in benzyl alcohol and provide mechanistic insight in the nanoparticle formation. We study the evolution of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ from Cu(II) acetylacetonate (Chapter 3), CoO/Co from Co(II) isopropoxide (Chapter 4 and 5), and ZnFe_2O_4 from Zn(II) acetate and Fe(III) acetylacetonate (Chapter 6). By use of the MCR-ALS to analyze the in situ data we differentiate several mechanisms of particle formation in the studied system, outlined below:

(a) consecutive reactions. In case of Cu nanoparticles, MCR-ALS analysis allows recovering of concentration profiles and spectra of Cu(II) precursor, Cu_2O , and Cu, consequently depicting the interdependence between them. MCR-ALS pointed out that Cu(II) is reduced in solution to Cu(I) , which is followed by crystallization of Cu_2O nanoparticles and then solid-state reduction of Cu_2O to Cu.

(b) parallel reactions. The reaction of different metal alkoxide and metal acetylacetonate precursors with benzyl alcohol may lead to both oxidation and reduction of the precursor. In the case of cobalt-based nanoparticles MCR-ALS application to in situ recorded XAS data helps to visualize parallel reactions that take place during the course of the synthesis. It was resolved that (1) Co(II) precursor is oxidized and forms Co_3O_4 , while simultaneously being reduced to Co^0 , (2) formation of Co_3O_4 is followed by its rapid reduction to CoO , while Co particles grow directly from the solution.

(c) intermediate nonstoichiometric phase formation. ZnFe_2O_4 can be obtained in one-pot synthesis from Zn(II) acetate and Fe(III) acetylacetonate in benzyl alcohol. MCR-ALS analysis revealed significant difference in the reactivity of the Zn(II) and Fe(III) precursors and provided an answer to the question how single phase zinc ferrite is formed from these two species. An intermediate – Zn overpopulated spinel ferrite – forms at the beginning of the synthesis. With time, the remaining iron ions are subsequently incorporated to the spinel structure and the intermediate phase transforms to stoichiometric zinc ferrite.

In Chapter 3 and Chapter 5 syntheses of copper and cobalt species were additionally investigated in terms of chemical reactions with ATR-FTIR. Obtained information of organic species that evolve during the syntheses complements the XAS and PXRD studies and highlights the connection of organic and inorganic side of the non-aqueous sol-gel process. For Cu-based nanoparticles benzyl acetate is the product of the reaction between precursor and benzyl alcohol. The sequential reduction of Cu^{2+} to Cu^+ and then to Cu^0 is accompanied by benzyl alcohol oxidation to benzaldehyde. For Co-

based nanoparticles, besides isopropanol, which is the result of Co(II) isopropoxide reaction with solvent, toluene and benzaldehyde are found in the synthesis mixture. Formation of toluene and benzaldehyde, which are reduction and oxidation products of benzyl alcohol, might be ascribed to the oxidation of Co from 2+ to 3+, and its reduction from 3+ to 2+ and from 2+ to 0.

Chapter 7 contains preliminary studies of noble metal and metal alloy formation during the synthesis in benzyl alcohol, namely, Pd from Pd(II) acetate, and PdCu particles from a mixture of Pd(II) acetate and Cu(II) acetylacetonate. In the first part of this chapter, ATR-FTIR and ATR-UV-vis, as well as Gas Chromatography (GC) and Mass Spectrometry (MS) are used to study in situ solid, liquid as well as gaseous phases that evolve in the course of the synthesis. Formation of Pd nanoparticles occurs in two steps. First step is slow reduction of Pd(II) and nucleation of Pd particles/clusters accompanied by benzaldehyde formation. Second step is rapid formation of metal nanoparticles, together with benzaldehyde and toluene evolution. In the process the acetate group of the precursor is decomposed to a gaseous compound. The chapter's second part encloses investigation of the PdCu alloy, and reveals alloy formation in subsequent steps. First, alloy with high content of Pd forms and with time more Cu atoms incorporate into the structure of the alloy.

Zusammenfassung

Die Synthese in organischen Lösungsmitteln, im Speziellen der wasserfreie Sol-Gel Prozess, stellt ein attraktiver Weg dar, um Nanopartikel bestimmter chemischer Zusammensetzung und klar definierter Struktur und Morphologie herzustellen. Trotz der grossen Anzahl an lösungsmittelbasierten Synthesewegen zur Nanopartikelherstellung ist nur wenig über die grundlegenden Mechanismen der Keimbildung und des anschliessenden Wachstums zu Nanokristalliten bekannt, wodurch die Optimierung solcher Synthesen meist durch mühsames Ausprobieren neuer Strategien besteht. Aus diesem Grund ist es von fundamentaler Bedeutung ein grundlegendes Verständnis für die relevanten Mechanismen zu entwickeln. Die gewonnenen Erkenntnisse könnten danach über die Grundlagenforschung hinaus auch auf anwendungsbezogene Problemstellungen verwendet werden.

