

## Abstract

Nanostructured materials are often referred to as the technology of the future due to their enormous applications in various fields of science and technology, owing to their fundamentally intriguing optical, electrical, thermal and magnetic properties. More so, transition metal oxides in their lower oxidation states, though difficult to synthesize due to their thermodynamic instability, are interesting for their unique structure-property relationships, which allows the fine-tuning of their properties and often provide insight into the fundamentals of their chemistries. This dissertation specifically describes the synthesis and characterization of novel homo- and heterometallic single-source molecular precursors of vanadium and chromium and their subsequent conversion into binary and ternary oxides. Investigations and results obtained in the study are assembled in four major parts related to vanadium and chromium molecules and their application in materials synthesis.

In the first part of this thesis, new homoleptic and heteroleptic vanadium (III) and (IV) complexes with bi-dentate O, N-chelating heteroarylalkenolate ligands were developed via salt metathesis and ligand exchange reactions. The synthesized compounds  $[V(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_3]$  (4),  $[V(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_2]$  (5),  $[V(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{PyCH}=\text{COCF}_3)_2]$  (6) and  $[VO(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_2]_4(\text{THF})$  (7) were characterized by single crystal X-ray diffraction studies, cyclic voltammetry, spectrometric studies and DFT calculations (done in collaboration) to evaluate their structural and electrochemical properties. Subsequently, the selective transformation of the complexes into VO,  $V_2O_3$  and  $VO_2$  nanomaterials via solvothermal methods was successfully achieved. The phase composition and structural morphology of the resulted nanomaterials were fully characterized by powder XRD, SEM and TEM analyses, while XPS was used to determine the elemental composition of the synthesized nanomaterials.

The second part of this thesis deals with the fabrication of mixed metal oxide materials from stoichiometrically designed molecular single source precursors for possible application as electrode materials in lithium ion batteries. In this chapter, the synthetic approach to new bimetallic lithium-vanadium alkoxide systems  $[\text{LiV}(\text{O}^t\text{Bu})_4\text{LiCl}(\text{THF})_2]_n$  (8) and  $[\text{LiV}(\text{O}^t\text{Bu})_4\text{LiN}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2(\text{THF})_2]$  (9) were described. In addition, the first molecular trimetallic titanium-vanadium-lithium oxo-alkoxide  $[\text{Ti}_4\text{V}_4\text{Li}_2\text{O}_2(\text{OMe})_{26}]$  (10) was synthesized via salt metathesis and Lewis acid-base reactions. The obtained precursors were then characterized in solution and in the solid state to study their structural and thermal properties. Subsequently, the precursors were solvothermally transformed into phase selective  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiVO}_3$  and  $\text{LiTiVO}_4$  oxide materials under inert and ambient conditions respectively.

The third part of this thesis demonstrate a suitable synthetic protocol for the synthesis of homoleptic and heteroleptic precursors containing chromium in two and three oxidation states ( $\text{Cr}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ ). The synthesis of different air stable chromium (II) and (III) heteroarylalkenolate precursors  $[\text{Cr}(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_3]$  (**11**),  $[\text{Cr}(\text{PyCH}=\text{COCF}_3)_3]$  (**12**),  $[\text{Cr}(\text{PyN}=\text{COCF}_3)_3]$  (**13**) was achieved via salt metathesis reactions starting from the chromium chlorides and alkali-metal salt of the ligands. The ligand modified trinuclear alkoxide  $[\{\text{Cr}(\text{PyCH}=\text{COCF}_3)(i\text{OPr})\}_3\text{O}(i\text{OPr})]$  (**14**) was synthesized from the extremely moisture sensitive chromium(III) alkoxide and protonated ligand by in-situ ligand exchange reaction. The structural integrity of the complexes in solution as well in solid state was confirmed by single crystal X-ray diffraction studies and spectrometric studies. The electrochemical cycling properties of the precursors were studied by cyclic voltammetry. The subsequent transformation of the precursors to metastable  $\text{CrO}_{0.87}$  and highly stable  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  phases was confirmed by powder XRD, TEM and XPS to determine the phase, morphology and elemental composition of the materials respectively.

