

Diss. ETH Nr. 13971

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
NOVEL MICRO- AND NANOSTRUCTURED
VANADIUM, MOLYBDENUM, AND IRON OXIDES**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH) ZÜRICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

Presented by
MARKUS JOSEF NIEDERBERGER
Dipl. Chem. ETH
born on the 10th June 1970
from Dallenwil (NW), Switzerland

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. Nesper, examiner
Prof. Dr. A. Baiker, co-examiner

Zürich 2000

Für meine Eltern und für Sabina

Publications:

Morphology and Topochemical Reactions of Novel Vanadium Oxide Nanotubes

F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper
J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 8324-8331

Vanadium Oxide Nanotubes - A New Flexible Vanadate Nanophase

H.-J. Muhr, F. Krumeich, U. P. Schönholzer, F. Bieri, M. Niederberger,
L. J. Gauckler, R. Nesper
Adv. Mater. **2000**, *12*, 231-234

Vanadium Oxide Nanotubes with Diamine Templates

F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, M. Reinoso, R. Nesper
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **2000**, *581*, 393-398

Low-Cost Synthesis of Vanadium Oxide Nanotubes via Two Novel Non-Alkoxide Routes

M. Niederberger, H.-J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Günther, R. Nesper
Chem. Mater. **2000**, *12*, 1995-2000

The Cross - Sectional Structure of Vanadium Oxide Nanotubes Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Spectroscopic Imaging

F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, R. Nesper
Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, *626*, 2208-2216

The First Vanadium Oxide Nanotubes with Alternating Interlayer Distances

K. P. Pillai, F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, R. Nesper
Solid State Ionics **2001**, in print

Synthesis and Characterization of Novel Nanoscopic Molybdenum Oxide Fibers

M. Niederberger, F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Müller, R. Nesper

J. Mater. Chem. **2001**, submitted

**An Iron Polyolate-Complex as Precursor for the Controlled Synthesis of
Monodispersed Iron Oxide Colloids**

M. Niederberger, F. Krumeich, K. Hegetschweiler, R. Nesper

Chem. Mater. **2001**, submitted

Patents:

Nanotubes, Verwendung solcher Nanotubes sowie Verfahren zu deren Herstellung

R. Nesper, M. E. Spahr, M. Niederberger, P. Bitterli

Int. Patent Appl. PCT/CH97/00470, Bundesamt für Geistiges Eigentum, Bern, **1997**

Verfahren zur Herstellung von aus Übergangsmetalloxiden bestehenden Nanotubes (V₂O₅)

R. Nesper, H.-J. Muhr, M. Niederberger

Int. Patent Appl. PCT/CH00/00570, Bundesamt für Geistiges Eigentum, Bern, **2000**

Process for the Production of Molybdenum Oxide, Molybdenum Oxide produced from this Process and Use thereof

R. Nesper, F. Krumeich, M. Niederberger, A. Baiker, F. Eigenmann

Eur. Patent Appl. Nr. 01 810 072.7, Bundesamt für Geistiges Eigentum, Bern, **2001**

Abstract

The work presented here is a compilation of different template-directed synthesis techniques for the production of micro- and nanostructured transition metal oxides characterized by a narrow size distribution and uniform shapes and compositions. One of the main interests has been focused on the use of cheap and air-stable metal oxide precursors in order to allow both, either a simple handling as well as a low-cost scale-up.

Vanadium oxide nanotubes were obtained as the main product in a sol-gel reaction followed by hydrothermal treatment from different precursors and primary amines with long alkyl chains. In addition to the already well-known route using vanadium alkoxides as starting material, the synthesis of vanadium oxide nanotubes has been achieved by three new approaches, applying either VOCl_3 , V_2O_5 , or HVO_3 .

