



---

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

# **Hidrotermális úton előállított volfrám-oxid, volframát és molibdén-oxid nanoszerkezetek**

PhD értekezés

Nagyné Kovács Teodóra

Témavezető: Dr. Pokol György, egyetemi tanár  
BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Konzulens: Dr. Szilágyi Imre Miklós, egyetemi docens  
BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék  
Technikai Analitikai Csoport

2019

## Tartalomjegyzék

<b>1.</b>	<b>Rövidítésjegyzék .....</b>	<b>5</b>
<b>2.</b>	<b>Bevezetés.....</b>	<b>7</b>
<b>3.</b>	<b>Irodalmi áttekintés.....</b>	<b>10</b>
3.1.	Hidrotermális eljárás .....	10
3.1.1.	Hidrotermális eljárás jellemzése.....	10
3.1.2.	Hidrotermális eljárás története .....	12
3.1.3.	Hidrotermális eljárás eszközei.....	13
3.1.4.	Hidrotermálisan előállított ún. fejlett anyagok, nanoanyagok .....	14
3.2.	Volfrám-oxidok.....	16
3.2.1.	Volfrám-oxidok jellemzése .....	16
3.2.2.	Volfrám-oxidok felhasználása.....	17
3.2.3.	Volfrám-oxidok előállítása.....	18
3.2.3.1	<i>Volfrám-trioxidok hidrotermális előállítása.....</i>	<i>18</i>
3.2.3.1.1	<i>A reakcióhőmérséklet, időtartam és pH szerepe .....</i>	<i>19</i>
3.2.3.1.2	<i>Az adalékanyagok szerepe.....</i>	<i>20</i>
3.2.3.1.3	<i>A témához kapcsolódó célkitűzések .....</i>	<i>21</i>
3.3.	Bizmut-volframát .....	22
3.3.1.	Bizmut-volframát jellemzése .....	22
3.3.2.	Bizmut-volframát felhasználása .....	23
3.3.3.	Bizmut-volframát előállítása .....	24
3.3.3.1	<i>A bizmut-volframát hidrotermális előállítása.....</i>	<i>24</i>
3.3.3.1.1	<i>A prekursor-oldat pH-jának szerepe.....</i>	<i>25</i>
3.3.3.1.2	<i>A reakcióhőmérséklet és időtartam szerepe.....</i>	<i>26</i>
3.3.3.1.3	<i>A témához kapcsolódó célkitűzések .....</i>	<i>26</i>
3.4.	Molibdén-oxidok.....	27
3.4.1.	Molibdén-oxidok jellemzése .....	27
3.4.2.	Molibdén-oxidok felhasználása.....	28
3.4.3.	Molibdén-oxidok előállítása.....	28
3.4.3.1	<i>A molibdén-trioxid hidrotermális előállítása .....</i>	<i>28</i>
3.4.3.1.1	<i>A reakcióhőmérséklet és idő szerepe .....</i>	<i>29</i>
3.4.3.1.2	<i>Prekursor-oldat pH és az adalékanyagok szerepe .....</i>	<i>30</i>

3.4.3.1.3	<i>A témához kapcsolódó célkitűzések</i>	31
<b>4.</b>	<b>Kísérleti rész</b>	<b>32</b>
4.1.	A kutatómunka menete, célkitűzések	32
4.1.1.	Volfrám-oxidok hidrotermális előállításának vizsgálata	32
4.1.2.	A bizmut-volframát hidrotermális előállításának vizsgálata	34
4.1.3.	Molibdén-oxidok hidrotermális előállításának vizsgálata	35
4.2.	Hidrotermális szintézis	36
4.2.1.	Felhasznált anyagok és eszközök	36
4.2.2.	Volfrám-oxidok hidrotermális előállításának menete	36
4.2.3.	Bizmut-volframát hidrotermális előállításának menete	37
4.2.4.	Molibdén-oxidok hidrotermális előállításának menete	37
4.3.	Az anyagvizsgálathoz használt készülékek adatai	37
4.4.	A doktorjelölt által önállóan, illetve közreműködéssel elvégzett mérések	39
<b>5.</b>	<b>Eredmények és értékelésük</b>	<b>40</b>
5.1.	Volfrám-oxidok hidrotermális előállítási körülményeinek vizsgálata	40
5.1.1.	Adalékanyagok szerepe	40
5.1.1.1	<i>Oxálsav szerepe</i>	40
5.1.1.2	<i>Különböző kationnal rendelkező adalékanyagok szerepe</i>	41
5.1.1.2.1	<i>Az előállított <math>h\text{-WO}_3</math> és <math>\text{FeWO}_4</math> további vizsgálata</i>	44
5.1.1.3	<i>Különböző anionnal rendelkező adalékanyagok szerepe</i>	46
5.1.2.	Prekursor-oldat pH értékének szerepe	48
5.1.2.1	<i>PH 0,1, 180 °C</i>	49
5.1.2.2	<i>PH 1, 180 °C</i>	51
5.1.2.3	<i>PH 0,1, 200 °C</i>	52
5.1.2.4	<i>PH 1, 200 °C</i>	54
5.1.2.5	<i>Az előállított <math>m\text{-WO}_3</math> további vizsgálata</i>	57
5.2.	Bizmut-volframátok hidrotermális előállítási körülményeinek vizsgálata	59
5.2.1.	A reakcióhőmérséklet és idő szerepe	59
5.2.2.	A pH szerepe	61
5.2.3.	Az előállított $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ további vizsgálata	64
5.3.	Molibdén-oxidok hidrotermális előállítási körülményeinek vizsgálata	66
5.3.1.	A reakcióhőmérséklet és idő szerepe	66

5.3.2.	Az adalékanyagok szerepe .....	68
5.3.3.	Az előállított MoO <sub>3</sub> további vizsgálata.....	69
<b>6.</b>	<b>Összefoglalás .....</b>	<b>72</b>
	<b>Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>75</b>
	<b>Nyilatkozat.....</b>	<b>76</b>
	<b>Irodalomjegyzék.....</b>	<b>77</b>
	<b>Ábra- és táblázatjegyzék.....</b>	<b>90</b>
	<b>A doktori értekezés tézispontjai .....</b>	<b>93</b>
	<b>A doktorjelölt publikációs listája .....</b>	<b>94</b>
	<i>Disszertációhoz szorosan nem kapcsolódó publikációk .....</i>	<i>94</i>
	<b>Konferencia előadások, poszterek .....</b>	<b>97</b>

## 1. Rövidítésjegyzék

Rövidítés	Angol megfelelő	Magyar megfelelő
TiO <sub>2</sub>	-	titán-dioxid
ZnO	-	cink-oxid
WO <sub>3</sub>	-	volfrám-oxid
ZnWO <sub>4</sub>	-	cink-volframát
CaWO <sub>4</sub>	-	kalcium-volframát
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	-	bizmut-volframát
MoO <sub>3</sub>	-	molibdén-oxid
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	-	nátrium-volframát
HCl	-	sósav
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	szulfát ion
h-WO <sub>3</sub>	-	hexagonális-WO <sub>3</sub>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	ammónium ion
Na <sup>+</sup>	-	nátrium ion
Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	-	vas(II)/ vas (III) ion
FeWO <sub>4</sub>	-	vas-volframát
FeCl <sub>3</sub>	-	vas(III)-klorid
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	perklorát ion
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	foszfát ion
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	nitrát
Cl <sup>-</sup>	-	klorid
o-WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	-	ortorombos WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
m-WO <sub>3</sub>	-	monoklin WO <sub>3</sub>
FeSO <sub>4</sub>	-	vas-szulfát
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		ammónium-vastimsó
NaClO <sub>4</sub>	-	nátrium-perklorát
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		nátrium-foszfát
(COOH) <sub>2</sub>	-	oxálsav
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	-	nátrium-szulfát
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Mohr-só

CH <sub>3</sub> COOH	-	ecetsav
HNO <sub>3</sub>	-	salétromsav
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	bizmut-nitrát
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> , AHM	-	ammónium-heptamolibdát
α-MoO <sub>3</sub>	-	ortorombos MoO <sub>3</sub>
h-MoO <sub>3</sub>	-	hexagonális MoO <sub>3</sub>
β-MoO <sub>3</sub>	-	monoklin MoO <sub>3</sub>
CTAB	-	cetil-trimetil-ammónium-bromid
CrCl <sub>3</sub>	-	króm-klorid
XRD	X-Ray powder Diffraction	Röntgen pordiffrakció
SEM	Scanning Electron Microscopy	Pásztázó Elektronmikroszkópia
TEM	Transmission Electron Microscopy	Transzmissziós Elektronmikroszkópia
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Energiadiszperzív Röntgen Spektroszkópia
FT-IR	Fourier-Transformation Infrared Spectroscopy	Fourier-transzformációs Infravörös Spektroszkópia
ICDD	International Center for Diffraction Data -	-
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O	-	volfrámsav-hidrát
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	nátrium-molibdát
NaOH	-	nátrium-hidroxid
MTA EK MFA	-	Magyar Tudományos Akadémia. Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	vas-oxid

## 2. Bevezetés

A nanoméretű anyagok előállítása, tulajdonságainak és alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata napjaink legfontosabb kutatási területei közé tartozik. A nanotechnológia által létrehozható összetett, strukturált felépítésű, fejlett viselkedésű anyagok többek között olyan területeken használhatók sikerrel, mint a gyógyászat, elektronika, katalízis, napelemek.

A modern technológiának köszönhetően olyan új eljárások, módszerek láttak napvilágot, amelyek lehetővé teszik nemcsak az anyagok nanoméretben történő előállítását, hanem azok adott funkcióhoz legmegfelelőbb tulajdonságokkal való ellátását is. Ilyen például az optimális morfológia és a fajlagos felület mérete, amelyek a felületen végbemenő folyamatoknál (például katalízis, gázérzékelés) játszanak fontos szerepet, de ugyanígy lényeges lehet más alkalmazásoknál a megfelelő kristályos fázis, elektronszerkezet, fényelnyelés, hővezetés stb.

Az előbbieket megvalósításához azonban olyan előállítási módszerekre van szükség, amelyekkel előre pontosan megtervezhetőek, sőt irányíthatóak az adott funkcióhoz legfontosabb tulajdonságok, vagyis ismerni kell az adott előállítási folyamat paramétereinek hatását a kívánt jellemzőkre. A hidrotermális módszer ilyen szempontból kiemelkedő a nanoanyagok szintéziséhez használt eljárások közül, hiszen a reakciókörülmények (például hőmérséklet, időtartam, pH) jól definiált megváltoztatása is jelentős változást idézhet elő a termék fizikai vagy kémiai sajátságaiban.

Ígéretes tulajdonságaiknak és alkalmazási lehetőségeiknek köszönhetően a nanoméretű félvezetők, mint például a  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , volfrámátok (pl.  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) és  $\text{MoO}_3$  az elmúlt évek intenzíven kutatott anyagai közé tartoznak. Lehetséges felhasználási területeik között említhető a (foto)katalízis, gázérzékelés, elektrokémiai cellákban vagy napelemekben történő használat<sup>1-4</sup>. Közös jellemzőjük, hogy nanoméretű előállításukhoz gyakran alkalmazzák a hidrotermális eljárást.

PhD kutatómunkám során a  $\text{WO}_3$ -ok,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , valamint  $\text{MoO}_3$ -ok előállítására gyakran alkalmazott hidrotermális eljárás körülményeinek (reakcióhőmérséklet és idő, prekursor-oldat pH, adalékanyagok) szerepét vizsgálom a kialakuló kristályos fázisok és morfológia alakulásában. Célkitűzéseim között szerepel azoknak a paramétereknek a vizsgálata, amelyeket eddig még egyáltalán nem tanulmányoztak vagy kevés adat áll róluk rendelkezésre a szakirodalomban. Másfelől, munkám célja, hogy eredményeim hozzájáruljanak, kiegészítsék az említett vegyületek hidrotermális előállításával kapcsolatos ismeretanyagot, további

támpontot nyújtva így azok adott alkalmazásokhoz legmegfelelőbb fázissal és/ vagy morfológiával történő szintéziséhez.

A  $\text{WO}_3$ -ok hidrotermális előállításához a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakcióját vettem alapul, amely reakcióban jól ismert, hogy az adalékanyagoknak meghatározó szerepe van a termékek morfológiájának kialakításában. Némely ion hatása azonban még nem ismert, illetve kevés adat áll róla rendelkezésre a szakirodalomban. Ismert, hogy a  $\text{SO}_4^{2-}$  anion jelenléte nanorudas  $\text{h-WO}_3$  kialakulásához vezet, ha  $\text{NH}_4^+$  vagy  $\text{Na}^+$  kationokkal együtt alkalmazzák, ugyanakkor, ha  $\text{NH}_4^+$  és  $\text{Fe}^{2+}$  együtt van jelen a szulfáttal, akkor  $\text{FeWO}_4$  lesz a termék, sőt  $\text{FeCl}_3$  esetén is. Azonban a  $\text{Fe}^{2+}$  kation vagy az  $\text{NH}_4^+$  és  $\text{Fe}^{3+}$  ionok együttes hatását még nem vizsgálták, ahogy több anionét sem (például  $\text{ClO}_4^-$  és  $\text{PO}_4^{3-}$ ), mivel az alkalmazott szervesetlen adalékanyagok anionja általában  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  vagy  $\text{Cl}^-$ .

További érdekesség, hogy hidrotermálisan a  $\text{WO}_3$  polimorfjai közül többnyire  $\text{o-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t vagy  $\text{h-WO}_3$ -at szintetizálnak,  $\text{m-WO}_3$  előállítása ezzel a módszerrel csak egy utólagos, kalcinálási lépéssel valósítható meg. Az egy-lépéses, adalék nélküli szintézis megvalósítása azonban célravezető lenne, hiszen a  $\text{m-WO}_3$  rendelkezik a  $\text{WO}_3$  polimorfjai közül a legkedvezőbb tulajdonságokkal fotokatalízis vagy gázérzékelés területén. Eddig mindössze néhány tanulmányban foglalkoznak ezzel, amelyekben azonban felmerült a nagyon savas ( $1 >$ ) pH szerepe. Mivel a kísérleteket minden esetben valamilyen adalékanyag jelenlétében végezték, így nem egyértelmű, hogy maga az adalék, a pH vagy a kettő együtt okozza a monoklin kristályos fázis keletkezését.

Ezek alapján, olyan adalékanyagokat választottam és vizsgáltam szerepüket a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában keletkezett termékek kristályos fázisainak és morfológiájának alakulásában, amelyeket eddig még nem tanulmányoztak. Elsőként vizsgáltam a  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , valamint  $\text{NaClO}_4$  és  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  szerepét, amelyek mellett referenciaként ismert hatású sókat is alkalmaztam. Legelőször azonban a reagensek és adalékok mellett gyakran alkalmazott  $(\text{COOH})_2$  szerepének felderítésével kezdtem, majd a különböző kationú ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  és  $\text{FeCl}_3$ ) és anionú ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  és  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) adalékok hatását tanulmányoztam. Ezt követően kitértem a prekursor-oldat pH szerepének vizsgálatára, amelyet az elterjedten használt 1-es értékről 0,1-re csökkentettem. A kísérleteket adalék nélkül, illetve különféle adalékanyagokkal is ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaClO}_4$ ) elvégeztem. Elsőként tanulmányoztam és tisztáztam a prekursor-oldat pH szerepét erősen savas tartományban adalék nélküli és  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaClO}_4$  adalékot felhasználó reakcióban. Munkám során az összes, eddig felsorolt kísérletet kétféle

hőmérsékleten (180 és 200 °C-on) is elvégeztem, hogy vizsgáljam a reakcióhőmérséklet szerepét is.

A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hidrotermális szintézisét a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  és  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  reakciójával valósítottam meg. Habár a reakcióhőmérséklet és idő mellett a prekursor-oldat pH-jának hatása is kulcsfontosságú a keletkező termékek összetételére és a kristálynövekedésére, eddig mégis nagyon kevesen foglalkoztak a teljes pH tartomány felderítésével. Számos tanulmány foglalkozik például 1-7, 1-11, 4-8 stb. közötti értékek vizsgálatával, de az erősen savas és lúgos pH-n bekövetkező változásokkal nem. Ugyanakkor egy átfogó tanulmány mindenképpen szükséges, hiszen a nagy mennyiségű  $\text{H}^+$  és  $\text{OH}^-$  ionok jelentős szerephez juthatnak a kristályos fázisok és morfológia alakításában. Ezért elsőként vizsgáltam a teljes tartományban (0,3-tól 13,5-ig) a pH szerepét a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hidrotermális előállításában, kitérve az erősen savas ( $\text{pH}<1$ ) és erősen lúgos ( $\text{pH}>13$ ) pH értékek szerepére is, amelyet eddig még nem vizsgáltak. A reakcióparaméterek vizsgálatához ezért nemcsak különböző reakcióhőmérsékleteket (150/ 170/ 200 °C) és reakcióidőket (6/ 12/ 24 h) használtam, de a reakcióközeg pH-ját is változtattam (pH 0,3/ 0,6/ 1,25/ 2,5/ 5,5/ 7,5/ 9,5/ 11,5/ 13,5).

Végül a  $\text{MoO}_3$  hidrotermális előállításának körülményeit vizsgáltam, amelyhez  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ -ot (AHM-t) és  $\text{HNO}_3$ -at használtam kiindulási anyagként. A három  $\text{MoO}_3$  fázis közül még csak az  $\alpha$ - és a h- $\text{MoO}_3$ -ot állították elő ezzel az eljárással, a metastabil  $\beta$ -  $\text{MoO}_3$ -t még nem. Ez utóbbi azonban hasznos lenne, mivel a hidrotermális módszer jól kristályosodott, egységes megjelenésű nanoméretű terméket eredményez, és mindemellett alkalmas metastabil fázisok szintézisére is. Meg kell említeni azonban, hogy a  $\text{MoO}_3$  előállítására irányuló kísérletekben a legmagasabb hőmérséklet jellemzően 200-210 °C, érdemes lenne ennél magasabb értékek alkalmazása is, tekintettel a reakcióhőmérséklet vitathatatlan jelentőségére a termékek kristályos fázisainak és morfológiájának alakulásában. Ebből kifolyólag az adalékanyagok, mint például a  $\text{CrCl}_3$  és a CTAB hatása sem ismert még a 200-210 °C-nál magasabb hőmérsékleten lezajló hidrotermális reakciókban. Ezek alapján a reakciókat nemcsak különböző hőmérsékleteken (90/ 210/ 240 °C), hanem időtartamokkal (3/ 6 h) is elvégeztem a kialakuló kristályos fázisok és morfológia befolyásolására. Továbbá, különféle adalékanyagokat (CTAB,  $\text{CrCl}_3$ ) is alkalmaztam.