The last part of this thesis is focused on the preparation of  $\text{LiCrO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  nanoparticles via a simple solvothermal process from new heterobimetallic single-source precursors, demonstrating the distinctive influence of molecular design and calcination conditions on the resulting nanomaterials. The lithium-chromium (III) alkoxide  $[\text{LiCr}(\text{O}^i\text{Bu})_4\text{LiCl}(\text{THF})_2]_n$  (**15**) and its ligand modified counterpart  $[\text{LiCr}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{PyCH}=\text{COCF}_3)_2(\text{THF})_2]$  (**16**) and  $[\text{LiCr}_3(\text{TFB-en})_5(\text{THF})_2]$  (**17**) used in this study were synthesized via salt metathesis and ligand exchange reactions. The newly synthesized precursors were fully characterized by single crystal X-ray diffraction studies, spectrometric and thermal gravimetric analysis (TGA). The compositional and morphological properties of the obtained  $\text{LiCrO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  nanoparticles were established by powder XRD, TEM and XPS. The electrochemical suitability of  $\text{LiCrO}_2$  oxide materials as electrode materials for lithium ion battery was tested. The fabricated  $\text{LiCrO}_2$  electrode materials exhibit specific capacities of  $58 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $50 \text{ mA g}^{-1}$  with high coulombic efficiency of 99%.

In a nutshell, this thesis reports the use of solvothermal process at low reaction temperatures to synthesize binary and ternary nanoscale oxide materials of vanadium and chromium in combination with lithium from single source molecular precursors. The stoichiometry, sizes and morphologies of the obtained nanoscale materials were manipulated and tailored to the targeted phases from the molecular stag

## Kurzzusammenfassung

Nanostrukturierte Materialien werden aufgrund ihrer enormen Anwendung in verschiedenen Bereichen der Wissenschaft und Technologie aufgrund ihrer faszinierenden optischen, elektrischen, thermischen und magnetischen Eigenschaften oft als die Technologie der Zukunft bezeichnet. Darüber hinaus sind Übergangsmetalloxide in ihren niedrigeren Oxidationsstufen wegen ihrer einzigartigen Struktur-Eigenschaft-Beziehung interessant, die die Feinabstimmung ihrer Eigenschaften ermöglichen und häufig Einblicke in die fundamentale Chemie erlauben. Obwohl sie aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität schwierig zu synthetisieren sind besteht großes Interesse. Diese Dissertation beschreibt speziell die Synthese und Charakterisierung neuer homo- und heterometallischer molekularer Single-Source-Vorstufen von Vanadium und Chrom und deren anschließende Umwandlung in binäre und ternäre Oxide. Untersuchungen und Ergebnisse der Studie sind in vier Hauptteilen zusammengefasst, die mit Vanadium- und Chrom-Komplexen und deren Anwendung in der Materialsynthese zusammenhängen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden neue homoleptische und heteroleptische Vanadium (III) - und (IV) -Komplexe mit zweizähligen O, N-chelatisierenden Heteroarylalkenolliganden über Salzmetathese und Ligandenaustauschreaktionen entwickelt. Die synthetisierten Verbindungen  $[V(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_3]$  (4),  $[V(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_2]$  (5),  $[V(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{PyCH}=\text{COCF}_3)_2]$  (6) und  $[\text{VO}(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_2]_4(\text{THF})$  (7) wurden durch Einkristall-Röntgenbeugungsstudien, Cyclovoltammetrie, spektrometrische Studien und DFT-Berechnungen (in Zusammenarbeit durchgeführt) zur Bewertung ihrer strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert. Anschließend wurde die selektive Umwandlung der Komplexe in VO-,  $\text{V}_2\text{O}_3$ - und  $\text{VO}_2$ -Nanomaterialien mit Hilfe von Solvothermalmethoden erfolgreich durchgeführt. Die Phasenzusammensetzung und die Strukturmorphologie der resultierenden Nanomaterialien wurden vollständig durch PXRD-, SEM- und TEM-Analysen charakterisiert, während XPS zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Materialien verwendet wurde.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Herstellung von gemischten Metalloxidmaterialien aus stöchiometrisch entworfenen molekularen Single-Source-Vorläufern für mögliche Anwendungen als Elektrodenmaterialien in Lithiumionenbatterien. In diesem Kapitel wird sowohl der synthetische Zugang zu neuartigen bimetallicen Lithium-Vanadium-Alkoxiden  $[\text{LiV}(\text{O}^i\text{Bu})_4\text{LiCl}(\text{THF})_2]_n$  (8) und  $[\text{LiV}(\text{O}^i\text{Bu})_4\text{LiN}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2(\text{THF})_2]$  (9) als auch das erste trimetalliche Vanadium-Titan-Lithium-Oxoalkoxid System  $[\text{Ti}_4\text{V}_4\text{Li}_2\text{O}_2(\text{OMe})_{26}]$  (10) beschrieben. Die erhaltenen Precursoren wurden in Lösung als auch im Festkörper charakterisiert, um

ihre strukturellen und thermischen Eigenschaften zu untersuchen. Anschließend wurden die bi- und trimetallischen Komplexe unter Inert- bzw. Umgebungsbedingungen über Solvothermalprozessen phasenselektiv in  $\text{LiVO}_2$ -,  $\text{LiVO}_3$ - and  $\text{LiTiVO}_4$  Oxidmaterialien umgewandelt.