Neueste Entwicklungen im Bereich der Synchrotron Technologie, Gerätschaften im Labor, sowie in der Datenanalyse ermöglichen die Untersuchung komplexer Reaktionen in Lösungsmitteln in Echtzeit. Speziell die Techniken X-ray absorption spectroscopy (XAS, Röntgenabsorptionsspektroskopie) und Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR, Abgeschwächte Totalreflexion für Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie) sind sehr wichtig für die Echtzeitanalyse der Mechanismen bei der Nanopartikelentstehung während des wasserfreien Sol-Gel Prozesses. Die Resultate der beiden Methoden sind von komplementärer Natur, da sie Aufschluss über die organischen sowie die anorganischen Spezies in der Synthese geben. Jedoch ist die Datenanalyse solcher Echtzeitanalysen noch immer eine Herausforderung, weil Erstens die Referenzspektren der entstehenden Spezies in der Reaktion unbekannt sind und Zweitens die Fülle an Daten ein riesiges Ausmass annimmt. Um diese Probleme zu lösen, kann Multivariate Curve Resolution by Alternating Least Squares (MCR-ALS, Multivariable Kurvenauflösung mit abwechselnden kleinsten Quadraten) angewendet werden. Das Hauptziel von MCR-ALS ist die Ermittlung von Profilen grundlegender Komponenten – hier die Profile von Spektren und Konzentrationen – ohne jeglicher Vorkenntnisse über das zu analysierende System.

Diese Dissertation beschäftigt sich mit zwei Aspekten der Synthese von Nanopartikeln: Einerseits verwenden wir in situ Analysen von nicht-wässrigen Sol-Gel Prozessen, um die Bildung von Nanopartikeln zu untersuchen. Dafür setzen wir Synchrotron-unterstützte Methoden wie XAS und Röntgendiffraktometrie (PXRD), sowie Laborbasierte Methoden ein, insbesondere ATR-FTIR und

ATR-UV/Vis-Spektroskopie. XAS erlaubt uns, die Veränderungen der chemischen Zustände und der lokalen atomaren Strukturen der Metallverbindungen zu untersuchen, welche aus den Ausgangsmaterialien entstehen. Mit PXRD erhalten wir Informationen über die entstehenden kristallinen Phasen. ATR-FTIR und ATR-UV-Vis-Spektroskopie dienen der Informationsbeschaffung zu den organischen und anorganischen Komponenten des Systems. Des Weiteren wenden wir die Methode der MCR-ALS an, um zeitlich aufgelöste XAS-Daten der Nanopartikelsynthesen zu analysieren, ohne dafür Referenzspektren zu benötigen. Diese Methode ist besonders wertvoll um Informationen zu erhalten, welche durch gängige Methoden wie Linearkombinations-Analysen oder Hauptkomponentenanalysen nicht erreichbar sind.

In den ersten zwei Kapiteln dieser Dissertation wird eine kurze Einführung in die verwendeten in situ Analysemethoden und MCR-ALS gegeben. In den folgenden vier Kapiteln stellen wir in situ Studien vor, welche die wasserfreie Synthese von Metall-, Metalloxid- sowie Multimetall-Nanopartikeln in Benzylalkohol untersuchen und deren mechanistische Aspekte beleuchten. Wir untersuchen die Bildung von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ aus Cu(II) -Acetylacetonat (Kapitel 3), CoO/Co aus Co(II) -Isopropoxid (Kapitel 4 und 5) sowie ZnFe_2O_4 aus Zn(II) -Acetat und Fe(III) -Acetylacetonat. Die in situ Messungen mit MCR-ALS erlauben uns verschiedene Mechanismen bei der Entstehung von Nanopartikeln in den untersuchten Reaktionen zu unterscheiden. Diese werden wie folgt beschrieben:

(a) aufeinanderfolgende Reaktionen. Im Falle von Cu-Nanopartikeln ermöglicht die Analyse mittels MCR-ALS Konzentrationsprofile und Spektren von Cu(II) Vorläufermolekülen, Cu_2O und reinem Cu zu rekonstruieren und damit die Wechselwirkung zwischen diesen Komponenten darzustellen. Die MCR-ALS Analyse schlussfolgert, dass Cu(II) in Lösung zu Cu(I) reduziert wird, wobei zuerst Cu_2O Nanopartikel kristallisieren, gefolgt von der Feststoffreduktion von Cu_2O zu Cu.