A termékek kristályos fázisait minden esetben röntgen pordiffrakcióval (XRD) azonosítottam, morfológiájukat pedig pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) vizsgáltam. Bizonyos mintákat pedig további módszerekkel (TEM, EDX, fajlagos felület mérés; FT-IR, Raman és Abszorpciós (UV-Vis) spektroszkópia) tanulmányoztam.

### 3. Irodalmi áttekintés

#### 3.1. Hidrotermális eljárás

##### 3.1.1. Hidrotermális eljárás jellemzése

A hidrotermális eljárás egyike a nanoanyagok legelterjedtebb előállítási módszereinek. Népszerűségét az előállított termékek előnyös tulajdonságain kívül egyszerű kivitelezésének és sok esetben – a hagyományos eljárásokhoz képest – enyhébb körülményeinek köszönheti. Használatával nemcsak monodiszperz, homogén nanoszemcsék állíthatók elő, hanem nanohibridek és nanokompozitok is. Ezenkívül a hidrotermális módszer ma már kulcsfontosságú az ún. korszerű anyagok, (*'advanced materials'*) előállításában, mivel az eljárások során könnyen befolyásolhatóak az előállított anyagok fizikai-kémiai tulajdonságai<sup>5</sup>.

A hidrotermális módszercsalád a vizes oldatfázisú kísérleti módszerek közé tartozik, és többféle eljárástípust takar. Ilyen például a hidrotermális szintézis, hidrotermális kristálynövesztés (akár szubmikroszkópos, akár nagyobb térfogatban), hidrotermális fázisátalakítás, hidrotermális szerkezetstabilizálás, hidrotermális kezelés, mikrohullámmal vagy ultrahanggal segített hidrotermális szintézis stb. A módszerek különlegessége, hogy a zárt térben, magas hőmérsékleten kialakuló nagy nyomás miatt a víz a forráspontja fölé hevíthető, ami miatt jelentősen megváltozik a sűrűsége, felületi feszültsége, viszkozitása (ezáltal a molekulák, ionok mobilitása), megnő a disszociációs állandója (így felgyorsul a hidrolízis és különféle ionos reakciók sebessége) stb<sup>5,6</sup>.

A *hidrotermális szintézis* zárt térben, magasabb hőmérsékleten (általában 100 °C<) és nyomáson (1-100 MPa) lejátszódó, vizes fázisú kémiai reakció, melynek során a víz kivételes állapotának köszönhetően olyan reakciók is megvalósíthatóak, amelyekre normál körülmények között nincs lehetőség. Használhatóak például atmoszférikus nyomáson és normál hőmérsékleten oldhatatlan reagensek, előállíthatóak metastabil fázisok, különleges szerkezettel, összetétellel vagy jellemzőkkel rendelkező anyagok (például egyedi elektronszerkezet, optikai tulajdonságok, kristallitméret). A szintézisek során kontrollálható a termékek morfológiája, részecskemérete, valamint jellemző a termékekre a szűk szemcseméret eloszlás, nagyfokú tisztaság, homogenitás és kristályosság. A módszer ezenkívül kiválóan alkalmas nanoméretű anyagok előállítására, bevonatok készítésére, de akár a szintézissel egy

időben történő ion-adalékolásra is. Esetenként pedig a hidrotermális eljárás egy alternatív, enyhébb körülményekkel járó szintézis utat kínál a hagyományos módszerekhez képest, nélkülözve a drága, környezetet terhelő szerves oldószereket. A módszer mindemellett jól reprodukálható, a konvencionális eljárásokhoz képest a legtöbb esetben gyorsabb és egyszerűbb, és általában egy lépésben megvalósítható. Kivitelezéséhez egyszerű felszerelés szükséges, továbbá alacsonyabb a felhasznált energiamennyiség, és a vizes oldószer miatt környezetbarát technológiának tekinthető<sup>5-7</sup>.

A hidrotermális reakciók mechanizmusa tulajdonképpen a folyadék-fázisú nukleációs modellt követi, amelynek során a reagenseknek nagy oldhatósággal kell rendelkezniük, különben a kristálynövekedés során komoly diffúziós probléma lép fel. A lassú diffúciónak ebben az esetben azonban kevés hatása van a folyamatra, hiszen a hidrotermális körülmények között az vizes oldószer viszkozitása jóval alacsonyabb, mint normál körülmények között. Így, alacsony oldhatóságú reagensek is felhasználhatók kristálynövesztésre, és mivel a diffúzió lényegesen gyorsabb, a kristályok növekedési sebessége is nagyobb. Általánosságban a kristályképződés prekursorokból álló aggregátumok létrejöttével kezdődik, amelyek instabil kristálygócokat képeznek, majd ezek egy része elég nagyra nő, ahhoz, hogy stabilá váljon. Ezután a prekursorok további, stabil kristálygócokra történő spontán leválásán vezet a nagyobb kristályok kialakulásához<sup>5,6</sup>.

Az hidrotermális módszer fizikai-kémiai aspektusa máig az eljárás egyik legkevésbé ismert szegmense a szakirodalomban. A hidrotermális kristálynövekedés is egy olyan terület, ahol még mindig hiányzik a kinetika alapvető megértéséhez szükséges információ a kialakuló átmeneti fázisokra vonatkozó adatok hiánya miatt. Mivel a folyamat kinetikája még mindig tisztázatlan, és így hiányoznak hozzá a megfelelő modellek, empirikusan kell meghatározni a különböző paraméterek, mint például a hőmérséklet, nyomás, prekursorok és idő alapvető szerepét. Ezek megismerése alapján válik lehetővé az oldat mint reakcióközeg jellemzőinek, a szilárd fázisoknak és azok kialakulási sebességének szabályozása. Habár az utóbbi években egyre népszerűbbé kezd válni a hidrotermális reakciók termokémiai modellezése, amely felgyorsíthatja az ún. korszerű anyagok (*'advanced materials'*) hidrotermális előállításának folyamatfejlesztését, ez még korántsem elterjedt<sup>5,6</sup>.

Meg kell említeni, hogy létezik szuperkritikus és nem-szuperkritikus hidrotermális eljárás is, az alkalmazott hőmérséklet-nyomás értékpártól függően. A víz a kritikus pontját (374 °C, 218 atm) meghaladó tartományban szuperkritikus fluidumként viselkedik, amelynek előnyei a

hidrotermális kísérletek során is hasznosíthatóak. A szuperkritikus oldószer és szilárd anyag határán megszűnik a felületi feszültség, és nagymértékben megnő az oldószer viszkozitása, így a normál körülmények között oldhatatlan vegyületek is oldódnak. Jelen áttekintés keretében kizárólag a nem-szuperkritikus hidrotermális eljárás bemutatására fókuszálok, hiszen ez az alapja a disszertációban bemutatott kísérletek mindegyikének<sup>6,7</sup>.

### 3.1.2. Hidrotermális eljárás története

A '*hidrotermális*' kifejezés maga a geológia területéről ered, először Sir Roderick Murchison (1792-1871), brit geológus, használta a földkéreg magas hőmérséklet és nyomás hatására végbemenő átalakulási folyamatainak leírására, amelyek kőzeteket és ásványokat eredményeznek. Mára ez a kezdeti jelentés nagymértékben átalakult, és általánosan megfogalmazva egy olyan heterogén reakciót jelent, ami vizes közegben, magas hőmérsékleten és nyomáson megy végbe<sup>5</sup>.

Kezdetben a hidrotermális módszert elsősorban nagyméretű (néhány milliméteres) anyagok kristályosításra, egykristály-növesztésre, valamint fémek kilúgozására használták. Az 1840-1900 közötti időszakban az előállított finom nanokristályokat mint a sikertelen kristályosítási folyamatok termékeit egyszerűen félredobták, a vizsgálatukat lehetővé tevő elektronmikroszkópiai és röntgen diffrakciós technikák hiánya miatt. A technológia fejlődése azonban fokozatosan előtérbe juttatta mind a hidrotermális eljárást, mind az előállított, szubmikroszkópos méretű kristályos anyagokat. Végül, az 1990-es években kerültek igazán előtérbe, amikor nyilvánvalóvá vált a módszer adta lehetőség a kontrollált morfológiával és tulajdonságokkal rendelkező anyagok előállítására<sup>5</sup>.

Így, a 21. századra a hidrotermális technológia szerepe teljesen átértékelődött, jelentősége megnőtt, szakirodalma jelentősen gazdagodott. Köztudottá vált, hogy ezzel a módszerrel egyszerűen állíthatók elő nanoméretű anyagok, illetve kivételes módon irányítható a szintézis folyamata, a kialakuló fázisok összetétele, nano- és mikrostruktúrájuk megjelenése. A tervezett tulajdonságokkal rendelkező, ún. fejlett anyagok és a nanoanyagok megjelenése és előtérbe kerülése miatt az elmúlt évek során a hidrotermális eljárás nélkülözhetetlen része lett a modern technológia által használt anyagok előállításának<sup>5</sup>.

### 3.1.3. Hidrotermális eljárás eszközei

A hidrotermális eljárások megvalósításához mindenképp olyan reakcióedényre van szükség, amely ellenáll a magasabb hőmérsékleten keletkező nagy nyomásnak. Fontos, hogy megbízhatóan működjön és szivárgásmentesen zárjon.

Habár lehetetlen pontos definíciót adni az ideális reakcióedényre, mivel a sokféle eljárás sokféle kialakítást, formatervezést és anyagi összetételt igényel, mégis vannak általános elvárások, amiket teljesítenie kell:

- ellenálló legyen a savakkal, lúgokkal, oxidáló vegyületekkel szemben,
- egyszerű legyen az össze- és szétszerelése,
- károsodás nélkül bírja a hidrotermális körülményeket akár hosszú ideig is,
- megfelelő hőmérséklet-gradienst biztosító kialakítással rendelkezzen<sup>5,6</sup>.

A leggyakrabban erre a célra ún. autoklávot használnak, amely készülhet üvegből, kvarcból, nagy szilárdságú rozsdamentes acélból, vas, nikkell, kobalt ötvözetekből vagy titánból és ötvözeteiből. A nyomásálló edény legtöbbször tartalmaz egy belső betétet, amely védi az autokláv anyagát a korrozív közegtől, és amely tartalmazza magát a reakcióoldatot is. Ennek az anyaga általában teflon, de használhatóak platina, arany vagy ezüst borítású betétek is. Az autoklávok mérete a laboratóriumi és ipari körülményektől függően változhat<sup>5</sup>.

A hidrotermális célra használt autoklávoknak többféle típusa van, ezek közül néhány, a teljesség igénye nélkül, szorítkozva a tudományos célra használtakra:

- általános célra használt reaktorok, amelyeknél nincs lehetőség a kialakuló nyomás mérésére (1. ábra), ill.
- a Morey-típusú autoklávok, ahol egy rögzített Bourdon-csővel a nyomás közvetlenül mérhető,
- kevertethető, mintaadagoló csonkkal, gázbevezető csappal ellátott autoklávok,
- mikrohullámú technológiához alkalmazható autoklávok,
- folyamatos hidrotermális reaktorok stb<sup>5-7</sup>.

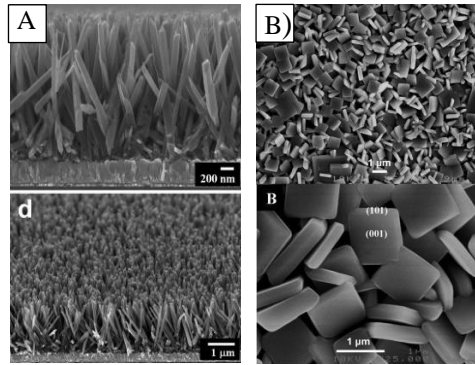


1. ábra: Hidrotermális szintézisekhez általánosan használt autoklávszalád (General Purpose Vessels, Parr Instruments, engedélyezve)

#### 3.1.4. Hidrotermálisan előállított ún. fejlett anyagok, nanoanyagok

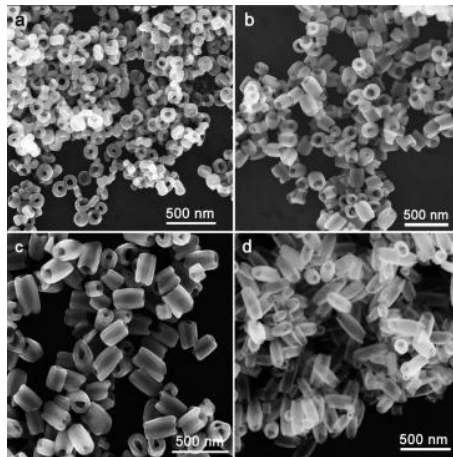
Napjaink anyagtudománnyal kapcsolatos kutatásaiban a hidrotermális szintézisek fontos szerepet töltenek be, főleg az ún. fejlett anyagok és nanoanyagok változatos morfológiával, szemcsemérettel, méreteloszlással stb. történő preparációjában. Sokféle anyag előállítása történhet ilyen módon, például zeolitok, fém-oxidok/ kalkogénidek ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  stb.), fém nanorészecskék ( $\text{Au}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ , stb.), félvezetők (titanátok, volframátok, hidroxidok, szilikátok), kompozitok, hibridek, bioaktív anyagok (hidroxiapatit), szén nanoszerkezetek stb. A módszer előnye, hogy a reakciókörülmények jól definiált megváltoztatásával könnyedén befolyásolható a termék adott jellemzője, hogy a tervezett funkciót a leghatékonyabban betöltse. A következőkben néhány példával szeretném demonstrálni a hidrotermális szintézisekben rejlő lehetőségeket<sup>5,6,8</sup>.

A  $\text{TiO}_2$  az egyik legtöbbet kutatott fotoaktív anyag, amelyet többek között fotokatalizátorként vagy napelemekben használnak, és amit gyakran állítanak elő hidrotermális úton egységes, homogén morfológiával, monodiszperz méreteloszlással (2. ábra)<sup>9,10</sup>. A  $\text{TiO}_2$  fotoaktivitása azonban nagyban függ a kristályos fázistól, fajlagos felülettől, méreteloszlástól, porozitástól stb., melyek kialakításáért a szintézis körülményei felelnek. A reagensek koncentrációja vagy a reakcióközeg pH-ja befolyásolja a keletkező  $\text{TiO}_2$  kristályos fázisát (savas közegben rutil, lúgosban anatáz jön létre), a reakcióidő és az alkalmazott adalékok minősége pedig a részecskeméretet és annak eloszlását<sup>11-13</sup>.



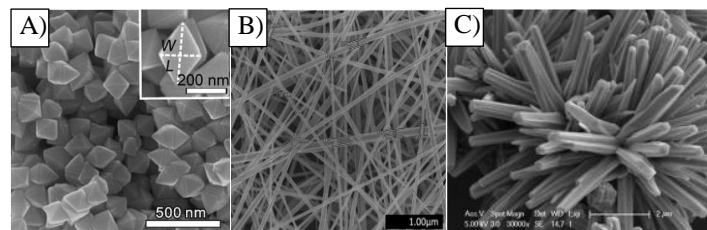
2. ábra: Hidrotermális szintézissel előállított: A) rutil  $\text{TiO}_2$  nanorudak<sup>9</sup> és B) anatóz  $\text{TiO}_2$  nanolemezek<sup>10</sup>

Hasonlóan, hidrotermálisan szintetizálható a mágneses tulajdonságokkal rendelkező monodiszperz hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) is, amely a felhasznált adalékok ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) mennyiségének függvényében nanogyűrűs, illetve üreges nanokapszulás formában kristályosodik<sup>14</sup> (3. ábra).



3. ábra: A hidrotermális módszerrel előállított hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) morfológiája az adalékok mennyiségének függvényében<sup>14</sup>;  $5,5 \times 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  és a)  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ , b)  $3,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ , c)  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , d)  $6 \times 10^{-4} \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Az egyik legígéretesebb gázérzékelő anyag, az ón-oxid ( $\text{SnO}_2$ ) a felhasznált sav pontosan beállított mennyiségének köszönhetően szabályos oktaéderez formában állítható elő (4. ábra, A)<sup>15</sup>. Hasonlóan, a megfelelő reakcióhőmérséklet és idő megválasztásával szintetizálhatóak a 100 nm-nél is vékonyabb ezüst (Ag) szálak és a nanovastagságú rudakból álló NiS virág alakzat is (4. ábra, B és C)<sup>16,17</sup>.



4. ábra: Hidrotermálisan szintetizált nanostruktúrák: A)  $\text{SnO}_2$  oktaéderek<sup>15</sup>, B) Ag nanoszálak<sup>16</sup>, C) NiS nanovirág<sup>17</sup>

## 3.2. Volfrám-oxidok

### 3.2.1. Volfrám-oxidok jellemzése

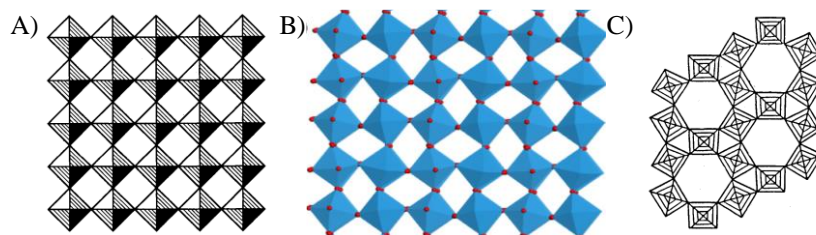
A volfrám-oxidok a volfrámvegyületek egyik fontos csoportját alkotják. Nemcsak stabil, sztöchiometrikus binér oxidok ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_{2,72}$ ,  $\text{WO}_{2,9}$ ), de számtalan egyéb sztöchiometrikus, teljesen oxidált mono- és polivolframát, illetve nem-sztöchiometrikus, részlegesen redukált  $\text{WO}_3$ , volfrámbronz tartozik ide<sup>18</sup>.

A volfrám többféle vegyértékállapotban, -2, -1, 0, +2, +3, +4, +(4-5) és +6-os oxidációs számmal fordul elő, a legstabilabb vegyületeire a +5 és +6 jellemző. A teljesen oxidált állapotú  $\text{W}^{6+}$  oktaédes koordinációval jelenik meg, amelynek középpontjában maga a volfrám helyezkedik el. Oxidjai esetén hat oxigén atom veszi körül, létrehozva a  $\text{WO}_6$  oktaédereket, amelyek az idealizált kristályrácsban kizárólag csúcsaik mentén illeszkednek. Az oxigén-volfrám arány csökkenésével ez az elrendeződés torzul, és az oktaéderek csúcs-, él- és lapmentén is vegyesen kapcsolódnak. A kristályrácsban azonban nemcsak  $\text{WO}_6$  oktaéderek fordulnak elő, hanem  $\text{WO}_4$  tetraéderek a teljesen oxidált állapotú volfrám vegyületekben (volframátok) és  $\text{WO}_7$  pentagonális bipiramisok a redukált vegyületekben<sup>18</sup>. Az oxidált-redukált állapottól függően változik a  $\text{WO}_3$  színe, előbbire a sárga szín, utóbbira a kék jellemző.