Der dritte Teil dieser Arbeit zeigt ein geeignetes Syntheseprotokoll für die Synthese von homoleptischen und heteroleptischen Precursor, die Chrom in zwei und drei Oxidationsstufen ( $\text{Cr}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$ ) enthalten. Die Synthese verschiedener luftstabiler Chrom(II)- und (III)-Heteroarylalkenolat-Komplexe  $[\text{Cr}(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{DmoxCH}=\text{COCF}_3)_3]$  (**11**),  $[\text{Cr}(\text{PyCH}=\text{COCF}_3)_3]$  (**12**),  $[\text{Cr}(\text{PyN}=\text{COCF}_3)_3]$  (**13**) wurde ausgehend aus den Chromchloriden und den Alkalisalzen der Liganden im Sinne einer salzmethatase Reaktion erfolgreich durchgeführt. Ein ligandenmodifiziertes Alkoxid System  $[\{\text{Cr}(\text{PyCH}=\text{COCF}_3)(i\text{OPr})\}_3\text{O}(i\text{OPr})]$  (**14**) wurde durch eine Ligandenaustauschreaktion ausgehend aus den extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Chrom(III)-alkoxiden erhalten. Der Erfolg der Austauschreaktion und die strukturelle Integrität in Lösung wurden durch Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen und spektrometrische Untersuchungen bestätigt. Die elektrochemischen Zykluseigenschaften der Precursoren wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die anschließende Umwandlung der Precursoren in metastabile  $\text{CrO}_{0.87}$ - und hochstabile  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phasen wurde durch Pulver XRD, TEM und XPS bestätigt, um die Phase, Morphologie und Elementzusammensetzung der Materialien zu bestimmen.

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Herstellung von  $\text{LiCrO}_2$ - und  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ -Nanopartikeln über einen einfachen Solvothermalprozess aus neuen heterobimetallischen Single-Source-Vorläufern, um den Einfluss des molekularen Designs und der Kalzinierungsbedingungen auf die resultierenden Nanomaterialien zu demonstrieren. Das Lithium-Chrom(III)-alkoxid  $[\text{LiCr}(\text{O}^i\text{Bu})_4\text{LiCl}(\text{THF})_2]_n$  (**15**) und sein ligandenmodifiziertes Gegenstück  $[\text{LiCr}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{PyCH}=\text{COCF}_3)_2(\text{THF})_2]$  (**16**) und  $[\text{LiCr}_3(\text{TfB-en})_5(\text{THF})_2]$  (**17**) wurden in dieser Studie durch Salzmethatesereaktionen erhalten. Die neu synthetisierten Precursoren wurden vollständig durch Einkristall-Röntgenbeugungsstudien, spektrometrische und thermogravimetrische Analysen (TGA) charakterisiert. Die Zusammensetzung und die morphologischen Eigenschaften der erhaltenen  $\text{LiCrO}_2$ - und  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ -Nanopartikel wurden durch PXRD, TEM und XPS bestimmt. Die elektrochemische Eignung von  $\text{LiCrO}_2$ -Oxidmaterialien als Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien wurde getestet. Die hergestellten  $\text{LiCrO}_2$ -Elektrodenmaterialien weisen spezifische Kapazitäten von  $50 \text{ mAhg}^{-1}$  bis  $58 \text{ mAhg}^{-1}$  mit einem hohen Coulomb-Wirkungsgrad von 99% auf.

Zusammenfassend wird in dieser Arbeit die Verwendung eines Solvothermalprozesses bei niedrigen Reaktionstemperaturen zur Synthese von binären, ternären und quaternären nanoskaligen Materialien aus Vanadium und Chrom in Kombination mit Lithium- aus einer molekularen Vorstufe beschrieben. Die Stöchiometrie, Größen und Morphologien der erhaltenen nanoskaligen Materialien wurden auf molekularer Ebene zu den gewünschten Zielphasen zugeschnitten.