The structure and morphology of the nanotubes has been characterized by transmission electron microscopy, X-ray powder diffraction, FTIR spectroscopy, and chemical analysis. Independent of the precursor used, the resulting nanotubes are astonishingly similar concerning morphology, structure and composition. It is representative for all samples that a wide range of tube lengths has been observed. But the typical length ranges from 1 to 3 μm . The inner diameter varies between 15 and 50 nm, the outer diameter between 50 and 150 nm. The distribution of the number of layers is quite similar in all tubes, generally between 6 and 15 vanadium oxide layers with the amine molecules intercalated in between. The distance between the layers is proportional to the length of the alkylamines, which act as structure-directing template. Cross-sectional TEM images demonstrate that the tubes are not built up of concentric, closed cylinders but have a multiwalled morphology consisting of scrolls of vanadium oxide layers. This highly flexible structure allows for the substitution of the intercalated templates by diamines under preservation of the tube morphology. This opens the possibility to functionalize the highly anisotropic tubular structure. The composition of

the vanadium oxide nanotubes can be expressed in a general formula $\text{VO}_{2.43\pm 0.05}(\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N})_{0.27\pm 0.01}$ ($n = 11, 12, 16$) for all precursors.

Due to its low cost and ease of handling, especially the synthesis starting from V_2O_5 and HVO_3 provides an advantageous access to large quantities of this tubular nano-material.

A novel molybdenum oxide with high aspect ratio has been synthesized by a template-directed process. The reaction of molybdic acid with long-chain primary amines, followed by hydrothermal treatment, led to a lamellar molybdenum oxide-amine composite. The subsequent removal of the intercalated amines by reaction with nitric acid yielded a pure molybdenum oxide phase with a fibrous morphology. Structure, size, and composition of these fibers have been characterized by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction, BET measurements, and chemical analysis. The fibers exhibit a wide range of different length and width. The diameters of the filaments vary between 20 and 280 nm and the length ranges from 350 nm up to 15 μm . The majority of the fibers have an approximate diameter of 140 nm and the average length lies at 5 μm .

TEM investigations reveal that the material consists of linear as well as of curved fibers, sometimes tangled together to form bundles. SEM images at higher magnification illustrate that the fibers have many discontinuities and defects along their axes, giving rise to a rough surface. The fibers are not round but rather flat. They seem to consist of smaller anisotropic particles, agglomerated to bundles. One single bundle of about 100 to 200 nm in diameter is generally made up of smaller filaments with diameters ranging from 20 to 50 nm.

The X-ray powder pattern of the fibrous material corresponds to the theoretical pattern of α -molybdic acid $\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. This composition is confirmed by elemental analysis. The amount of organic residues after the removal of the templates is smaller than 1%. The thermal stability of the molybdenum oxide fibers is a notable feature. After heating in air up to 600°C, both the organic residues as well as the water molecules are removed and anhydrous MoO_3 is formed under complete preservation of the fibrous morphology. Both, the thermal stability as well as the nanoscale dimension

make these fibers a promising material with respect to provide novel catalytic characteristics. Investigation of the methanol oxidation indeed showed promising results. Additionally, the use of a cheap and air-stable precursor opens the possibility to obtain this strongly anisotropic nano-material in large quantities at low costs.

For the template-directed synthesis of nanostructured iron oxides two different iron oxide precursors were investigated. The use of iron(III) alkoxides has the disadvantage, that they are not commercially available and difficult to synthesize. Also the high moisture sensitivity complicates the reaction processing. In contrast, the air-stable hexanuclear iron polyolate complex $[N(CH_3)_4]_2[OFe_6(H_3thme)_3(OCH_3)_3Cl_6] \cdot MeOH$ is easy to synthesize in a one-pot procedure and additionally easy transformable to the iron oxide. The hydrolysis of these two precursors in presence of neutral and ionic molecules that act as structure-directing templates followed by a hydrothermal treatment was studied. A large variety of particles with different sizes and shapes have been obtained.