Egy idealizált, három dimenziós kristályban tehát az oktaéderek csupán a csúcsaik mentén érintkeznek, és szabályos (kőbös) rácsot hoznak létre, sakktáblaszerű elrendeződéssel ( $\text{ReO}_3$ -típusú, 5. ábra, A). A valóságban azonban a kristályrács torzult, mert a volfrám atomok nem pontosan az oktaéderek középpontjában helyezkednek el, még a szobahőmérsékleten stabil monoklin szerkezetében sem (5. ábra, B). Az elmozdulásuk mértéke hőmérsékletfüggő, amelynek köszönhetően a  $\text{WO}_3$  többféle allotróp módosulattal rendelkezik: tetragonális:  $>740$  °C; ortorombos: 740-330 °C; monoklin ( $\gamma$ - $\text{WO}_3$ ): 330-17 °C; triklin: +17 - (-50) °C; monoklin: -50 - (-143) °C<sup>18,19</sup>.

A termodinamikailag stabil módosulatok mellett azonban más, ún. metastabil fázisokban is megvalósul az oktaéderek csúcs menti illeszkedése, igaz, nem sakktáblához hasonló elrendeződéssel. Ilyen fázisok a metastabil hexagonális  $\text{WO}_3$  (5. ábra, C), ahol jellegzetes három, illetve hatszögű csatornák alakulnak ki vagy a kőbös piroklór  $\text{WO}_3$ . A metastabil fázisok hevítéssel, 400 °C felett stabil monoklin  $\text{WO}_3$ -dá alakulnak. A hexagonális csatornák

szerkezetstabilitási okok miatt gyakran tartalmaznak kis méretű ionokat (például  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  vagy vízmolekulákat)<sup>20,21</sup>.



5. ábra: Különböző kristályrácsok: A) Sakktáblaszerű  $\text{ReO}_3$ <sup>19</sup>, B) monoklin  $\text{WO}_3$ <sup>22</sup> és C) hexagonális  $\text{WO}_3$ <sup>18</sup>

### 3.2.2. Volfrám-oxidok felhasználása

A  $\text{WO}_3$  az egyik legfontosabb és legtisztább mellékterméke az egyéb volfrám vegyületek és a volfrám fém gyártásának<sup>18</sup>.

Élénk sárga színe miatt pigmentként is használják olaj- és vízfestékekben, de talán fontosabb a katalízisben való alkalmazásának lehetősége, amelyet a mai napig intenzíven kutatnak. Fontos alkotója a  $\text{NO}_x$ -ok szelektív katalitikus redukciójára használt DENOX katalizátornak, amelyet füstgázok tisztítására használnak. Ezenkívül potenciális jelölt a CO oxidációjának, alkének izomerizációjának, alkoholok dehidrogenézési és egyéb szerves kémiai folyamatok katalizálására<sup>23–27</sup>.

A nanoméretben előállított  $\text{WO}_3$  fotokatalízisre is használható, ami a fény hatására történő káros, szerves anyagok lebontását jelenti. Nagy előnye a  $\text{TiO}_2$  fotokatalizátorral szemben, amelyet a leghatékonyabbként tartanak számon, hogy képes látható fényt elnyelni és hasznosítani, ami ígéretes felhasználási lehetőségeket teremt. Ezenkívül kiemelkedőek gázérzékelési tulajdonságai  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etanol vagy formaldehid gázok, gőzök esetén<sup>28–37</sup>.

A  $\text{WO}_3$  emellett kromogén (elektro-, termo-, foto-, piro-) tulajdonsággal is rendelkezik, melyek tovább bővítik alkalmazási körét. Ennek köszönhetően megtalálható az ún. 'smart windows' ('okos ablakok') bevonatában is. Az ilyen ablakok kromogén bevonatuk miatt képesek az épületek, személygépkocsik hővédelmére. (A termokromizmus hőmérséklet hatására végbemenő színváltozást jelent, amit az infravörös tartományú fény által indukált fázisátalakulás idéz elő. A  $\text{WO}_3$  szerepe itt a  $\text{VO}_2$  reverzibilis átalakulási hőmérsékletküszöbének csökkentése)<sup>18</sup>.

### 3.2.3. Volfrám-oxidok előállítása

A volfrám-oxidok előállítására (akár por, akár vékonyréteg formában) sokféle módszer létezik a szakirodalomban. A teljesség igénye nélkül, egy-két példa: szol-gél eljárás, permet (spray) pirolízis, kémiai gőzleválasztás, elektromos szálhúzás, volfrám prekursorok hevítése és végül, de nem utolsósorban, hidrotermális módszer<sup>34,38-52</sup>.

#### 3.2.3.1 Volfrám-trioxidok hidrotermális előállítása

A hidrotermális szintézis az egyik leggyakrabban alkalmazott eljárás WO<sub>3</sub>-ok előállítására, hiszen megvalósítása egyszerű, nem igényel bonyolult eszközöket és veszélyes oldószereket, ugyanakkor kristályos, szűk szemcseméret eloszlású, homogén terméket eredményez. Emellett alkalmas arra, hogy irányított morfológiával, optimált szemcsemérettel, fajlagos felülettel, pórusmérettel vagy elektronszerkezettel stb. lehessen a kívánt anyagot előállítani. A módszert népszerűségét bizonyítja a témához kapcsolódó szakirodalomban fellelhető számtalan cikk is.

A WO<sub>3</sub> hidrotermális szintézise a legtöbbször Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> savas hidrolízisén alapul, amelyhez többnyire HCl-at használnak. A két reagensből volfrámsav-hidrát (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O) keletkezik, amelynek hidrotermális kezelése során alakul ki maga a WO<sub>3</sub> fázis (1)-(2)<sup>53-56</sup>.



A szintézis érdekessége, hogy a reakcióparaméterek jól definiált megváltoztatásával is (pl. a reakcióhőmérséklet esetén akár csak 10-20 °C) jelentős változás érhető el mind a kialakult kristályos fázisokban, mind a keletkező morfológiában, a felépülő mikrostruktúrában. Ezek közül néhány: reakcióhőmérséklet, időtartam, prekursor-oldat pH, felhasznált sav és adalékanyagok minősége és mennyisége.

### 3.2.3.1.1 A reakcióhőmérséklet, időtartam és pH szerepe

A következőkben, szigorúan a teljesség igénye nélkül, szeretném néhány példán keresztül szemléltetni a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és HCl hidrotermális reakciójával előállítható  $\text{WO}_3$ -ok sokszínűségét.

A  $\text{WO}_3$  előállítására irányuló,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és HCl között lejátszódó hidrotermális reakciók átlagos hőmérséklettartománya 100-200 °C közé esik, mely tartományon belül változatos módokon állítható elő ortorombos, hexagonális, monoklin, de akár tetragonális fázisú  $\text{WO}_3$  is. Általánosságban elmondható, hogy míg a reakcióhőmérséklet a kialakuló fázisokért és kristályosság fokáért felelős, addig a reakcióidő és az általánosan használt 1-3 közötti prekursor-oldat pH főleg a morfológiára van hatással. Ezt a megállapítást számos publikáció bizonyítja<sup>42,54,55,57-66</sup>.

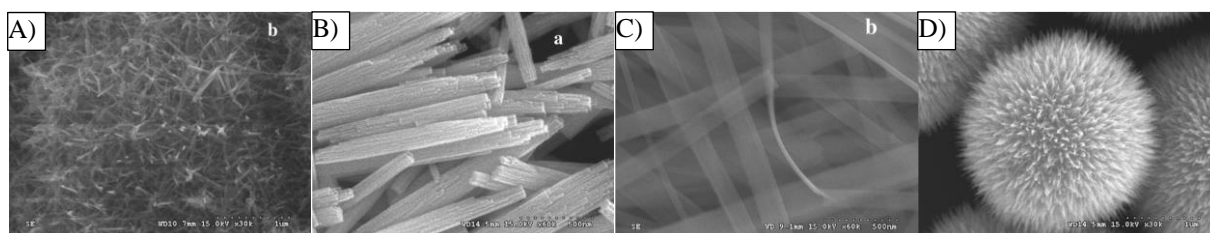
A h- $\text{WO}_3$  előállítására a leggyakrabban 180 °C hőmérsékletet és 24 h reakcióidőt választanak valamilyen adalék (általában  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) alkalmazása mellett<sup>57,61,67-69</sup>. Az ennél alacsonyabb hőmérséklet adalékanyagok nélkül az o- $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  létrejöttének kedvez. *Gao*, illetve *Miao és társai* 150 és 120 °C-on állítottak elő o- $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ -t, homogén morfológiával, szűk szemcseméret eloszlással<sup>66,70</sup>. A m- $\text{WO}_3$  előállítása pedig a hidrotermális reakciót követő utólagos hőkezeléssel valósul meg<sup>60,62,71</sup>.

*Li és kollégái* kísérleteik során változtatták a hidrotermális reakció időtartamát, és arra az eredményre jutottak, hogy az előállított m- $\text{WO}_3$  hengeres, kötegszerű és virágszerű megjelenése csak a megfelelő idő elteltével valósul meg<sup>60</sup>. *Wang és társai* a prekursor-oldat pH-ját változtatták 1,2-3 közötti tartományban és tanulmányozták a  $\text{H}^+$  ion eltérő koncentrációjának hatását a h- $\text{WO}_3$  morfológiájára. Eredményeik összhangban vannak *Gu és kollégái* kísérleteivel is, amelyek szerint az alacsonyabb pH a gyors göcképződést segíti elő, és így kisebb, aggregálódott szemcsékből álló morfológiát eredményez, míg a magasabb pH a kristálynövekedésnek kedvez, nagyobb, mikrométeres szemcséket eredményezve<sup>55,64</sup>. *Yang szerzőtársaival* 120 °C-on állított elő o- $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t, és azt tapasztalta, hogy a mindössze 15 perces, ill. 1 órás reakcióidő vékony, kb. 30 nm vastag lemezeket eredményezett, míg a 6 és 20 órás reakcióidő kb. 300 nm-es, tízszer vastagabb szögletes formákat. A reakcióidő változtatásával ilyen módon könnyen megszabható a morfológia és a fajlagos felület nagysága.

### 3.2.3.1.2 Az adalékanyagok szerepe

Az esetek nagy többségében a reagensek mellett valamilyen adalékanyagot is használnak, főként a morfológia befolyásolására, de gyakran a kristályos fázis alakulásában is fontos szerepet játszanak. Nemcsak az adalékanyagok minőségének, hanem sok esetben mennyiségének is jelentős a hatása. A szakirodalomban ma már számos szerves és szervetlen adalékra vonatkozó kísérleti eredmény megtalálható, de jelen értekezés keretében kizárólag a szervetlen anyagokról tesztek említést.

Jól ismert például, hogy a  $h\text{-WO}_3$  morfológiája nagyban függ az alkalmazott segédanyag minőségétől. Ha  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  adalékot adnak a kiindulási anyagokhoz, akkor nanoszálak, ha  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -ot vagy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ot, akkor nanorudak keletkeznek. A  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nanoszalag-megjelenést, míg a  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  sünre hasonlító, gömbök felületéről kiinduló, nanorudas morfológiát eredményez (6. ábra)<sup>28,54–56,61,63,65</sup>. Amennyiben nem szulfátot, hanem  $\text{NaCl}$ -ot használnak adalékként, a termék szintén nanorudas  $h\text{-WO}_3$  lesz<sup>57,64,72,73</sup>. Hasonlóan,  $h\text{-WO}_3$  keletkezik rudas formában akkor is, ha a  $\text{SO}_4^{2-}$  és  $\text{Cl}^-$  ionok egyéb kationnal állnak, például a kobalt-klorid ( $\text{CoCl}_2$ ) vagy ammónium kobalt-szulfát  $[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ <sup>74,75</sup>.



6. ábra: Adalékanyagok hatása a  $h\text{-WO}_3$  morfológiájára: A) nanoszálak  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ , B) nanorudak ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), C) nanoszalagok ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), D) sün-forma ( $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ )<sup>63</sup>

A szulfát és klorid ion hatása az 1D-s kristálynövekedésre (pl. rudak, szálak) már ismert jelenség a szakirodalomban, habár máig nem tisztázott ennek mechanizmusa. Feltételezik, hogy az ionok hozzátapadnak a kezdeti szakaszban keletkező göcök bizonyos kristálytani síkjaihoz, akadályozva ezáltal a növekedést adott irányokban, és így anizotróp kristályt hoznak létre. Ilyen módon a feltételek adottak a hosszanti irányultságú  $h\text{-WO}_3$  fázis kialakulásához<sup>55,63,64,74</sup>, amelynek pontos morfológiája (rudak, szálak vagy szalagok) függ a kationok és a nanokristályok között fellépő kölcsönhatásoktól is<sup>54,63,69</sup>.

Más szervetlen anyagot is alkalmaztak már adalékként, például  $\text{KNO}_3$ -ot,  $\text{LiBr}$ -ot,  $\text{CaSO}_4$ -ot,  $\text{MgSO}_4$ -ot és  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -ot is, azonban egyik esetben sem kaptak 1D-s, hosszúkás kristályokat, csak szabálytalan alakú és méretű szemcséket. Ugyanakkor a  $\text{NaNO}_3$  vagy  $\text{NaBr}$  alkalmazása ugyan aggregálódott és változatos méretű, de rúd alakú kristályoskat

eredményezett<sup>54,55</sup>. Különbőféle kloridok (LiCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl és MgCl<sub>2</sub>) alkalmazásakor, a LiCl kivételével, amely nanotűk kialakulásának kedvez, csupán szabálytalan, pehelyszerű morfológia alakult ki, megerősítve a tény a fentebb említett példákkal együtt, hogy a Na<sup>+</sup> ion a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vagy Cl<sup>-</sup> ionnal együtt eredményez homogén, monodiszperz nanorudas morfológiát<sup>69</sup>.

A rengeteg tanulmány alapján megállapítható, hogy nemcsak az adalékanyagok minősége, hanem a mennyisége is hatással van a kialakult morfológiára, kristályos fázisra.

*Gu és társai* azt találták például, hogy a Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalékanyag mennyiségét növelve az o-WO<sub>3</sub>·0,33 H<sub>2</sub>O fázis h-WO<sub>3</sub>-dá alakul át, miközben a kevert morfológia homogén, szálak formába rendeződik<sup>55</sup>. Más tanulmány alapján pedig az egyéb, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalékanyagok mennyisége is befolyásolja a h-WO<sub>3</sub> rudak/ szálak hosszát, aggregációját, de a NaCl adalék esetén is figyeltek meg hasonló hatást<sup>61,63,64</sup>. Más körülmények között viszont ugyanez az adalék a 2D-s rombusz alakú formából a 3D-s nanovirág alakba való átrendeződést idézi elő<sup>76</sup>.

### 3.2.3.1.3 A témához kapcsolódó célkitűzések

Látható, hogy a WO<sub>3</sub> hidrotermális szintéziséhez felhasznált adalékanyagoknak meghatározó szerepe van a végtermék morfológiájának kialakításában. Azonban némely ion hatása még nem felderített, illetve kevés adat áll róla rendelkezésre a szakirodalomban. Ismert például, hogy a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anion jelenléte nanorudas, illetve szálak h-WO<sub>3</sub>-hoz vezet, ha Na<sup>+</sup> vagy NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kationokkal együtt alkalmazzák. Ellenben, ha NH<sub>4</sub><sup>+</sup> és Fe<sup>2+</sup> kation együtt van jelen a szulfáttal (Mohr-só), akkor FeWO<sub>4</sub> lesz a termék, sőt FeCl<sub>3</sub> esetén is<sup>77-81</sup>. Ezek alapján a FeWO<sub>4</sub> fázist kizárólag az NH<sub>4</sub><sup>+</sup> és SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionok melletti Fe<sup>2+</sup> ion jelenléte okozza. Ez a kérdés azonban még nem tisztázott a szakirodalomban, ahogy Fe<sup>2+</sup> ion egyedüli, illetve az NH<sub>4</sub><sup>+</sup> és Fe<sup>3+</sup> ionok együttes hatása sem.

Érdekesség, hogy a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában alkalmazott szervesetlen adalékanyagok általában valamilyen szulfát, nitrát vagy klorid sók (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, LiCl, NaBr, NaNO<sub>3</sub> stb.). Egyéb összetett anionok, például ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> és PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> használata, lehetséges hatásuk vizsgálata a WO<sub>3</sub> morfológiájára eddig még nem felderített.

Érdemes megemlíteni azt is, hogy a fenti reakcióval többnyire o-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O-t vagy h-WO<sub>3</sub>-at szintetizálnak, m-WO<sub>3</sub> vagy egyéb, például tetragonális fázis előállítására ezzel a módszerrel általában csak egy utólagos, több száz fokos (350-900 °C) kalcinálási lépést

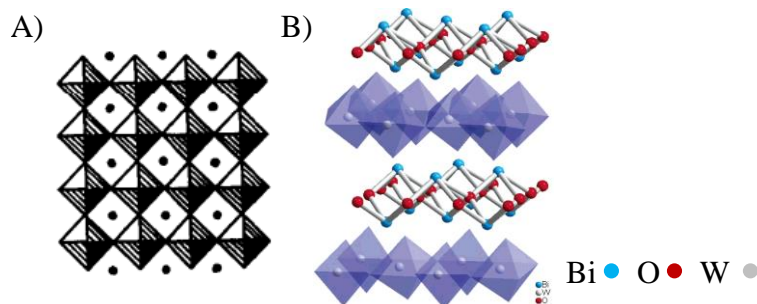
alkalmazva valósítható meg<sup>60,62,71,82–84</sup>. Mivel azonban a m-WO<sub>3</sub> rendelkezik a legkedvezőbb fotokatalitikus és gázérzékelő tulajdonsággal, célravezető lenne az egy-lépéses, hidrotermális szintézis megvalósítása. Eddig azonban mindössze néhány tanulmányban foglalkoztak a kalcinálási lépést kihagyó szintézis megvalósításával<sup>53,85,86</sup>. Habár a szerzők vizsgálják a különféle reakcióparaméterek (hőmérséklet, időtartam, pH, sav- és adalékkoncentráció) hatását, a pH szerepe mindaddig nem tisztázott. Ennek oka, hogy a kísérleteket minden esetben adalékanyag (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, PEG, HBF<sub>4</sub>) jelenlétében végezték, így nem világos, hogy maga az adalék, a pH vagy a kettő együtt okozza a monoklin kristályos fázis keletkezését<sup>53,85–88</sup>.