(b) Parallelreaktionen. Die Reaktion von verschiedenen Metallalkoxiden und Metallacetylacetonat Vorläufermolekülen mit Benzylalkohol können sowohl zu Oxidation als auch zur Reduktion der Vorläufermoleküle führen. Im Falle von kobaltbasierten Nanopartikel zeigt die MCR-ALS-Analyse zusätzlich zu in situ aufgezeichneten XAS Daten auf, dass zwei parallele Reaktionen während der Synthese ablaufen. So konnte aufgeschlüsselt werden, dass Erstens Co(II) Vorläufermoleküle oxidiert werden und Co_3O_4 entsteht, während das Vorläufermolekül simultan auch zu Co^0 reduziert wird. Zweitens wird die Bildung von Co_3O_4 begleitet von der schnellen Reduktion des Vorläufermoleküls zu CoO , während metallische Co Nanopartikel direkt aus der Lösung wachsen.

(c) Intermediäre, nichtstöchiometrische Phasenbildung. ZnFe_2O_4 kann in einer Eintopfsynthese aus Zn(II) Acetat und Fe(III) -Acetylacetonat in Benzylalkohol synthetisiert werden. MCR-ALS-Analysen zeigten einen signifikanten Unterschied in der Reaktivität des Zn(II) und Fe(III) Vorläufermoleküls und lieferten so eine Antwort auf die Frage, wie einphasiger Zinkferrit aus diesen

beiden Vorläufermolekülen gebildet werden kann. Zu Beginn der Synthese bildet sich ein Ferrit-Spinell mit Zn Überschuss. Mit der Zeit werden die Eisen Ionen schliesslich in die Spinellstruktur eingebaut und die Zwischenphase wird in stöchiometrischen Zinkferrit umgewandelt.

In Kapitel 3 und Kapitel 5 werden die in der Synthese von Kupfer- und Kobaltverbindungen auftretenden chemischen Reaktionen mittels ATR-FTIR untersucht. Die so erhaltenen Informationen über die Entwicklung organischer Verbindungen während der Reaktion ergänzen bereits existierende XAS und PXRD Daten und heben den Zusammenhang der organischen und anorganischen Hälfte des wasserfreien Sol-Gel-Prozesses hervor. Im Falle von kupferbasierten Nanopartikeln entsteht bei der Reaktion von Vorläuferverbindungen mit Benzylalkohol Benzylacetat. Die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ und weiter zu Cu^0 wird dabei durch die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd begleitet. Im Falle von Kobaltnanopartikeln findet man im Synthesegemisch nebst Isopropanol, welches durch die Reaktion von Co(II)-Isopropoxid mit dem Lösungsmittel entsteht, auch Toluol und Benzaldehyd. Die Bildung von Toluol und Benzaldehyd durch Reduktion bzw. Oxidation von Benzylalkohol kann der Kobalt-Oxidation von Co^{2+} zu Co^{3+} , sowie der -Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} und von Co^{2+} zu Co^0 zugeordnet werden.

Kapitel 7 enthält vorläufige Resultate zur Entstehung von Edelmetallen und Metallegierungen, namentlich Pd aus Pd(II)-Acetat und PdCu Partikel die sich aus einer Mischung von Pd(II)-Acetat und Cu(II)-Acetylacetonat bilden. Im ersten Teil dieses Kapitels wird mittels ATR-FTIR und ATR-UV/Vis-Spektroskopie, sowie Gaschromatographie und Massenspektrometrie die Fest-, Flüssig- als auch die Gasphase in situ analysiert, die während der Synthese entsteht. Die Bildung von Pd Nanopartikeln verläuft in zwei Schritten. Im ersten Schritt beobachtet man eine langsame Reduktion von Pd(II) gefolgt von Keimbildung bestehend aus Pd Partikeln/Cluster während Benzaldehyd gebildet wird. Der zweite Schritt ist gekennzeichnet durch die schnelle Bildung von Metallnanopartikeln, die zeitgleich mit der Entwicklung von Benzaldehyd und Toluol auftritt. Während diesem Prozess wird die Acetatgruppe aufgespalten und entweicht gasförmig. Des Kapitels zweiter Teil beinhaltet die Untersuchungen zur Bildung der PdCu Legierung und deckt deren Entstehung schrittweise auf. Als Erstes wird eine Legierung mit hohem Pd Gehalt gebildet und mit der Zeit werden immer mehr Cu Atome in die Struktur der Legierung eingebaut.