The reaction of iron n-butoxide in the presence of the neutral template 1,2-hexadecanediol in different solvent mixtures was investigated. In the most cases a pseudo-cubic crystal shape of about 1 μm in diameter was found. Also anionic surfactants such as sodium hexadecanesulfonate and sodium dodecylsulfate were used in the presence of acetylacetone. These procedures generally resulted in the synthesis of nanorods. In the case of sodium hexadecanesulfonate the iron oxide-surfactant composite particles exhibited a typical length of about 60 nm with a width of 2-3 nm. The reaction with sodium dodecylsulfate yielded a product consisting of the two phases goethite and natrojarosite. Rod-like akaganéite particles were obtained after the reaction of iron n-butoxide with acetylacetone. The length of the particles ranged from 40 to 60 nm with diameters of 10 to 20 nm.

The hydrolysis and hydrothermal treatment of the hexanuclear iron(III) polyolate complex without the addition of structure-directing agents yielded monodispersed hematite particles with a disc-like shape and with outer diameters of about 1 μm . The addition of hydrazine during the aging at room temperature changed the particle shape to a hexagonal geometry, whereas the chemical composition remained unchanged. The presence of the cationic dodecyltrimethylammonium chloride had no effect on the

particle size and shape. The neutral 1,2-hexadecanediol resulted in diffuse hematite particles with holes and defects. The use of sodium hexadecanesulfonate yielded platelets in the size regime of 300 to 600 nm. According to elemental analysis, the template seems to be intercalated in the iron oxide structure. Calcination at 300°C removed all the organic residues under complete preservation of the particle size and shape. The application of mono-n-dodecylphosphate as template led to an iron oxide-surfactant composite with a lamellar structure. But the structure collapsed upon calcination.

With the use of this hexanuclear iron polyolate complex in addition to the well-known inorganic salt routes a novel and comfortable synthesis approach is available. The easy synthesis and air-stability of the precursor provides an advantageous and novel access to iron oxide colloids in gram quantities.

Zusammenfassung

Diese Arbeit präsentiert eine Zusammenstellung verschiedener Templat-gesteuerter Synthesetechniken zur Herstellung von mikro- und nanostrukturierten Übergangsmetalloxiden, die durch eine schmale Grössenverteilung der Partikel wie auch einheitlicher Form und Zusammensetzung charakterisiert sind. Eines der Hauptinteressen bestand in der Suche und Verwendung von billigen und luftunempfindlichen Metalloxid-Vorläufern mit dem Ziel, einerseits eine einfache Handhabung und andererseits ein günstiges Scale-up zu ermöglichen.

Vanadiumoxid-Nanoröhren können unter Verwendung von verschiedenen Precursorsubstanzen und langkettigen, primären Aminen über eine Sol-Gel Reaktion, gefolgt von einer hydrothermalen Umsetzung, dargestellt werden. Zusätzlich zur allgemein bekannten Synthese ausgehend von Vanadium(V)alkoxiden, können die Nanoröhren neuerdings auch aus VOCl_3 , V_2O_5 und HVO_3 hergestellt werden.

Die Struktur und die morphologischen Merkmale des Produkts wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Pulverdiffraktometrie, FTIR-Spektroskopie und chemischer Analyse charakterisiert. Unabhängig vom eingesetzten Vorläufermaterial zeigen die Nanotubes eine erstaunliche Übereinstimmung von Morphologie, Struktur und Zusammensetzung. In allen Proben ist eine grosse Spannbreite von verschiedenen Röhrenlängen beobachtbar. Der typische Bereich liegt zwischen 1 und 3 μm . Der Innendurchmesser variiert zwischen 15 und 50 nm, der äussere zwischen 50 und 150 nm. Die Anzahl der Wände ist ziemlich ähnlich in allen Nanoröhren, generell zwischen 6 und 10 Vanadiumoxidschichten. Die Amine befinden sich zwischen den einzelnen Schichten und beeinflussen damit den Schichtabstand. Dieser ist proportional zur Alkylkettenlänge der Template. TEM-Aufnahmen der Querschnitte einzelner Röhren zeigen, dass die Tubes nicht aus konzentrischen, geschlossenen Zylindern aufgebaut sind, sondern sie zeigen eine mehrschalige Morphologie, die aus Rollen von Vanadiumoxidschichten besteht. Diese hochflexible Struktur erlaubt die Substitution der eingeschlossenen Template durch Diaminmoleküle unter Erhalt der Röhrenform.