### 3.3. Bizmut-volframát

#### 3.3.1. Bizmut-volframát jellemzése

A Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> a sokszínű volfrámvegyületek csoportjába tartozik, a pontosan definiált, nem-stöchiometrikus volfrám-oxidbronzok közé, amelyek kémiai összetételét a következő képlet jellemzi: M<sup>(z)</sup><sub>x</sub>WO<sub>3-y+z·x/2</sub>, ahol M fémion (például Na, Bi, La stb.), z a fém vegyértéke, y pedig kisebb vagy nagyobb a z·x/2-nél. A volfrám-bronzok többféle szerkezetben kristályosodhatnak, létezik tetragonális, hexagonális vagy perovszkit-típusú, ahol a háromértékű fémionok a WO<sub>3</sub> rács csatornáiban helyezkednek el (7. ábra)<sup>18,19</sup>.

A Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> az Aurivillius típusú kristályszerkezettel rendelkező vegyületek csoportjának tagja, amely vegyületek a Bi<sub>2</sub>A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+3</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Na, K and B = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe) általános képlettel írhatóak le. A csoporton belül a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> a legegyszerűbb rácsszerkezettel rendelkezik (n=1), amelyben perovszkit jellegű (WO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, valamint (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> rétegek váltakoznak. A WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> rétegekben a középpontból enyhén kimozdult volfrám körül oktaédert alkotva helyezkedik el a hat oxigén, az oktaéderek pedig csúcsuknál fogva kapcsolódnak egymáshoz. Ezzel szemben a bizmut poliéderez elrendeződése bonyolultabb, de ugyancsak hat oxigén veszi körül. Az ilyen réteges típusú rácsszerkezet egyébként kedvező a fotokatalízis során keletkező elektron-lyuk párok szeparálásában, elősegítve a hatékony működést. Ezt a tényt igazolja a sok publikált kísérleti eredmény a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> fotokatalízis rendszerekben történő alkalmazására vonatkozóan, amelyek igen ígéretesek<sup>89–91</sup>.



7. ábra: A) Az ideális perovszkit rácsszerkezet<sup>19</sup>, B) A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -ot felépítő  $(\text{WO}_4)^{2-}$  és  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  rétegek<sup>91</sup>

### 3.3.2. Bizmut-volframát felhasználása

A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  szerkezetéből fakadóan olyan különleges tulajdonságokkal rendelkezik, mint például ferro-, piezo, piroelektromosság, oxidion-vezetés. Az utóbbi években azonban a nanoméretű anyagok megjelenése folytán előtérbe került a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoméretben történő szintézise is, tulajdonságainak vizsgálata és alkalmazásának tesztelése főleg a fotokatalízis és a gázérzékelés terén<sup>92–103</sup>.

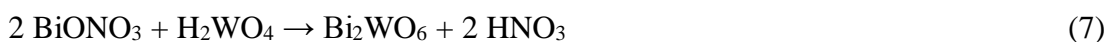
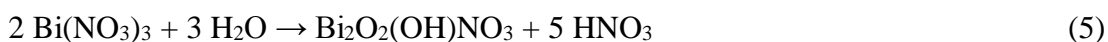
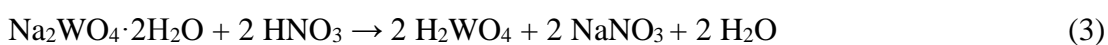
A fotokatalízissel kapcsolatos kutatások alapja a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  szűk tiltott sáv szélessége (2,70–2,85 eV) és réteges kristályszerkezete, amely jellemzők igen előnyösek ebben az alkalmazásban. Az előbbi miatt a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  képes fényelnyelésre a látható tartományban is, ami talán a legelőnyösebb tulajdonsága a  $\text{TiO}_2$ -dal szemben, amely csak UV tartományban használható, utóbbi pedig a fotokatalízis során keletkező elektron-lyuk párok szétválasztásának kedvez. Gyakori azonban, hogy adalékolással (La, B, Bi, Sr, Fe stb.) vagy kompozitképzéssel ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  stb) tovább növelik a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fotokatalitikus hatékonyságát<sup>103–108</sup>.

### 3.3.3. Bizmut-volframát előállítása

A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  is sokféle úton állítható elő, úgymint szol-gél módszerrel, permet (spray) pirolízissel, csapadékképzéses, szilárd fázisú vagy éppen hidrotermális reakcióval<sup>98,100,109–117</sup>.

#### 3.3.3.1 A bizmut-volframát hidrotermális előállítása

A hidrotermális eljárás gyakori megoldás a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoszemcsék, nanolemezek, illetve egyéb formákban történő előállítására. A módszer során legtöbbször  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -ot,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -ot és  $\text{HNO}_3$ -at használnak kiindulási anyagként (3)-(7)<sup>101,118</sup>.



Általánosan alkalmazott paraméter a 140-200 °C közötti hőmérséklet és a 12-24 órás reakcióidő. Csakúgy, mint a korábban tárgyalt  $\text{WO}_3$  esetén, a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hidrotermális szintézisének is fontos szerepet játszanak az alkalmazott paraméterek, úgymint a reakcióhőmérséklet, időtartam, prekursor-oldat pH, adalékanyagok. Változtatásukkal egyszerűen befolyásolható a minta kristályossága, a kristallitmérete, a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  gócok növekedése, vagy a szemcsék aggregációja, önrendeződése.

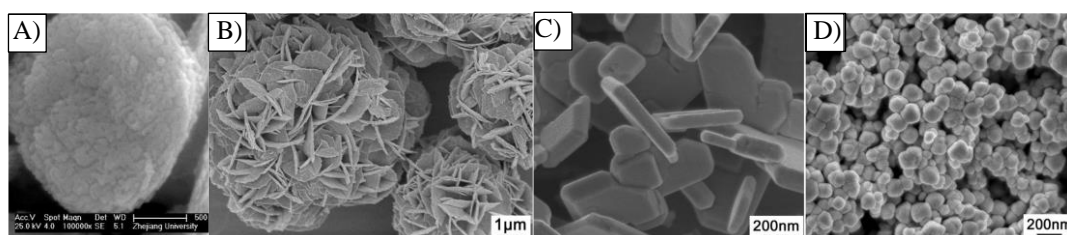
A reakcióhőmérséklet és idő tehát fontos szempontok a hidrotermális reakciók termékeinek összetétele és morfológiája alakulásában, amelyet már többen vizsgáltak a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  előállításánál is. Általánosan elmondható, hogy habár a körülmények összessége vezet a végső jellemzők kialakulásához, mégis a tapasztalatok alapján a kristályos fázisok alakulásában a hőmérséklet és a pH, míg a morfológiában a hidrotermális kezelés időtartama és az alkalmazott adalékanyagok dominálnak.

A következőkben szeretném pár példával alátámasztani az előbb leírtakat, fókuszálva a hőmérséklet, idő és prekursor-oldat pH-jára.

### 3.3.3.1.1 A prekursor-oldat pH-jának szerepe

A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hidrotermális szintézisében kulcsfontosságú szerep jut a prekursor-oldat pH-jának, hiszen erősen befolyásolja a  $\text{Bi}^{3+}$  hidrolízisét, ezen keresztül pedig a nukleáció és kristálynövekedés sebességét is. Alacsony pH-n, a nagy mennyiségben jelenlévő  $\text{H}^+$  ionok visszaszorítják a  $\text{Bi}^{3+}$  és a  $(\text{WO}_4)^{2-}$  ion hidrolízisét, így a gócképződésnek abszolút elsőbbsége van a növekedéssel szemben, míg magasabb pH mellett pont az ellenkezője történik, csökken a létrejövő góckok száma, ami teret és „alapanyagot” biztosít a kristálynövekedésnek. Az eltérő pH befolyással van nemcsak a morfológiára, de a kristályos fázisokra is. A savas pH tartomány a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  létrejöttét segíti, míg a pH emelésével megjelennek egyéb Bi-tartalmú fázisok is, általában  $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$ <sup>2,100,101,114,118–132</sup>.

Zhang és kutatócsoportja például pH 2-7-9-11 értékeken végezték el a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  hidrotermális reakcióját. Eredményeik alapján a savas és az enyhén lúgos pH (2-7-9) tiszta  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -ot eredményezett, 11-es pH-n azonban a  $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$  fázis is megjelent. Azt tapasztalták, hogy a pH emelésével nemcsak a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  kristályossága javul, de a keletkezett kristályok mérete is jelentősen nő és egyre egységesebb nanolemezes morfológia alakul ki, ami által lecsökken a fajlagos felület és fotokatalitikus aktivitás<sup>124</sup>. Hasonló eredményre jutottak tanulmányukban Wang és társai, valamint Chen és kollégái is, akik a prekursor-oldat pH-ját 4-7-9-11-13-re, illetve 1-6-9-re állították. Kísérleteik szerint a növekvő pH-val nő a minták kristályossági foka és átlagos mérete is, de csökken a fajlagos felület és a fotokatalízis hatékonysága<sup>100,121</sup>.



8. ábra: Különböző pH-n előállított  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : A) pH 6<sup>133</sup>, B) pH 1, C) pH 7, D) pH 11<sup>131</sup>

Az előző kutatási eredményekkel ellentétben egy másik tanulmány merőben más, 1-2  $\mu\text{m}$  nagyságú korong-alakú morfológiáról számolt be, amely 6-os pH-n keletkezett. A korong sok, szoros illeszkedésű, összerendeződött lemezből állt (8. ábra, A)<sup>133</sup>.

Wang és társai 1-7-11 pH értékeket alkalmazva állítottak elő  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -ot teljesen különböző morfológiával. 1-es pH-n összetett, virágszerű alakzatot állítottak elő, amely nanovastagságú, ívelt lemezekből állt, 7-es pH mellett azonban, sokkal vastagabb, robosztusabb megjelenésű lemezek keletkeztek, melyek nem álltak össze nagyobb alakzatokba, míg a 11-es pH gömbszerű

formákat hozott létre. A kialakult morfológiával rendelkező fázisok eltérő elektrokémiai jellemzőkkel bírtak (8. ábra, B-D)<sup>131</sup>.

#### 3.3.3.1.2 A reakcióhőmérséklet és időtartam szerepe

A Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> előállítására használt hidrotermális reakció hőmérsékletének és időtartamának morfológiára és fázisokra gyakorolt hatásaival már sok kutatócsoport foglalkozott, aminek köszönhetően sok kísérleti eredmény áll rendelkezésre<sup>98,123,125,134–137</sup>.

Zhang és Zhu kutatásukban a reakcióhőmérséklet és idő hatását tanulmányozták a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hidrotermális szintézisében 100-240 °C hőmérsékletet, valamint 2 és 36 h közötti reakcióidőt használva. Eredményeik azt mutatták, hogy 120 °C felett indul meg a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> kiválása, amelynek kialakulását egyik paraméter sem befolyásolja, ellenben a krisztallitméretet és a minta kristályosságát igen. Az eredményeket egyértelmű összefüggésbe hozták a fajlagos felület méretével is, végül pedig a minták fotokatalitikus aktivitásával, ahogy tette ezt Fu is kollégáival<sup>102,134</sup>.

Egy másik tanulmányban, 1-es pH-jú oldatban állítottak elő szférikus, számos 2D-s nanolemezből összeálló virágszerű Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> alakzatot. A reakcióidő egyértelműen meghatározója ennek a morfológiának, hiszen rövid idő (0-1 h) elteltével csupán monodiszperz nanoszemcsék keletkeznek, melyek az idő előrehaladtával aggregálódnak és nagyobb gömbi formákba rendeződnek, amelyek felületén fokozatosan alakulnak ki a végső morfológiára jellemző nanolemezek<sup>138</sup>.

#### 3.3.3.1.3 A témához kapcsolódó célkitűzések

Az előbb bemutatott példák és az értekezésben megtalálható egyéb referenciák is bizonyítják, hogy a pH hatása kulcsfontosságú a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hidrotermális reakciójában keletkező termékek összetételére és a kristálynövekedésére. Gondos megválasztásával összetett felépítésű virág- vagy oktaéderszerű, de akár vékony lemezekből vagy szférikus szemcsékből álló morfológiát is létrehozhatunk, amelyek eltérő fajlagos felületet és változó fotokatalitikus, illetve elektrokémiai tulajdonságokat eredményeznek. Ugyanakkor, habár a prekursor-oldat pH értéke lényeges paraméter, és sokak által vizsgált jelenség, eddig nagyon kevesen foglalkoztak az erősen savas, 1-es pH alatti és lúgos, 13-as pH feletti tartományban bekövetkező változásokkal, így annak felderítése lényeges lehet. Ezenkívül, sok

kutatás nem is tér ki a teljes pH tartomány (0-14) vizsgálatára, csak annak egy részére, például 1-11, 4-8 stb, ezért szükséges lenne egy átfogó tanulmány a teljes pH tartományra vonatkozóan, pH 0 és 14 között.

### 3.4. Molibdén-oxidok

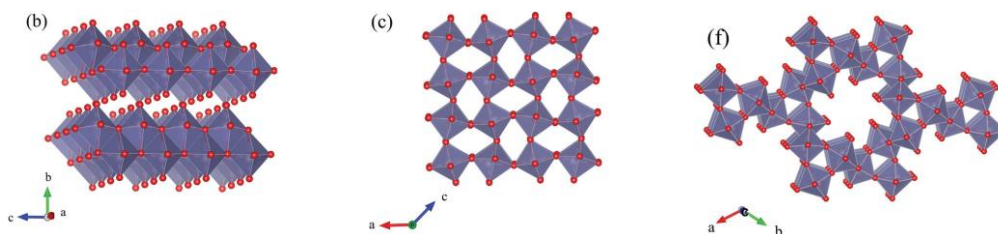
#### 3.4.1. Molibdén-oxidok jellemzése

A molibdén-oxidok kiemelkedő helyet foglalnak el a Mo vegyületek között, köszönhetően kiváló fizikai és kémiai tulajdonságaiknak. Többféle sztöchiometriával fordulnak elő, hasonlóan a  $\text{WO}_3$ -okhoz, a teljesen oxidált, félvezető  $\text{MoO}_3$  állapotól, ahol a Mo +6-os oxidációs számmal van jelen, a redukált, jobb vezetőképességű  $\text{MoO}_x$  formáig, ahol  $x=2-3$  (pl.  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ). Oxigénhiány miatt a  $\text{Mo}^{+6}$  ionok továbbredukálódnak,  $\text{Mo}^{+5}$  és  $\text{Mo}^{+4}$  ionokká, létrehozva a már fél-fémes  $\text{MoO}_2$ -t. A redukált állapotól függően a Mo-oxidok színe változik, az oxidált állapot sárgájától a redukált oxid kékes/ szürkés színéig<sup>139</sup>.

A  $\text{MoO}_3$ -nak négy polimorf változata van, melyek mindegyikét különféleképpen kapcsolódó  $\text{MoO}_6$  oktaéderek építik fel, ezek helyzete határozza meg a fázisok stabilitását. Ezek közül a két leggyakoribb a termodinamikailag stabil ortorombos vagy  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , és a metastabil monoklin vagy  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ . Mindkét fázis kiváló fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkezik, mint például törésmutató, tiltott sávszélesség és mechanikai keménység. További kristályos módosulatok még a metastabil nagy-nyomású  $\text{MoO}_3$ -II vagy  $\varepsilon$ - $\text{MoO}_3$  és a nála stabilabb metastabil hexagonális  $\text{MoO}_3$ <sup>139-143</sup>.

Az  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  esetén az oktaéderek torzultak és rétegeket alkotnak, amelyeket további két alréteg épít fel. Ez a síkbeli kettősréteg a különböző irányokban csúcsaik, illetve oldalaik mentén illeszkedő oktaéderek által létrehozott zezzugos láncokból áll, amelyeket függőleges irányban gyenge Van der Waals erők tartanak össze (9. ábra, A). A metastabil  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  kristályrácsa ezzel szemben a  $\text{ReO}_3$  köbös szerkezetére hasonlít, amelyben a tér mindhárom irányában csúcsaik mentén kapcsolódnak a  $\text{MoO}_6$  oktaéderek. Ilyen módon nem rétegszerű elrendeződés alakul ki, mint az  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -nál, hanem 3D kristályrács (9. ábra, B). A h- $\text{MoO}_3$  fázis is, hasonlóan az  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -hoz, csúcsaik mentén illeszkedő  $\text{MoO}_6$  oktaéderekből álló láncokból áll. Itt azonban a láncok különleges kapcsolódása 2D-s, hexagonális csatornákat hoz létre. A csatornákat tizenkettő oktaéder határolja, amelyek gyakran tartalmaznak kis méretű

ionokat (pl alkálifém vagy ammónium ion) vagy vízmolekulákat (9. ábra, C). Mindkét metastabil polimorf, a  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> és a h-MoO<sub>3</sub> is pár száz fokos (350-400 °C<) hevítéssel a termodinamikailag stabil  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-dá alakítható<sup>139-143</sup>.



9. ábra: A MoO<sub>3</sub> polimorfjai: A) ortorombos,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, B) monoklin,  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, C) hexagonális-MoO<sub>3</sub><sup>139</sup>

### 3.4.2. Molibdén-oxidok felhasználása

A MoO<sub>3</sub>, amelyet elsősorban a Mo elsődleges ércéből, a MoS<sub>2</sub>-ből állítanak elő, az egyik legfontosabb kiinduló anyaga az egyéb Mo vegyületeknek, mint például a nátrium-molibdátnak az ammónium-di-, illetve -heptamolibdátnek vagy magának a fém Mo-nak, amelyet adalékként használnak acélokban és korrózióálló ötvözetekben. Ezenkívül katalizátorként alkalmazzák az akrilnitril propénből és ammóniából történő ipari előállításánál.

A nanoméretben szintetizált anyagok iránti töretlen érdeklődés azonban a nano-MoO<sub>3</sub>-ot is előtérbe juttatta, amely sok téren bizonyult ígéretes jelöltnek. Olyan felhasználási területeken vált az érdeklődés középpontjába, mint a (foto)katalízis, gázérzékelés, elektrokémiai cellák (pl. Li-ion elemek), de további előnyös jellemzői miatt akár a kriminalisztika vagy a fototermikus terápia számára is alkalmas lehet<sup>144-156</sup>.

### 3.4.3. Molibdén-oxidok előállítása

#### 3.4.3.1 A molibdén-trioxid hidrotermális előállítása

Többféle módszer létezik a MoO<sub>3</sub> laboratóriumban történő előállítására, úgymint a fizikai és kémiai gőzleválasztás, szol-gél eljárás, az ún. exfoliációs módszer, amely az  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> rétegeinek szétválasztásán alapul, vagy a népszerű hidrotermális szintézis<sup>139,157-167</sup>.

A hidrotermális eljárás a MoO<sub>3</sub> előállításában is jól ismert, és sokak által használt módszer. Hasonlóan a WO<sub>3</sub>-ok és Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> szintéziséhez, a MoO<sub>3</sub> előállításánál is fontos szerepet játszanak a szintézis körülményei, amelyekkel befolyásolni lehet többek között a kialakult kristályos fázist és morfológiát, ezen keresztül pedig módosítani lehet az anyag felhasználási lehetőségeit.

Kiindulási anyagként sokszor használnak AHM-ot vagy NaMoO<sub>4</sub>-ot, amelyek savas hidrolízisét követően alakul ki a molibdénsav (MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O), végül pedig a hidrotermális kezelés során maga a dehidratált MoO<sub>3</sub> fázis (8)-(9)<sup>158,168</sup>.



#### 3.4.3.1.1 A reakcióhőmérséklet és idő szerepe

Mint minden hidrotermális reakciónál, a reakcióhőmérséklet szerepe itt is vitathatatlan, hiszen meghatározó szerepe van a kristályos fázisok kialakulásában, és akár 10-20 °C eltérés is lényeges változást okozhat. A reakció időtartama pedig elsődlegesen a kristálynövekedésre, aggregációra és így a végleges morfológiára van hatással. Ezen hatásokkal már több tanulmányban foglalkoztak, amelyek közül szeretnék néhány példát bemutatni.

*Lou és Zeng* cikkükben α-MoO<sub>3</sub>-ot állítottak elő, és vizsgálták a 140-200 °C közötti hőmérsékletet és 5-62 órás reakcióidőt. Azt találták, hogy a magasabb hőmérséklet (180-200 °C) a tiszta MoO<sub>3</sub> fázis létrejöttének kedvez, míg az alacsonyabb hőmérséklet keverék fázist (α-MoO<sub>3</sub> és (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>·MoO<sub>3</sub>·yH<sub>2</sub>O) eredményez. Hasonló eredményt hozott az is, mikor a hidrotermális kezelés időtartamát változtatták, azonos hőmérsékleten a rövidebb idő keverék fázist, a hosszabb idő pedig tiszta α-MoO<sub>3</sub>-t eredményezett<sup>158</sup>.

Hasonló következtetésre jutottak *Sinaim és társai* is, akik 100-180 °C és 2-20 h közötti értékeket állítottak be a MoO<sub>3</sub> hidrotermális szintézisének. Ők is azt tapasztalták, hogy alacsonyabb (140 °C>) hőmérsékleten keverék, még hozzá h- és α-MoO<sub>3</sub> keveréke keletkezik, magasabb hőfokon pedig homogén nanoszalagos α-MoO<sub>3</sub>, amely változások a morfológiában is megjelennek. A reakció 180 °C-on, 5 h-nál kevesebb idő alatt szintén keverék fázist eredményezett, hosszabb időn át tartó szintézis viszont tiszta α-MoO<sub>3</sub>-ot, változó méretű nanoszalagok formájában, amelyek az idővel váltak egyre egységesebbé<sup>169</sup>.

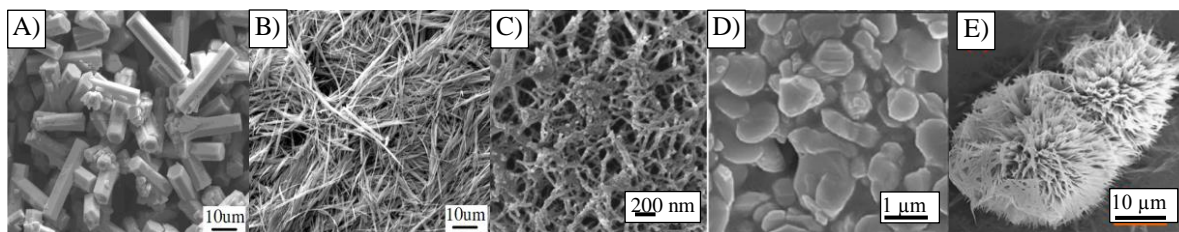
*Chithambararaj és Bose* kutatásaik során  $\alpha$  és h-MoO<sub>3</sub>-ot állítottak elő, csupán a hőmérséklet gondos megválasztásával (90 és 210 °C)<sup>170</sup>. Az  $\alpha$ - és h-MoO<sub>3</sub> hasonló hidrotermális körülmények között való előállítását bizonyítja számos egyéb beszámoló is, amelyek közül néhány esetben a kristályosság javítására utólagos hőkezelést is alkalmaztak<sup>140,159,167,171–175</sup>.

#### 3.4.3.1.2 Prekurzor-oldat pH és az adalékanyagok szerepe

Mivel a pH befolyással van a prekurzorokból keletkező molibdénsav kialakulására (7-9), az adalékanyagok pedig a kristálynövekedésre és a végleges morfológiára, alkalmazásuk következményeinek ismerete alapvető a sikeres hidrotermális reakció szempontjából.

*Jiwen és kollégái* tág határok között változtatták a HNO<sub>3</sub> és AHM molarányát (5-30), így a prekurzor-oldat pH-ját, és egyértelmű összefüggést tapasztaltak a beállított érték és a kialakult fázisok, továbbá a morfológia tekintetében. Az arány növelése a kezdeti tiszta h-MoO<sub>3</sub> fázis fokozatosan átalakulását eredményezte h- és  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> keverékké, majd tiszta  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-dá, de jelentős hatással volt a morfológiára is. A néhány  $\mu$ m hosszúságú és vastagságú hexagonális rudak vékony, 100-300 nm vastag szálakká formálódtak, amelyhez hasonló konklúziót azonban mások is szereztek (10. ábra, A és B)<sup>140,172,176</sup>.

A segédanyag nélkül előállított  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoszalagos, -szálas megjelenése könnyen módosítható különféle adalékanyagok használatával. A CrCl<sub>3</sub> alkalmazása, egy 500 °C-os hevítési lépést követően, jellemzően hálószerű struktúrát kölcsönöz ennek a fázisnak, míg a polivinil-pirollidon (PVP) szabálytalan, változó méretű szemcsék létrejöttének kedvez (10. ábra, C és D). A CTAB ellenben a nanoszalagok aggregálódását idézi elő, ami sünszerű vagy éppen ellipszoidra emlékeztető formák kialakulásához vezet az adalék megfelelő mennyiségben való alkalmazásakor (10. ábra, E)<sup>3,4,177–180</sup>.



10. ábra: Különböző morfológiával előállított MoO<sub>3</sub>: A) hasábos h-MoO<sub>3</sub><sup>172</sup>, B) szálas  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub><sup>172</sup>, C) hálószerű  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub><sup>177</sup>, D) szemcsés  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub><sup>177</sup> és E) sünszerű  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub><sup>178</sup>

### 3.4.3.1.3 A témához kapcsolódó célkitűzések

Érdekesség, hogy a gyakori három  $\text{MoO}_3$  fázis közül ( $\alpha$ -,  $\beta$ - és a h- $\text{MoO}_3$ ) csak az  $\alpha$ - és a h- $\text{MoO}_3$ -ot állítják elő hidrotermális eljárással. A metastabil  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  fázis szintézise ugyan már sok módszerrel megvalósult (permet pirolízis, impulzuslézeres vékonyréteg-leválasztás, molekulásugaras epitaxia,  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  átalakításával, oldatfázisú reakcióval stb.), de hidrotermális úton még nem. Ez utóbbi megvalósítás azonban hasznos lenne, mivel a módszer egyszerű, nélkülözi a magas, több száz fokos hőmérsékletek használatát és mindemellett alkalmas metastabil fázisok szintézisére is<sup>181-187</sup>. Emellett a  $\text{MoO}_3$  előállítására irányuló kísérletekben alkalmazott legmagasabb hőmérséklet jellemzően 200-210 °C, érdemes lenne azonban ennél magasabb reakcióhőmérséklet használata is, tekintettel e paraméter jelentőségére a termékek kristályos fázisainak és morfológiájának alakulásában. Ebből kifolyólag sem a különböző reakcióidők, sem az adalékanyagok, például  $\text{CrCl}_3$  és CTAB szerepe sem felderített még a 200-210 °C-nál magasabb hőmérsékleten lezajló, egylépéses hidrotermális szintézisekben.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. A kutatómunka menete, célkitűzések

Kutatómunkám célja a  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , valamint  $\text{MoO}_3$  hidrotermális előállítása során alkalmazott, eddig nem vizsgált vagy kevés kísérleti eredménnyel igazolt körülmények (reakciótérhőmérséklet, idő, prekursor-oldat pH, adalékok) szerepének felderítése. Kísérleteim során a termékek kristályos fázisaiban és morfológiájában bekövetkező változásokra fókuszálok, hogy eredményeim további támpontot nyújtsanak az említett vegyületek adott alkalmazásokhoz legmegfelelőbb fázissal és/ vagy morfológiával történő hidrotermális szintéziséhez.

#### 4.1.1. Volfrám-oxidok hidrotermális előállításának vizsgálata

Elsőként a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójának körülményeit vizsgáltam, amely az egyik legtöbbet alkalmazott reakció a  $\text{WO}_3$ -ok hidrotermális előállítására. Vizsgáltam a reakciótérhőmérséklet, különféle adalékanyagok és a reakcióközeg pH-értékének hatását.

A kísérletek során először az oxálsav, mint sokak által a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  mellett állandóan használt, kristályosodást segítő ágens szerepét vizsgáltam ( $\text{WO}_3$ -1-4, 1. táblázat). Ezt követően a különböző kationnal ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) és anionnal ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) rendelkező adalékok hatását tanulmányoztam. A reakciótérhőmérséklet szerepének felderítésére minden reakciót két hőmérsékleten, 180 és 200 °C-on végeztem el ( $\text{WO}_3$ -5-23, 1. táblázat).

1. táblázat: A Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl különböző adalékanyagokkal és hőmérsékleteken elvégzett hidrotermális reakcióinak paraméterei (pH 1 és 24 h)

Mintanév	Oxálsav	Adalékanyag	T (°C)
WO <sub>3</sub> -1	-	-	180
WO <sub>3</sub> -2	+	-	180
WO <sub>3</sub> -3	-	-	200
WO <sub>3</sub> -4	+	-	200
WO <sub>3</sub> -5	+	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180
WO <sub>3</sub> -6	+	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200
WO <sub>3</sub> -7	+	FeSO <sub>4</sub>	180
WO <sub>3</sub> -8	+	FeSO <sub>4</sub>	200
WO <sub>3</sub> -9	+	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Mohr-só)	180
WO <sub>3</sub> -10	+	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Mohr-só)	200
WO <sub>3</sub> -11	+	NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O (ammónium-vastimsó)	180
WO <sub>3</sub> -12	+	NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O (ammónium-vastimsó)	200
WO <sub>3</sub> -13	+	FeCl <sub>3</sub>	180
WO <sub>3</sub> -14	+	FeCl <sub>3</sub>	200
WO <sub>3</sub> -15	+	NaClO <sub>4</sub>	180
WO <sub>3</sub> -16	+	NaClO <sub>4</sub>	200
WO <sub>3</sub> -17	+	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	180
WO <sub>3</sub> -18	+	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200
WO <sub>3</sub> -19	+	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaClO <sub>4</sub>	180
WO <sub>3</sub> -20	+	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaClO <sub>4</sub>	200
WO <sub>3</sub> -21	+	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	180
WO <sub>3</sub> -22	+	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200
WO <sub>3</sub> -23	+	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaClO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200

Ezután a prekursor-oldat pH-jának szerepét vizsgáltam, amelyet az általánosan használt 1-es értékről 0,1-re csökkentettem. Az ilyen erősen savas pH tartomány, a szakirodalomban fellelhető eredmények alapján, ugyan összefüggésbe hozható a m-WO<sub>3</sub> szintézisével, de szerepe nem egyértelmű, mivel minden eddig ismert esetben valamilyen adalékanyag is jelen volt az oldatban. A pH szerepének tisztázása végett, adalék nélküli, illetve különféle adalékanyagok (CH<sub>3</sub>COOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> és NaClO<sub>4</sub>) alkalmazásával is végeztem kísérleteket, 180 és 200 °C-on (2. táblázat). A \*-gal jelölt minták az adalékanyagok vizsgálatokor már elvégzett reakciókra utalnak (1. táblázat), ezért nem változtattam az eredeti számozáson. Ezeket a kísérleteket nem ismételt meg a pH hatásának vizsgálatánál, de azokat az eredmények összevetésekor és kiértékelésekor figyelembe vettem.

2. táblázat: A Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl különböző pH-kon és adalékokkal elvégzett hidrotermális reakcióinak körülményei (24 h)

Mintanév	Adalékanyag	T (°C)	pH
WO <sub>3</sub> -24	-	180	0,1
WO <sub>3</sub> -25	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180	0,1
WO <sub>3</sub> -26	NaClO <sub>4</sub>	180	0,1
WO <sub>3</sub> -27	1,25 ml CH <sub>3</sub> COOH	180	0,1
WO <sub>3</sub> -28	2,5 ml CH <sub>3</sub> COOH	180	0,1
WO <sub>3</sub> -29	5 ml CH <sub>3</sub> COOH	180	0,1
WO <sub>3</sub> -30	7,5 ml CH <sub>3</sub> COOH	180	0,1
*WO <sub>3</sub> -3	-	180	1,0
*WO <sub>3</sub> -5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180	1,0
*WO <sub>3</sub> -15	NaClO <sub>4</sub>	180	1,0
WO <sub>3</sub> -31	1,25 ml CH <sub>3</sub> COOH	180	1,0
WO <sub>3</sub> -32	2,5 ml CH <sub>3</sub> COOH	180	1,0
WO <sub>3</sub> -33	5 ml CH <sub>3</sub> COOH	180	1,0
WO <sub>3</sub> -34	7,5 ml CH <sub>3</sub> COOH	180	1,0
WO <sub>3</sub> -35	-	200	0,1
WO <sub>3</sub> -36	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	0,1
WO <sub>3</sub> -37	NaClO <sub>4</sub>	200	0,1
WO <sub>3</sub> -38	1,25 ml CH <sub>3</sub> COOH	200	0,1
WO <sub>3</sub> -39	2,5 ml CH <sub>3</sub> COOH	200	0,1
WO <sub>3</sub> -40	5 ml CH <sub>3</sub> COOH	200	0,1
WO <sub>3</sub> -41	7,5 ml CH <sub>3</sub> COOH	200	0,1
*WO <sub>3</sub> -4	-	200	1,0
*WO <sub>3</sub> -6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	1,0
*WO <sub>3</sub> -16	NaClO <sub>4</sub>	200	1,0
WO <sub>3</sub> -42	1,25 ml CH <sub>3</sub> COOH	200	1,0
WO <sub>3</sub> -43	2,5 ml CH <sub>3</sub> COOH	200	1,0
WO <sub>3</sub> -44	5 ml CH <sub>3</sub> COOH	200	1,0
WO <sub>3</sub> -45	7,5 ml CH <sub>3</sub> COOH	200	1,0

#### 4.1.2. A bizmut-volframát hidrotermális előállításának vizsgálata

A Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hidrotermális szintéziséhez a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> és Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> reakcióját használtam fel, amelynek során először a reakcióhőmérsékletet (150/ 170/ 200 °C), majd a reakcióidőt (6/ 12/ 24 h) változtattam. Ezt követően, a prekursor-oldat pH-jának szerepét

vizsgáltam úgy, hogy az egész pH tartományt lefedve, 0,3 és 13,5 közötti pH értékeket állítottam be (3. táblázat).

3. táblázat: A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  és  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  hidrotermális reakcióinak körülményei

Mintanév	T (°C)	pH	t (h)
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -1	150	0,3	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -2	170	0,3	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3	200	0,3	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -4	200	0,3	12
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5	200	0,3	6
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -6	200	0,6	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7	200	1,25	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -8	200	2,5	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9	200	5,5	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -10	200	7,5	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -11	200	9,5	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -12	200	11,5	24
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -13	200	13,5	24

#### 4.1.3. Molibdén-oxidok hidrotermális előállításának vizsgálata

A  $\text{MoO}_3$  hidrotermális előállításához AHM-ot és  $\text{HNO}_3$ -at, valamint eltérő reakcióhőmérsékleteket (90/ 210/ 240 °C) és időtartamokat (3/ 6 h) használtam. Adalékként CTAB-ot és  $\text{CrCl}_3$ -ot alkalmaztam. A paraméterek változtatásával vizsgáltam az eltérő fázisok és hozzájuk tartozó morfológia kialakulását (4. táblázat).

4. táblázat: Az AHM és  $\text{HNO}_3$  hidrotermális reakcióinak körülményei

Mintanév	Adalékanyag	T (°C)	t (h)
$\text{MoO}_3$ -1	-	90	3
$\text{MoO}_3$ -2	-	90	6
$\text{MoO}_3$ -3	-	210	3
$\text{MoO}_3$ -4	-	210	6
$\text{MoO}_3$ -5	-	240	3
$\text{MoO}_3$ -6	-	240	6
$\text{MoO}_3$ -7	CTAB	240	3
$\text{MoO}_3$ -8	CTAB	240	6
$\text{MoO}_3$ -9	$\text{CrCl}_3$	240	3
$\text{MoO}_3$ -10	$\text{CrCl}_3$	240	6

## 4.2. Hidrotermális szintézis

### 4.2.1. Felhasznált anyagok és eszközök

A szintézisekhez használt reagensek nagy része a Sima Aldrich-től lettek beszerezve:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , AHM, CTAB és  $\text{CrCl}_3$ . További anyagok:  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  és  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  a Reanal-tól; cc.  $\text{HCl}$  (37 %),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99-100 %), cc.  $\text{HNO}_3$  (65 %) és  $\text{NaOH}$  a Molar Chemicals-től; etanol (96 %) a WVR-től származtak.

A reakciókat egy rozsdamentes acélból készült, teflon betéttel rendelkező, 45 ml-es autoklávban (4744, 45 mL General Purpose Vessel, Parr Instruments) és Nabertherm-típusú izzítókemencében (L9/11/B410) végeztem el. A prekursor-oldat pH-ját a Clean Leau Instruments, PH 500-as készülékével mértem.