Damit wird eine Funktionalisierung dieser stark anisotropen Morphologie ermöglicht. Die Zusammensetzung der Vanadiumoxid-Nanoröhren kann durch die allgemeine Formel $\text{VO}_{2.43\pm 0.05}(\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N})_{0.27\pm 0.01}$ ($n = 11, 12, 16$) für alle Vorläufermaterialien ausgedrückt werden.

Da die Ausgangsstoffe V_2O_5 und HVO_3 billig und leicht handhabbar sind, ermöglichen sie einen vorteilhaften Zugang zu grossen Mengen dieses röhrenförmigen Nanomaterials.

Ein neues Molybdänoxid mit grossem Länge-zu-Durchmesser (Aspekt-) Verhältnis wurde synthetisiert unter Anwendung eines Templat-gesteuerten Prozesses. Die Hydrolyse von Molybdänsäure bei Anwesenheit von langkettigen, primären Alkylaminen führt nach der hydrothermalen Umsetzung zu einem lamellaren Molybdänoxid-Amin Komposit. Die nachfolgende Entfernung der intercalierten Aminmoleküle durch Reaktion mit Salpetersäure ergibt eine reine Molybdänoxidphase mit faserartiger Morphologie. Struktur, Grösse und Zusammensetzung der Fasern wurden charakterisiert mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Pulverdiffraktometrie, BET-Messungen und chemischer Analyse. Die Fasern zeigen eine grosse Variabilität in Länge und Durchmesser. Letzterer variiert zwischen 20 und 280 nm und die Längen reichen von 350 nm bis zu 15 μm . Die Mehrheit der Fasern haben einen ungefähren Durchmesser von 140 nm und die durchschnittliche Länge liegt bei etwa 5 μm .

TEM-Untersuchungen zeigen, dass das Material aus geraden wie auch aus gekrümmten Fasern besteht, manchmal verklebt zu grösseren Bündeln. SEM-Bilder bei höherer Auflösung illustrieren, dass die Fasern sehr oft Unregelmässigkeiten und Defekte aufweisen, was zu einer rauhen Oberfläche führt. Die Fasern sind dabei nicht rund, sondern eher flach. Es scheint, als ob die einzelnen Fasern aus noch kleineren, agglomerierten, anisotropen Partikeln bestehen. Ein einzelnes Bündel von etwa 100 bis 200 nm im Durchmesser besteht im allgemeinen aus kleineren Filamenten mit Durchmessern von 20 bis 50 nm.

Das Pulverdiagramm des fasrigen Materials entspricht dem theoretischen Muster von α -Molybdänsäure $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese Zusammensetzung wurde durch chemische Analyse bestätigt. Der organische Rückstand nach der Templatentfernung beträgt weniger als 1%. Die thermische Stabilität der Fasern ist eine bemerkenswerte Eigenschaft. Nach dem Aufheizen an Luft bis 600°C werden sowohl alle organischen Reste wie auch das Kristallwasser entfernt und es entsteht wasserfreies MoO_3 , wobei die faserartige Morphologie komplett erhalten bleibt. Sowohl die thermische Stabilität wie auch die nanoskopische Grösse machen diese Fasern zu einem vielversprechenden Material für neue katalytische Eigenschaften. Diesbezügliche Untersuchungen bei der Oxidation von Methanol haben denn auch positive Resultate gezeigt. Zusätzlich eröffnet der Gebrauch eines billigen und luftstabilen Precursors die Möglichkeit, dieses stark anisotrope Nanomaterial in grossen Mengen zu relativ günstigen Preisen herzustellen.