### 4.2.2. Volfrám-oxidok hidrotermális előállításának menete

Első lépésként a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -ot (4,1 g) oldottam fel 100 ml ioncserélt vízben, folyamatos kevertetés mellett. Ezután a 3 M-os  $\text{HCl}$ -oldattal (amelyet a 37 %-os savból hígítottam) a pH-t a kívánt értékre állítottam be, aminek következtében halványzöld színű csapadék ( $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) vált ki. Ezt követően hozzáadtam 3,2 g  $(\text{COOH})_2$ -at és 150 ml ioncserélt vizet. A prekursor-oldat pH-jának vizsgálatát célzó reakcióknál ezután a lépés után a pH-t 0,1-re állítottam be 3 M-os  $\text{HCl}$ -oldat felhasználásával ( $\text{WO}_3$ -24-30 és  $\text{WO}_3$ -35-41, 2. táblázat). 10-15 perc kevertetés után kivettem 30 ml-t az oldatból, és az autoklávba töltöttem. Ehhez a kimért, 30 ml oldathoz adtam hozzá az adalékanyagot adott mennyiségben. A segédanyagok mennyisége minden esetben 2 g volt ( $\text{WO}_3$ -5-18, 1. táblázat,  $\text{WO}_3$ -25-26 és  $\text{WO}_3$ -36-37, 2. táblázat), kivéve azoknál a szintéziseknél, ahol egyszerre több is jelen volt az oldatban. Ezekből 1-1 g-ot ( $\text{WO}_3$ -19-22, 1. táblázat), illetve 0,66 g-ot ( $\text{WO}_3$ -23, 1. táblázat) használtam fel adalékanyagoként. Ecetsav esetén eltérő térfogatokkal dolgoztam (1,25/ 2,5/ 5 és 7,5 ml), amelyeket a 2. táblázatban tüntettem fel. Az autoklávot ezután gondosan lezártam, és adott hőmérsékleten, egy napra a kemencébe helyeztem. A 24 órás reakcióidő és az autokláv lehűlése után a termékeket szűrtem, ioncserélt vízzel és etanollal felváltva mostam, végül szárítószekrényben 60 °C-on, 2 órán át szárítottam.

#### 4.2.3. Bizmut-volframát hidrotermális előállításának menete

A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  szintézisét a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (0,49 g) feloldásával kezdtem 9 ml 2 M  $\text{HNO}_3$ -oldatban (amelyet a 65 %-os oldatból hígítottam). Ezzel egy időben egy másik oldatot is készítettem 1,50 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  és 30 ml ioncserélt víz felhasználásával. 20-30 perc elteltével a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -ot tartalmazó oldatot lassan a  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -hoz öntöttem, ami után halvány sárgás csapadék jelent meg ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ). A pH szerepét felderítő kísérleteknél ennek az oldatnak változtattam a pH-ját, 0,3 és 13,5 között, amihez 1 M NaOH-ot alkalmaztam. Ezután az elkészült oldatból 30 ml-t az autoklávba töltöttem, amelyet lezártam és kemencébe raktam. A termékeket szűréssel, ioncserélt vízzel és etanollal történő mosással, valamint szárítással (60 °C, 2 h) dolgoztam fel.

#### 4.2.4. Molibdén-oxidok hidrotermális előállításának menete

A  $\text{MoO}_3$  előállításához 0,5 g AHM-t mértem ki, amelyet 25 ml ioncserélt vízben oldottam fel, 5 ml cc.  $\text{HNO}_3$ -t és 0,1 g adalékanyagot ( $\text{MoO}_3$ -7-10, 4. táblázat) adtam hozzá. Pár perc kevertetés után az autoklávba öntöttem az oldatot, és adott hőmérsékleten, adott ideig kemencébe helyeztem. A szintéziseket követően a termékeket szűrtem, ioncserélt vízzel és etanollal mostam, végül pedig 60 °C-on 2 órán keresztül szárítottam.

### 4.3. Az anyagvizsgálathoz használt készülékek adatai

Az XRD méréseket egy Cu  $K_{\alpha 1,2}$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) sugárforrással felszerelt PANalytical X'Pert Pro MPD röntgen-diffraktométerrel végeztem. A kristályos fázisok azonosításához az ICDD röntgen-pordiffrakciós adatbázist használtam fel.

A SEM felvételek készítésére egy LEO 1540 XB készülék állt rendelkezésemre. A vizsgálatok 5 kV-os gyorsító feszültséggel valósultak meg, a minták nem lettek bevonva vezetőréteggel.

A TEM felvételek készítése egy 200 keV-ot alkalmazó, FEI Tecnai G2 20 X-TWIN készülékkel valósult meg.

Az előállított minták elemösszetételét EDX módszerrel vizsgáltam egy JEOL JSM 5500-LV SEM készüléken. A mérés előtt a mintákat nem vontam be vezetőréteggel és 3 különböző mérési ponton mértem.

A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  minták krisztallitméretének számolásához a röntgen pordiffrakciós felvételeket használtam fel, és a Scherrer-egyenlet alapján számoltam:  $D = k\lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$ , ahol  $D$  a krisztallitméret (nm),  $k$  konstans (értéke 0,9),  $\lambda$  a vizsgálatához használt röntgensugár hullámhossza (0,15418 nm) és  $\beta$  (rad) a félmagasságnál mért csúcsszélesedés és  $\theta$  (rad) diffrakciós szög. A számoláshoz az ortorombos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fázis legintenzívebb, (131)  $hkl$  indexű reflexióját választottam.

Az FT-IR spektrumokat egy Perkin Elmer 2000 FT-IR berendezéssel vettem fel, 4000 – 450  $\text{cm}^{-1}$  tartományban, 16-os ismétlésszámmal és 4  $\text{cm}^{-1}$ -es felbontással. A spektrumok felvételéhez KBr pasztillákat készítettem 1 mg minta és 300 mg KBr felhasználásával.

A Raman spektrumok felvételéhez egy Olympus BX41 mikroszkóppal csatolt Jobin Yvon Labram típusú mikrospektroszkópot használtam, 100-1500  $\text{cm}^{-1}$  közötti hullámszám-tartományban. A készülék által alkalmazott gerjesztő forrás egy 1 mW teljesítményű frekvencia-kettőzött Nd-YAG lézer (532 nm) volt.

A szilárd fázisú reflexiós Abszorpciós (UV-Vis) felvételek készítése egy integráló gömbbel ellátott Jasco V-570 UV/ VIS/ NIR spektrofotométerrel történt, 800-200 nm között.

A minták tiltott sáv szélességét a  $\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$  egyenlettel számoltam, ahol  $\alpha$  moláris abszorpciós koefficiens,  $h\nu$  fotonenergia ( ahol  $h$  Planck-állandó,  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J/s),  $\nu$  frekvencia, 1/s),  $A$  állandó (-),  $E_g$  tiltott sáv szélesség (eV) és  $n$  értéke az elektronátmenet típusától függően (megengedett vagy tiltott, direkt vagy indirekt) változó, de értéke 2 a  $\text{WO}_3$  és  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (indirekt megengedett) esetén, és  $\frac{1}{2}$  a  $\text{MoO}_3$  (direkt megengedett) esetén<sup>53,106,188</sup>. Ábrázolva ' $\alpha h\nu$ '-t ' $h\nu$ ' függvényében (Tauc-plot) és érintőt húzva a lineáris szakaszra,  $h\nu=0$ -nál leolvasható a tiltott sáv szélesség (eV). Az egyenletben szereplő  $A$  közelítésére az ún. Kubelka-Munk függvényt használtam<sup>53,189</sup>.

A fajlagos felület mérések a  $\text{N}_2$  alacsony hőmérsékleten ( $-196$  °C-on) történő felületi adszorpcióján alapult, amelyet egy Nova2000e (Quantachrome) számítógéppel vezérelt készülék mért. A fajlagos felület méretének ( $S_{\text{BET}}$ ) számolása a Brunauer–Emmett–Teller (BET) modell alapján történt<sup>190</sup>.

#### **4.4. A doktorjelölt által önállóan, illetve közreműködéssel elvégzett mérések**

A  $\text{WO}_3$ -1-14 mintákat az MTA EK MFA-ban állítottam elő, de a további minták hidrotermális szintézise a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Technikai Analitikai Csoport laboratóriumában valósultak meg.

A  $\text{WO}_3$  minták hidrotermális előállítását, és a hozzájuk kapcsolódó XRD, EDX, FT-IR és Abszorpciós (UV-Vis) spektroszkópia méréseket önállóan végeztem el és értékeltem ki, továbbá a minták tiltott sávzélességét is önállóan számoltam.

A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  mintákat egy MSc hallgatóval, Gubakhaim Shahnazarova-val közösen állítottuk elő, vizsgáltuk XRD-vel és EDX-szel, majd együtt értékeltük ki. A mintákról készült FT-IR és Abszorpciós (UV-Vis) spektrumokat magam mértem meg és értékeltem ki, ezenkívül a minták tiltott sávzélességét is önállóan számoltam.

A  $\text{MoO}_3$  minták szintézise egy másik MSc hallgató, Studnicka Levente, közreműködésével valósultak meg, az XRD és EDX mérések szintén, amelyek kiértékelését azonban közösen végeztük. A mintákat önállóan vizsgáltam FT-IR és Abszorpciós (UV-Vis) spektroszkópiával és értékeltem ki a spektrumokat, valamint egyedül határoztam meg a tiltott sávzélességet.

A mintákról készült SEM felvételek az MTA EK MFA-ban, Dr. Lukács István Endre segítségével valósultak meg.

A TEM felvételek a Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken készültek, Dr. Hernádi Klára és Szabó Anna közreműködésével.

A Raman spektrumokat a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszéken, Igricz Tamás vette fel.

A diffúz reflektancia Abszorpciós (UV-Vis) spektrumok felvételét önállóan végeztem el, a MTA TTK Zöldkémia Kutatócsoportjában egy Jasco V-570 UV/ VIS/ NIR spektrométeren.

A fajlagos felület méréseket a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszéken, Dr. László Krisztina kutatócsoportja végezte el.

## 5. Eredmények és értékelésük

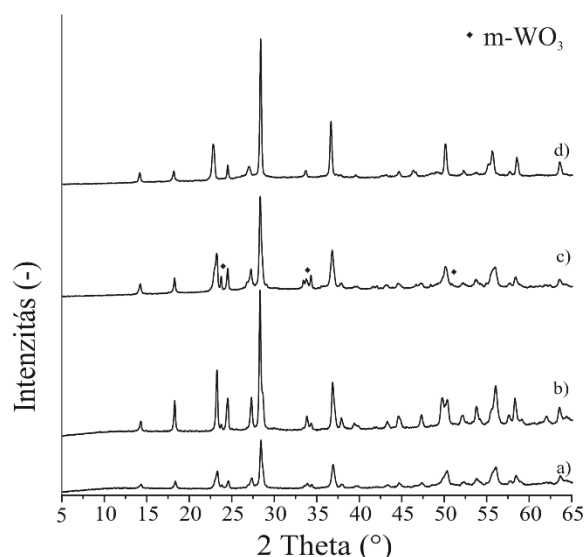
### 5.1. Volfrám-oxidok hidrotermális előállítás körülményeinek vizsgálata

#### 5.1.1. Adalékanyagok szerepe

##### 5.1.1.1 Oxálsav szerepe

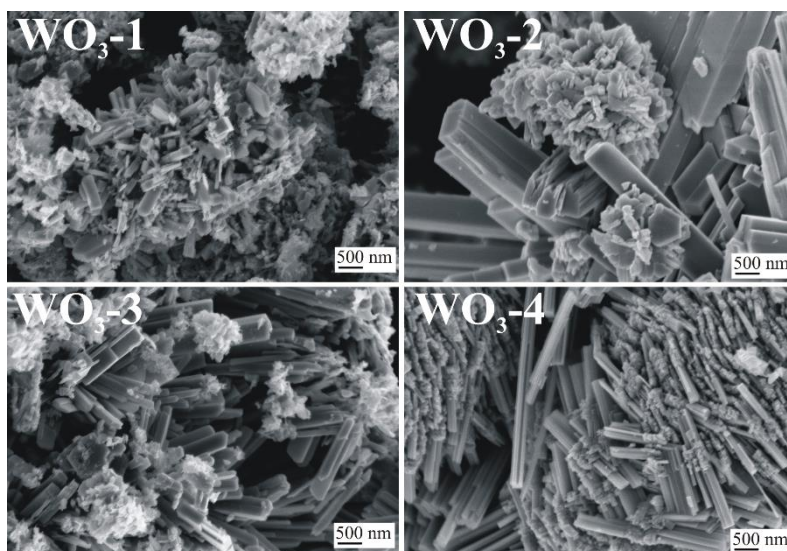
A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában gyakran alkalmazott  $(\text{COOH})_2$  szerepének felderítésére adalékanyag nélküli reakciókat végeztem el 180 és 200 °C-on ( $\text{WO}_3$ -1-4, 1. táblázat).

Kísérleteim eredményeként minden 180 °C-on készült mintát ugyanazzal a referencia kártyával azonosítottam, amely az  $o\text{-WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  fázishoz tartozik (ICDD 01-087-1203). Megállapítható, hogy az  $(\text{COOH})_2$  jelenléte nem befolyásolja a keletkező kristályos fázist, ugyanakkor hatással van a kristályosságra, amely egyértelműen javult (11. ábra,  $\text{WO}_3$ -1-2). A 200 °C-os,  $(\text{COOH})_2$  nélküli reakcióban a fő,  $o\text{-WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  fázishoz tartozó reflexiók mellett  $m\text{-WO}_3$ -ra jellemző csúcsok is megjelentek (23,7, 34,2 és 50,6 2 $\theta$ , ICDD 04-005-4272). Az oxálsav alkalmazása ugyanakkor jól kristályosodott, tiszta  $o\text{-WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ -ot eredményezett (11. ábra,  $\text{WO}_3$ -3-4).



11. ábra: Az  $(\text{COOH})_2$  szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -1-4 minták XRD diffraktogramjai: a)  $\text{WO}_3$ -1, nincs  $(\text{COOH})_2$ , 180 °C, b)  $\text{WO}_3$ -2,  $(\text{COOH})_2$ , 180 °C, c)  $\text{WO}_3$ -3, nincs  $(\text{COOH})_2$ , 200 °C, d)  $\text{WO}_3$ -4,  $(\text{COOH})_2$ , 200 °C

A SEM felvételeken látszik, hogy az  $(\text{COOH})_2$  hiányában keletkezett, pár száz, 300-500 nm vastag és hosszú hasábszerű formák ( $\text{WO}_3$ -1 és 3) az  $(\text{COOH})_2$  alkalmazásakor sokkal robosztusabbak, több mint 500 nm vastagok és több  $\mu\text{m}$  hosszúak lettek (12. ábra,  $\text{WO}_3$ -2 és 4). Ezenkívül, a fázis megjelenése is egységesebbé vált, köszönhetően az oxálsav alkalmazásának és a hőmérséklet emelésének.



12. ábra: Az  $(\text{COOH})_2$  szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -1-4 minták SEM felvételei:  $\text{WO}_3$ -1: nincs  $(\text{COOH})_2$ , 180 °C,  $\text{WO}_3$ -2:  $(\text{COOH})_2$ , 180 °C,  $\text{WO}_3$ -3: nincs  $(\text{COOH})_2$ , 200 °C,  $\text{WO}_3$ -4:  $(\text{COOH})_2$ , 200 °C

Mindezek alapján igazolódott az  $(\text{COOH})_2$  kristályosságot és morfológiát javító szerepe, de nem elhanyagolható a hőmérséklet emelésének hatása sem, amely hasonlóan pozitívan hat a kristályrács kialakulására és a kristálynövekedésre.

Az eredmények alapján úgy ítélem, hogy az  $(\text{COOH})_2$  használata előnyös a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában, így azt minden további kísérletben (különböző kationú és anionú adalékanyagok, valamint prekursor-oldat pH változtatása esetén) alkalmaztam.

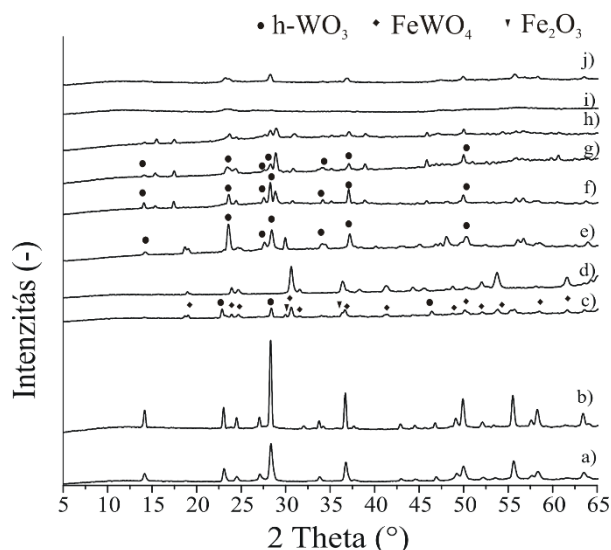
#### 5.1.1.2 Különböző kationnal rendelkező adalékanyagok szerepe

A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában felhasznált szervetlen adalékanyagoknak, az Irodalmi áttekintésben bemutatottak szerint (3.2.3.1.2 *Az adalékanyagok szerepe*), meghatározó szerep jut a morfológia alakításában. Sok anyag hatása már ismert (főleg  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  és  $\text{NO}_3^-$  sók), van azonban néhány olyan vegyület, amelynek szerepe még nem vizsgált, vagy kevés adat áll róla rendelkezésre. Ezen megfontolások alapján a következő, ismert hatású aniont tartalmazó adalékanyagokkal dolgoztam:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ , Mohr-só  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ ,

ammónium-vastimsó  $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$  és  $\text{FeCl}_3$ , 180 és 200 °C-on. Ezek közül elsőként vizsgáltam a  $\text{FeSO}_4$ -t és az ammónium vastimsót.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  alkalmazásakor a szakirodalomnak megfelelően, tiszta h- $\text{WO}_3$  (ICDD 033-1387) lett a termék 180 és 200 °C-on is, amely nanorudas formában kristályosodott (13. ábra, a-b). 180 °C-on 50-300 nm vastag, míg 200 °C-on 150-200 nm közötti, szűkebb átmérő-eloszlású, 5-10  $\mu\text{m}$  hosszú rudak nőttek (14. ábra,  $\text{WO}_3$ -5-6).