Für die Templat-gesteuerte Synthese von nanostrukturierten Eisenoxiden wurden zwei verschiedene Eisenoxid-Precursor untersucht. Die Anwendung von Eisen(III)-alkoxiden hat den Nachteil, dass sie weder kommerziell erhältlich noch leicht zu synthetisieren sind. Auch die hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit kompliziert die Reaktionsführung. Im Gegensatz dazu ist der Luft-stabile, hexanukleare Eisen-Polyolat-Komplex $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{OFe}_6(\text{H}_3\text{thme})_3(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{MeOH}$ in einer Eintopf-Synthese leicht herstellbar und zusätzlich auch leicht in das Eisenoxid überführbar. Die Hydrolyse dieser zwei Vorläufermaterialien in Anwesenheit von neutralen und geladenen Templatmolekülen mit anschliessender hydrothormaler Umsetzung wurde untersucht. Dabei konnte unter verschiedenen Bedingungen eine grosse Anzahl Partikel mit verschiedenen Grössen und Formen gefunden werden.

Die Reaktion von Eisenbutoxid in der Gegenwart des neutralen Templates 1,2-Hexadecandiol in verschiedenen Lösungsmittelmischungen wurde untersucht. In den meisten Fällen wurde eine pseudo-kubische Kristallform gefunden, mit etwa $1 \mu\text{m}$ Kantenlänge. Auch anionische Additive wie Natriumhexadecylsulfonat und -dodecylsulfat wurden zusammen mit Acetylaceton eingesetzt. Diese Versuche führten im allgemeinen zu Nanorods. Im Falle des Sulfonates hatten die Partikel aus Eisenoxid-Surfactant eine typische Länge von etwa 60 nm und eine Breite von $2\text{-}3 \text{ nm}$. Die

Reaktion mit Natriumdodecylsulfat ergab ein Product bestehend aus den zwei Phasen Goethit und Natrojarosit. Stäbchenförmige Akaganéit-Partikel wurden aus der Reaktion von Eisenbutoxid mit Acetylaceton erhalten. Die Länge variierte zwischen 40 bis 60 nm mit Durchmessern von 10 bis 20 nm.

Die Hydrolyse und hydrothermale Umsetzung des hexanuklearen Eisen(III)-Polyolat-Komplexes ohne Zugabe von strukturdirigierenden Additiven führt zur Bildung von monodispersen Hämatit-Partikeln mit einer Scheibchen-artigen Form, die einen Durchmesser von etwa 1 μm haben. Die Zugabe von Hydrazin während der Alterung bei Raumtemperatur verändert die Partikelform, aber nicht die chemische Zusammensetzung. Die Gegenwart vom kationischen Molekül Dodecyltrimethylammoniumchlorid hat keinen Effekt auf die Partikelgrösse oder -form. Das neutrale 1,2-Hexadecandiol ergibt diffuse Hematitpartikel mit Löchern und Defekten. Der Gebrauch von Natriumhexadecansulfonat führt zu Plättchen der Grösse 300 bis 600 nm. Gemäss Elementaranalyse scheint ein Teil des Templates in die Struktur des Eisenoxides eingebaut zu werden. Kalzinierung bei 300°C entfernt alle organischen Reste, interessanterweise unter Erhalt der Partikelgrösse und -form. Die Verwendung von mono-n-Dodecylphosphat als Templat führt zu einem Eisenoxid-Surfactant Komposit mit lamellarer Struktur. Diese kollabiert aber während der Kalzinierung.

Durch den Gebrauch des hexanuklearen Eisen-Polyolat-Komplexes ist nun neben der gut bekannten anorganischen Salz-Route eine neue und bequeme Synthesemethode verfügbar. Die einfache Synthese und die Luftstabilität des Prekursors ermöglichen einen vorteilhaften und auch neuen Zugang zu Eisenkolloiden mit bekannten und neuartigen topologischen Formen in Gramm-Mengen.