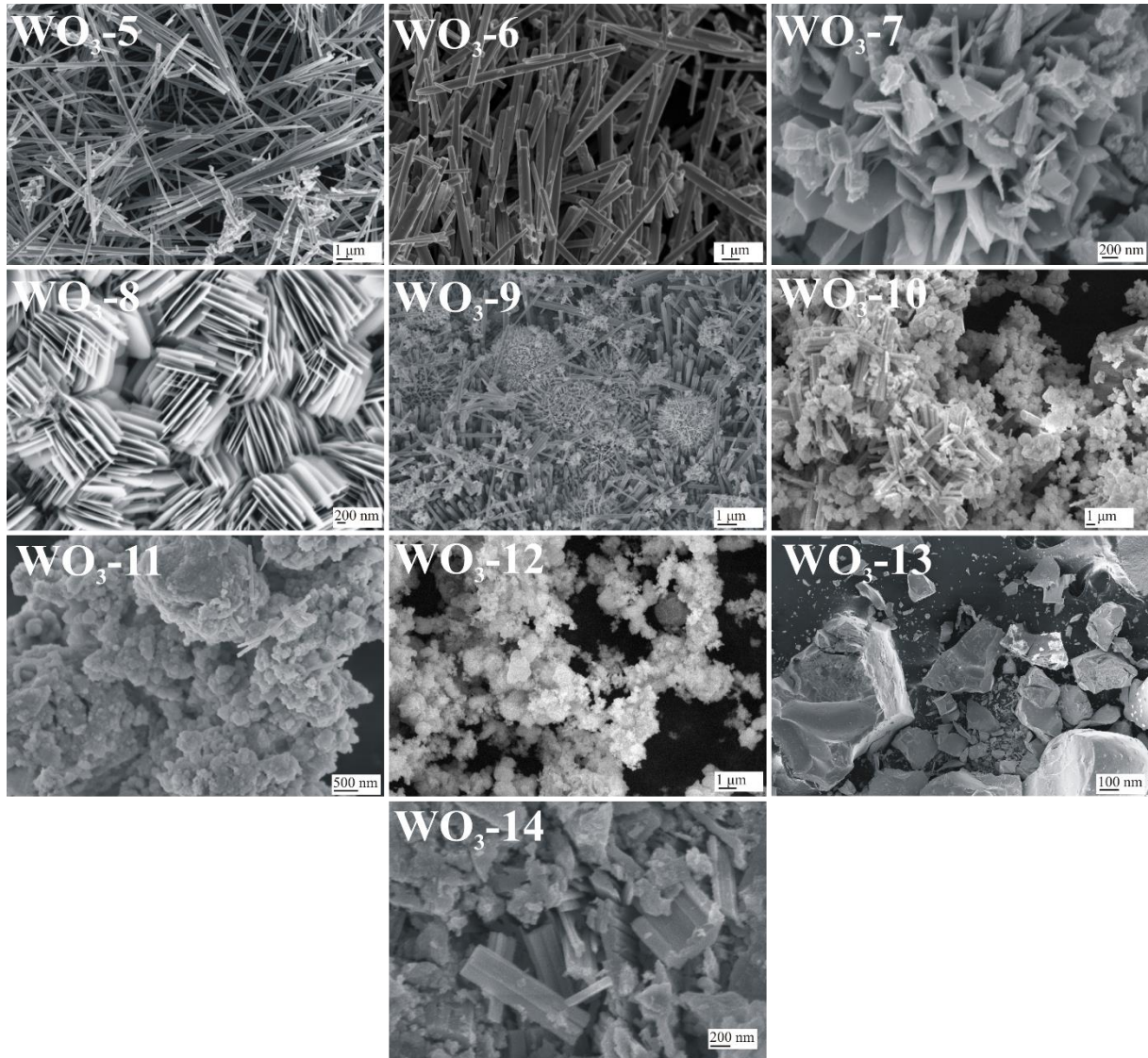
Mikor  $\text{FeSO}_4$  volt az adalékanyag, akkor 180 °C-on keverék fázis keletkezett, amely h- $\text{WO}_3$ -ból,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ból (ICDD 39-1346) és  $\text{FeWO}_4$ -ból (ICDD 01-74-1100) állt, de 200 °C-on már tiszta fázisú  $\text{FeWO}_4$  lett a termék (13. ábra, c-d). A többféle kristályos fázis jelenléte a  $\text{WO}_3$ -7 mintánál (180 °C-on készült) a morfológián is látszódik, amely tartalmaz 20–30 nm vastag, 0,5–1  $\mu\text{m}$  széles  $\text{FeWO}_4$  nanolemezeket, de kisebb (50-100 nm) h- $\text{WO}_3$  és nagyobb (1-2-  $\mu\text{m}$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  szemcséket is. Ezzel szemben a 200 °C-os minta egységes, nanovastagságú lemezekből áll, amely formák a  $\text{WO}_3$ -7 mintánál is feltűntek. A 20-30 nm vastag, 0,5-1  $\mu\text{m}$  széles lemezek blokkokba rendeződve, párhuzamosan helyezkednek el (14. ábra,  $\text{WO}_3$ -7-8).



13. ábra: Az különböző kationú adalékanyagok szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -5-14 minták XRD diffraktogramjai: a)  $\text{WO}_3$ -5,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C, b)  $\text{WO}_3$ -6,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 200 °C, c)  $\text{WO}_3$ -7,  $\text{FeSO}_4$ , 180 °C, d)  $\text{WO}_3$ -8,  $\text{FeSO}_4$ , 200 °C, e)  $\text{WO}_3$ -9, Mohr-só, 180 °C, f)  $\text{WO}_3$ -10, Mohr-só, 200 °C, g)  $\text{WO}_3$ -11, vastimsó, 180 °C, h)  $\text{WO}_3$ -12, vastimsó, 200 °C, i)  $\text{WO}_3$ -13,  $\text{FeCl}_3$ , 180 °C, j)  $\text{WO}_3$ -14,  $\text{FeCl}_3$ , 200 °C

A többi adalék (Mohr-só, vastimsó,  $\text{FeCl}_3$ ) esetén egyik esetben sem keletkezett tiszta fázisú termék. A Mohr-só használatakor a h- $\text{WO}_3$  volt az egyik alkotó mindkét hőmérsékleten, ami mellett 180 °C-on  $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (ICDD 44-0363), 200 °C-on pedig  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ICDD 17-4425) alakult ki (13. ábra, e-f). A h- $\text{WO}_3$ -ra jellemző rúd alakú kristályok a SEM felvételeken is jól látszódnak, egyéb, hasáb formájú, illetve kisebb-nagyobb szemcsékkel együtt (14. ábra,  $\text{WO}_3$ -9-10). A vastimsó  $\text{Na}_{0.24}(\text{H}_3\text{O})_{0.76}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ -t (ICDD 15-8173)

eredményezett mindkét hőmérsékleten, amely mellett h-WO<sub>3</sub> is keletkezett 180 °C-on, és Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10,7H<sub>2</sub>O (ICDD 23-0309) 200 °C-on (13. ábra, g-h). Habár a 180 °C-os mintánál látható néhány h-WO<sub>3</sub>-ra utaló rúd alakú kristály (14. ábra, WO<sub>3</sub>-11), mindkét esetben pehelyszerű, szabálytalan morfológia alakult ki (14. ábra, WO<sub>3</sub>-11-12). A FeCl<sub>3</sub> esetén 180 °C-on nagyrészt amorf fázis jött létre, amelyet az értékelhető XRD reflexiók hiánya jelez. Ezzel szemben 200 °C-on kristályosabb anyagot sikerült előállítani, amelynek a Fe<sup>3+</sup>-tartalmú Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10,7H<sub>2</sub>O (ICDD 23-0309) volt az egyik azonosítható alkotója (13. ábra, i-j).



14. ábra: Az különböző kationú adalékanyagok szerepe a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A WO<sub>3</sub>-5-14 minták SEM felvételei: WO<sub>3</sub>-5: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 180 °C, WO<sub>3</sub>-6: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 200 °C, WO<sub>3</sub>-7: FeSO<sub>4</sub>, 180 °C, WO<sub>3</sub>-8: FeSO<sub>4</sub>, 200 °C, WO<sub>3</sub>-9: Mohr-só, 180 °C, WO<sub>3</sub>-10: Mohr-só, 200 °C, WO<sub>3</sub>-11: vastimsó, 180 °C, WO<sub>3</sub>-12: vastimsó, 200 °C, WO<sub>3</sub>-13: FeCl<sub>3</sub>, 180 °C, WO<sub>3</sub>-14: FeCl<sub>3</sub>, 200 °C

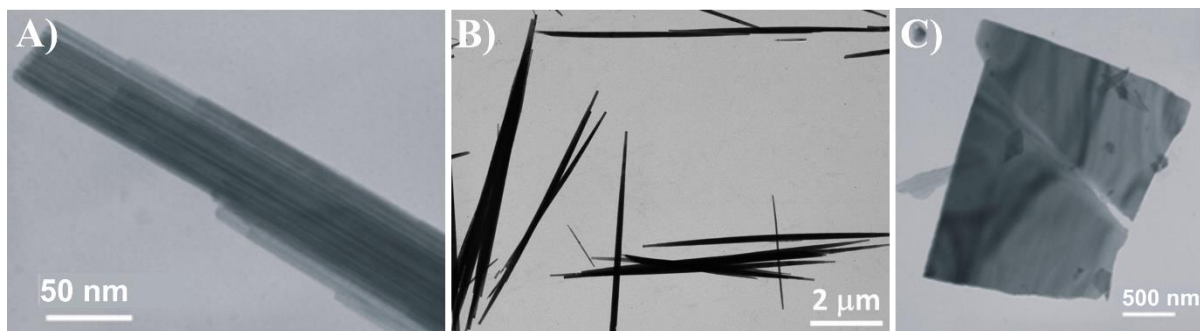
A különféle kationú adalékokkal végzett kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy azok egyértelmű szerepet játszanak a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában keletkező termékek kristályos fázisainak és morfológiájának alakulásában. Sikeresen

tanulmányoztam a  $\text{FeSO}_4$  és az ammónium-vastimsó szerepét, amelyeket eddig még nem vizsgáltak, és az eredményeket összevettem a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Mohr-só és  $\text{FeCl}_3$  adalékok hatásával. Kimutattam, hogy a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nanorudas  $h\text{-WO}_3$ -at, míg a  $\text{FeSO}_4$  nanolemezes  $\text{FeWO}_4$ -ot eredményez, mely utóbbit ilyen morfológiával elsőként állítottam elő. Megállapítottam, hogy a reakcióhőmérséklet megfelelő értéke ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) elengedhetetlen a tiszta  $\text{FeWO}_4$  sikeres szintéziséhez. A Mohr-só alkalmazásakor azonban nem keletkezett tiszta fázis, ahogy a korábban még nem tanulmányozott vastimsó esetén sem. A  $\text{FeCl}_3$  adalékkal  $180\text{ }^\circ\text{C}$ -on teljesen,  $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on pedig részben amorf termék jött létre.

#### 5.1.1.2.1 Az előállított $h\text{-WO}_3$ és $\text{FeWO}_4$ további vizsgálata

Az előállított tiszta termékeket ( $\text{WO}_3$ -5,  $h\text{-WO}_3$  és  $\text{WO}_3$ -8,  $\text{FeWO}_4$ ) további anyagvizsgálati módszerekkel (TEM, EDX, FT-IR, Raman és Abszorpciós (UV-Vis) spektroszkópia) tanulmányoztam.

A TEM felvételeken jól látszik, hogy az 50-300 nm vastag  $h\text{-WO}_3$  rudakat tulajdonképpen számos, 10-20 nm vastag tű alakú kristály alkotja, amelyek összetapadva nőttek tovább. Utóbbit megerősíti a kisebb nagyítású kép, ahol látható, hogy a rudak a végeik felé elvékonyodnak (15. ábra, A-B). Ezzel szemben a  $\text{FeWO}_4$  nanolemez egy kristálylemezből áll (15. ábra, C).



15. ábra: A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 1, 24 h)  $h\text{-WO}_3$  nanorudak ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) és  $\text{FeWO}_4$  nanolemezek ( $\text{FeSO}_4$ ,  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) TEM felvételei

*$h\text{-WO}_3$  nanorudak (A, B) és  $\text{FeWO}_4$  nanolemez (C) TEM felvételei*

A minták elemösszetételét EDX módszerrel ellenőriztem, törekedve a mintákban előforduló elemek kimutatására, nem a pontos mennyiségi meghatározásra (5. táblázat). Az eredmények alapján a  $h\text{-WO}_3$  fázis a fő alkotókon (W és O) kívül kis mennyiségű Na-ot is tartalmaz, amely abból adódik, hogy a hexagonális csatornában jelenlévő ionok (főleg  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  és  $\text{NH}_4^+$ ) szükségesek a metastabil  $h\text{-WO}_3$  fázis stabilizálásához<sup>20,21</sup>. A  $\text{FeWO}_4$  Fe:W:O aránya megközelíti a sztöchiometrikus 1:1:4-et, azonban a  $h\text{-WO}_3$  esetén a mért O mennyiség

nagyobb a vártnál. Ennek oka lehet a felületen adszorbeálódott víz, amelynek jelenlétét alátámasztják a mintákról készült FT-IR spektrumok.

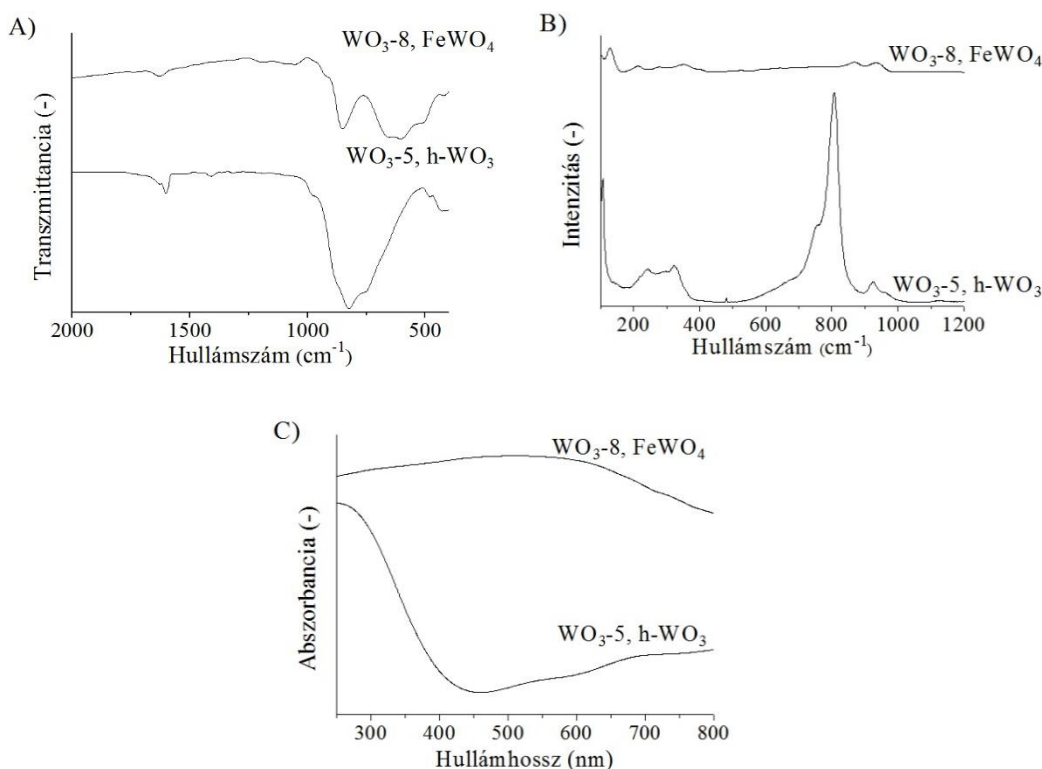
5. táblázat: A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 1, 24 h)  $\text{h-WO}_3$  nanorudak ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C) és  $\text{FeWO}_4$  nanolemezek ( $\text{FeSO}_4$ , 200 °C) EDX eredményei

	EDX (atom%)			
	W (átlag)	O (átlag)	Na (átlag)	Fe átlag)
<b>WO<sub>3</sub>-5, h-WO<sub>3</sub></b>	14,7	81,7	3,6	-
<b>WO<sub>3</sub>-8, FeWO<sub>4</sub></b>	15,5	67,5	-	17,0

A  $\text{h-WO}_3$ -ra és  $\text{FeWO}_4$ -re jellemző karakterisztikus rezgések a minták FT-IR spektrumának  $1000\text{ cm}^{-1}$  alatti tartományában jelennek meg (16. ábra, A). A  $\text{h-WO}_3$  esetén látható egy széles dupla csúcs,  $820$  és  $740\text{ cm}^{-1}$ -nél,  $\text{FeWO}_4$ -nél pedig  $950\text{ cm}^{-1}$  körül, valamint  $750\text{ cm}^{-1}$  alatt jelennek meg elnyelési sávok. A csúcsok a W-O vegyérték és O-W-O deformációs rezgésekhez tartoznak. Mindkét spektrumban megtalálható azonban a  $3400$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ -nél és az  $1600\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő sáv, amelyek az víz molekula,  $\text{OH}^-$  csoportjának vegyérték és deformációs vibrációjához tartoznak<sup>191–194</sup>.

A  $\text{h-WO}_3$  Raman spektrumán látható tripla csúcs  $680$ ,  $750$  és  $810\text{ cm}^{-1}$  körül jellemzője ennek a fázisnak, míg  $920$  és  $970\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenők a terminális -W=O rezgésre, a  $400\text{ cm}^{-1}$  alatti csúcsok a W-O deformációs rezgésre utalnak (16. ábra, B). A  $\text{FeWO}_4$ -re jellemző rezgések közül a  $950\text{ cm}^{-1}$  körüli sáv a W=O rezgéshez, a  $840\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő csúcs az Fe-O-W vegyértékrezgéshez tartozik. Az  $500\text{ cm}^{-1}$  alatti csúcsok pedig az Fe-O, míg a  $370$  és  $270\text{ cm}^{-1}$  körüliek a  $\text{WO}_4^{2-}$  anion deformációs rezgéseiből erednek, a  $200\text{ cm}^{-1}$  alattiak pedig a kristályrács-rezgésekhez tartoznak<sup>195–197</sup>.

A  $\text{h-WO}_3$  nanorudak abszorpciós UV-Vis spektrumán jól látható a  $448\text{ nm}$ -nél lévő abszorpciós él, amely összhangban van a minta halvány sárga színével. A  $\text{FeWO}_4$  nanolemezek viszont sötétbarna színűek voltak, melynek értelmében majdnem a teljes UV-Vis tartományban van elnyelésük, adszorpciójuk csak  $600\text{ nm}$  fölött kezd el csökkenni (16. ábra, C). A spektrumok alapján tiltott sáv szélességet számoltam, amely a  $\text{h-WO}_3$  nanorudaknál  $3,05\text{ eV}$  lett, a  $\text{FeWO}_4$  nanolemezek esetén pedig  $1,73\text{ eV}$ . A  $\text{h-WO}_3$  esetén ez az irodalmi értékek átlaga ( $2,6$ - $2,8\text{ eV}$ ) felett van, a  $\text{FeWO}_4$  esetén pedig alatta ( $2,0$ - $2,2\text{ eV}$ ). A számított értékek alapján mindkét anyag alkalmas lehet például fotokatalízisben való tesztelésre, a  $\text{FeWO}_4$  látható tartományban való nagyobb abszorpciója (és kisebb tiltott sáv szélessége) miatt azonban ígéretesebb jelöltnek tűnik.



16. ábra: A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 1, 24 h) h- $\text{WO}_3$  nanorudak ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C) és  $\text{FeWO}_4$  nanolemezek ( $\text{FeSO}_4$ , 200 °C) FT-IR (A), Raman (B) és UV-Vis spektruma (C)

### 5.1.1.3 Különböző anionnal rendelkező adalékanyagok szerepe

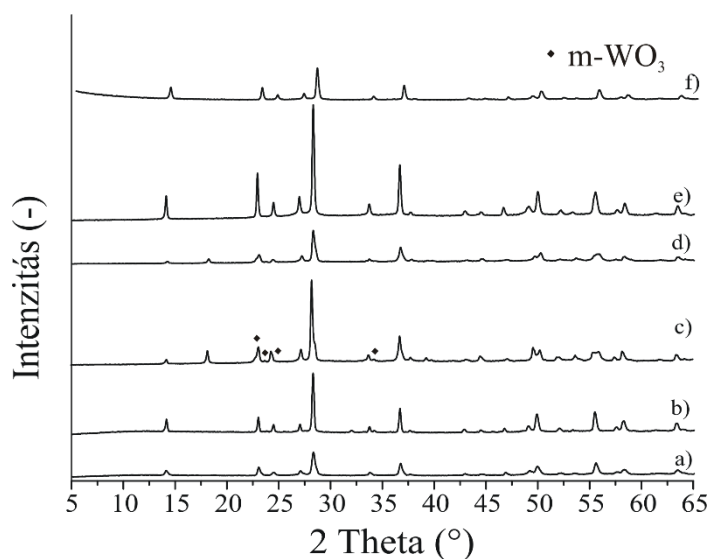
A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és HCl hidrotermális reakciójában keletkező termékek kristályos fázisaira és morfológiájára nemcsak a felhasznált adalékanyagok kationjai, hanem az anionjai is jelentős hatást gyakorolnak (3.2.3.1.2 Az adalékanyagok szerepe). Jól ismert például a  $\text{SO}_4^{2-}$  és  $\text{Cl}^-$  szeretlen sók anizotróp kristálynövekedést segítő hatása, de vannak olyan anionok, amelyek szerepe még nem ismert. Ezek alapján az anionok vizsgálatokor olyan vegyületeket választottam, amiket korábban még nem vizsgáltak:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  és  $\text{NaClO}_4$  és vettem össze a referenciaként szolgáló  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal.

A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  alkalmazásakor keletkezett terméket már az előző bekezdésben bemutatam ( $\text{WO}_3\text{-5-6}$ , 5.1.1.2 Különböző kationnal rendelkező adalékanyagok szerepe), így jelen alfejezetben a többi anyagra fókuszálok.

A  $\text{NaClO}_4$  adalékanyag alkalmazása a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal ellentétben nem h- $\text{WO}_3$ , hanem o- $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  (ICDD 01-087-1203) kialakulásával járt, 180 és 200 °C-on is (17. ábra,  $\text{WO}_3\text{-15-16}$ ). A kristályos fázisok megjelenését mindkét esetben homogén, nagymértékben

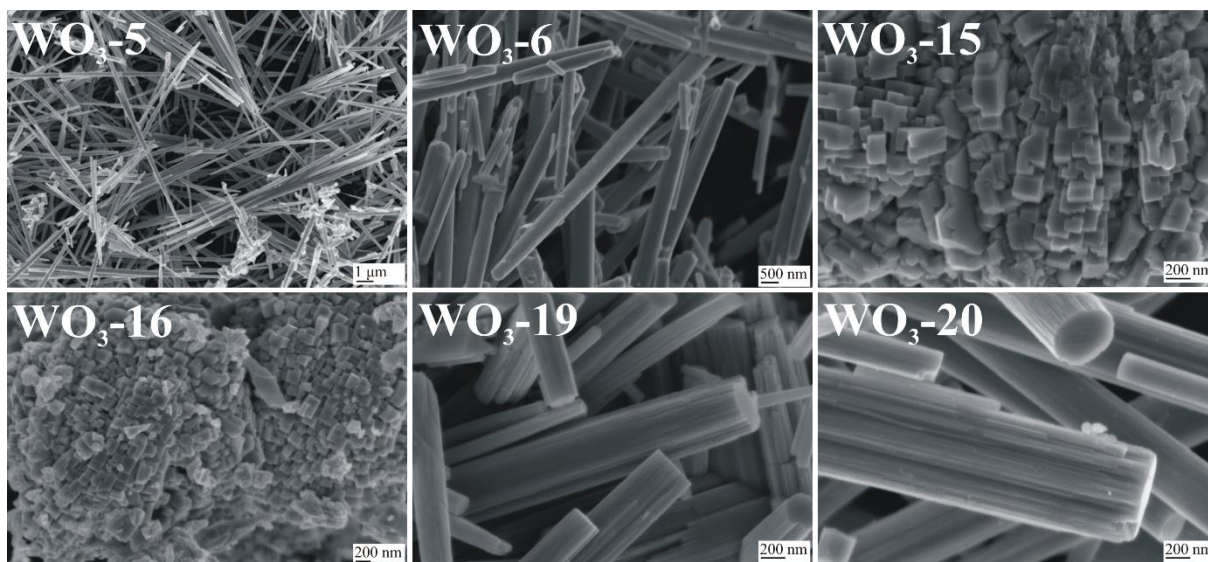
aggregálódott, hosszúkás négyszögformák jellemzik, amelyek 100-200 nm-es oldalhosszúságúak (18. ábra, WO<sub>3</sub>-15-16).

A Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> és NaClO<sub>4</sub> együttes alkalmazásakor mindkét hőmérsékleten h-WO<sub>3</sub> lett a termék, hasonlóan a csak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tal előállított mintákhoz (17. ábra). A keletkezett h-WO<sub>3</sub> fázisok több μm hosszú nanorudakból állnak, 300-600 nm vastagsággal 180 °C-on, és 300-800 nm vastagsággal 200 °C-on. A WO<sub>3</sub>-5-6 mintákkal ellentétben, ahol egyedüli adalékként a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> szerepelt (5.1.1.2 *Különböző kationnal rendelkező adalékanyagok szerepe*), ebben a két esetben robosztusabb méretű rudak nőttek, köszönhetően a két adalék együttes jelenlétének.



17. ábra: A különböző anionú adalékanyagok szerepe a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A WO<sub>3</sub>-5-6, 15-16 és 19-20 minták XRD diffraktogramjai: a) WO<sub>3</sub>-5, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 180 °C, b) WO<sub>3</sub>-6, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 200 °C, c) WO<sub>3</sub>-15, NaClO<sub>4</sub>, 180 °C, d) WO<sub>3</sub>-16, NaClO<sub>4</sub>, 200 °C, e) WO<sub>3</sub>-19, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> és NaClO<sub>4</sub>, 180 °C, f) WO<sub>3</sub>-20, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> és NaClO<sub>4</sub>, 200 °C

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> alkalmazásakor megfelelő módon nem keletkezett szilárd fázisú termék, sem 180, sem 200 °C-on. A jelenség magyarázata a vízoldható foszfovolframátok ([PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>) létrejötte lehet, amelynek előállításához - többek között - Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-ot, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-at és HCl-at használnak<sup>198,199</sup>. Érdekeség, hogy sem a Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> egyedüli, sem a többi adalékkal együtt való felhasználásával nem keletkezett szilárd termék.



18. ábra: A különböző anionú adalékanyagok szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -5-6, 15-16 és 19-20 minták SEM felvételei.  $\text{WO}_3$ -5:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C,  $\text{WO}_3$ -6:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 200 °C,  $\text{WO}_3$ -15:  $\text{NaClO}_4$ , 180 °C,  $\text{WO}_3$ -16,  $\text{NaClO}_4$ , 200 °C,  $\text{WO}_3$ -19,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaClO}_4$ , 180 °C,  $\text{WO}_3$ -20,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaClO}_4$ , 200 °C

A különféle anionú adalékanyagok hatását vizsgálva a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában, arra következtetésre jutottam, hogy a korábban nem vizsgált anionok ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) nem játszanak jelentős szerepet a keletkező termékek összetételének kialakulásában. A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a szakirodalomnak megfelelően nanorudas h- $\text{WO}_3$ -ot eredményezett, a  $\text{NaClO}_4$  alkalmazásával azonban o- $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  keletkezett, csakúgy, mint az adalék nélküli reakciók esetén ( $\text{WO}_3$ -1-4, 5.1.1.1 Oxálsav szerepe). A morfológia alakulásában ezzel szemben mindkét adalékanyag szerepet játszik. A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal a már ismert, több  $\mu\text{m}$  hosszú, pár száz nm vastag rudak nőnek, a  $\text{NaClO}_4$ -tal pedig 100-200 nm-es méretekkel rendelkező, egységes négyszögformák jönnek létre, szemben az adalék nélküli reakciókkal, ahol az o- $\text{WO}_3 \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$  fázis megjelenése nem egységes (5.1.1.1 Oxálsav szerepe). A két adalék együttes jelenlétében azonban a termék ismét nanorudas h- $\text{WO}_3$ , mindkét hőmérsékleten, jelezve, hogy a  $\text{SO}_4^{2-}$  ion befolyása dominál. A két adaléknak köszönhetően azonban ugyanakkor nagyobb a rudak átmérője és a hőmérséklettel még tovább nő, mint a csak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal végzett kísérletnél (5.1.1.2 Különböző kationnal rendelkező adalékanyagok szerepe). A  $\text{PO}_4^{3-}$  alkalmazása egyik esetben sem eredményezett szilárd fázisú terméket, mivel teljesen blokkolta annak képződését a vízoldható foszfovolframátok létrejötte miatt.

### 5.1.2. Prekursor-oldat pH értékének szerepe

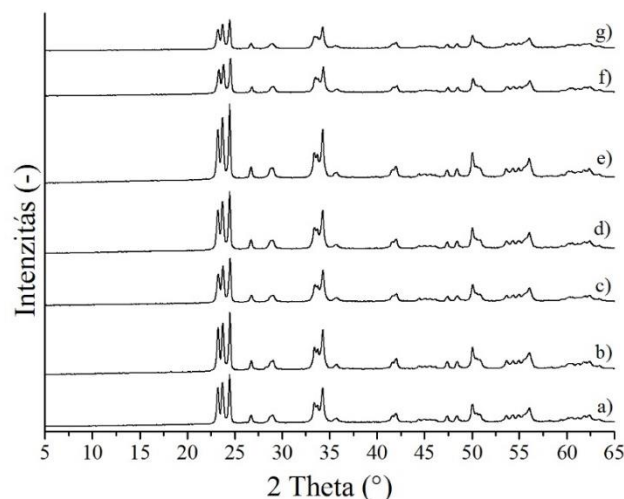
A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójának vizsgálata során legvégül a pH szerepével foglalkoztam. A legtöbb esetben, akár o- $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ , akár h- $\text{WO}_3$  vagy m- $\text{WO}_3$

előállításáról legyen szó, az alkalmazott pH 1-2 körüli. A nagyon savas, 1-es pH alatti tartomány vizsgálatával ugyanakkor eddig még kevesek foglalkoztak, annak ellenére, hogy a publikációk alapján összefüggésbe hozható a m-WO<sub>3</sub> egy lépéses (utólagos kalcinálást nélkülöző) szintézisével. A pH szerepe ugyanakkor még nem tisztázott, mivel minden eddig ismert, pH 1 alatti tartományban végzett kísérletben valamilyen adalékanyag (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, PEG, HBF<sub>4</sub>) is szerepelt, így nem egyértelmű, hogy pusztán a pH, vagy a pH és az adalékanyag együttes hatása okozta-e a m-WO<sub>3</sub> fázis kialakulását. Ezek alapján kísérleteim célja a prekursor-oldat pH hatásának tanulmányozása és tisztázása volt az erősen savas tartományban (pH<1), amelyre eddig még nem volt példa.

A pH szerepének vizsgálatához ezért 0,1-es, illetve 1-es pH alkalmazásával, adalékok nélkül és azok felhasználásával is végeztem hidrotermális szintéziseket. Az adalékanyagok Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> és CH<sub>3</sub>COOH (több térfogatban: 1,25/ 2,5/ 5 és 7,5 ml) voltak, a reakcióhőmérsékletek pedig 180 és 200 °C.

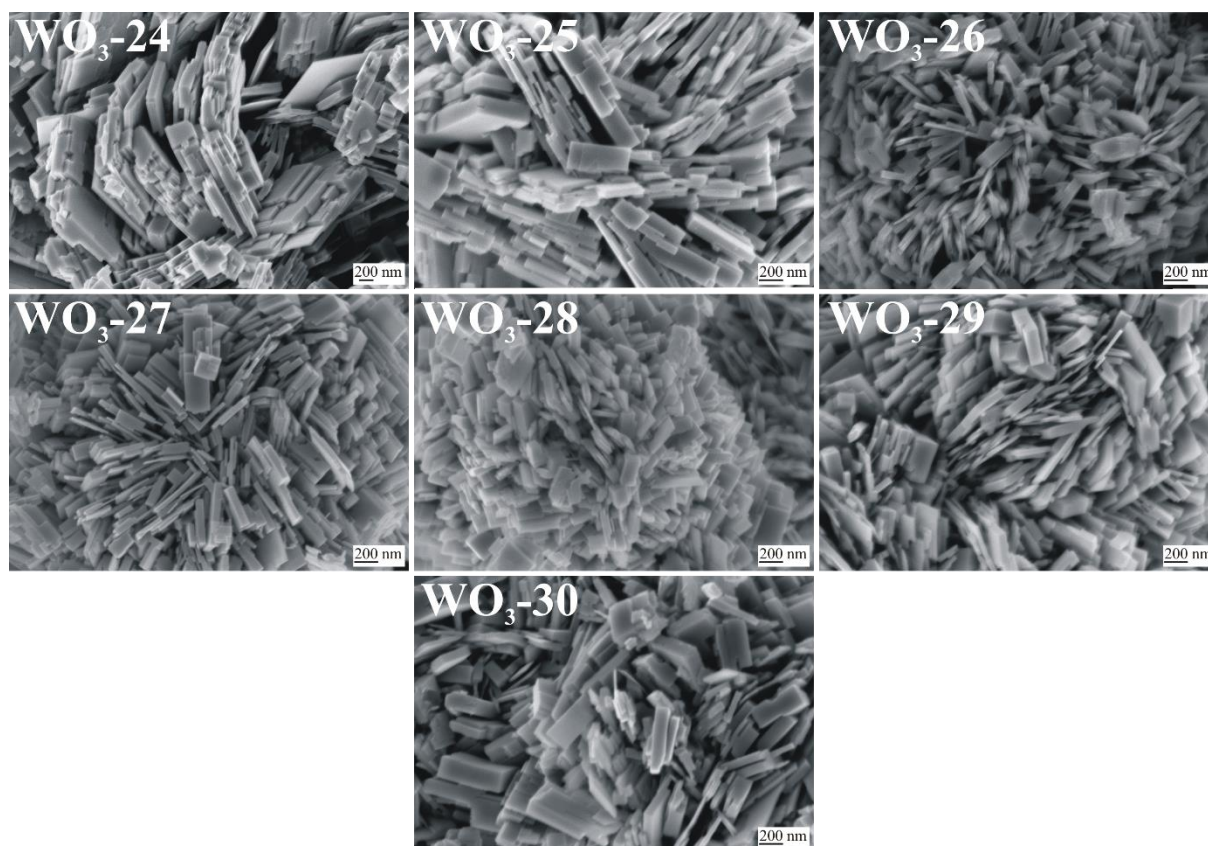
#### 5.1.2.1 PH 0,1, 180 °C

A 19. ábra láthatóak a 0,1-es pH-n és 180 °C-on végzett kísérletek XRD eredményei. Minden mintát tiszta, kristályos m-WO<sub>3</sub> fázisként (ICDD 04-005-4272) azonosítottam függetlenül attól, hogy felhasználtam-e adalékanyagot, illetve, hogy az milyen minőségű volt. Az éles, intenzív XRD reflexiók jól kristályosodott fázisra utalnak, amelynek megjelenése is egységes. Az adalék nélküli minta főként 200-300 nm széles lemezekből áll, amelyek vékonyabbak, 20-100 nm-esek, és vastagabbak, akár 200 nm-esek is lehetnek (20. ábra, WO<sub>3</sub>-24). A lemezek átlagos vastagsága 50-150 nm-re nő a NaClO<sub>4</sub> adalék alkalmazásakor, míg a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tal előállított mintára a 100-200 nm jellemző, 300-800 nm-es hosszúsággal. A CH<sub>3</sub>COOH mennyiségének növelésével láthatóan enyhén nő a lemezek vastagsága, 50-100 nm-ről 150-200 nm-ig (20. ábra, WO<sub>3</sub>-25-30).



19. ábra: Az erősen savas, 0,1-es pH szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 0,1, 180 °C, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -24-30 minták XRD diffraktogramjai: a)  $\text{WO}_3$ -24, nincs adalék, b)  $\text{WO}_3$ -25,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , c)  $\text{WO}_3$ -26,  $\text{NaClO}_4$ , d)  $\text{WO}_3$ -27, 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e)  $\text{WO}_3$ -28, 2,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , f)  $\text{WO}_3$ -29, 5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , g)  $\text{WO}_3$ -30, 7,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$

A kapott eredmények alapján az adalékanyagok láthatóan nem játszanak jelentős szerepet a kristályos fázisok alakulásában, míg a kristálynövekedés folyamataira enyhén hatással vannak.

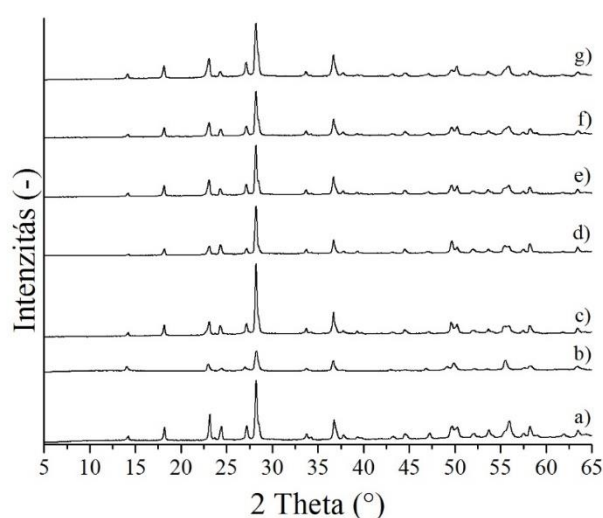


20. ábra: Az erősen savas, 0,1-es pH szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 0,1, 180 °C, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -24-30 minták SEM felvételei.  $\text{WO}_3$ -24: nincs adalék,  $\text{WO}_3$ -25:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -26:  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -27: 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -28: 2,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -29: 5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -30: 7,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$

### 5.1.2.2 PH 1, 180 °C

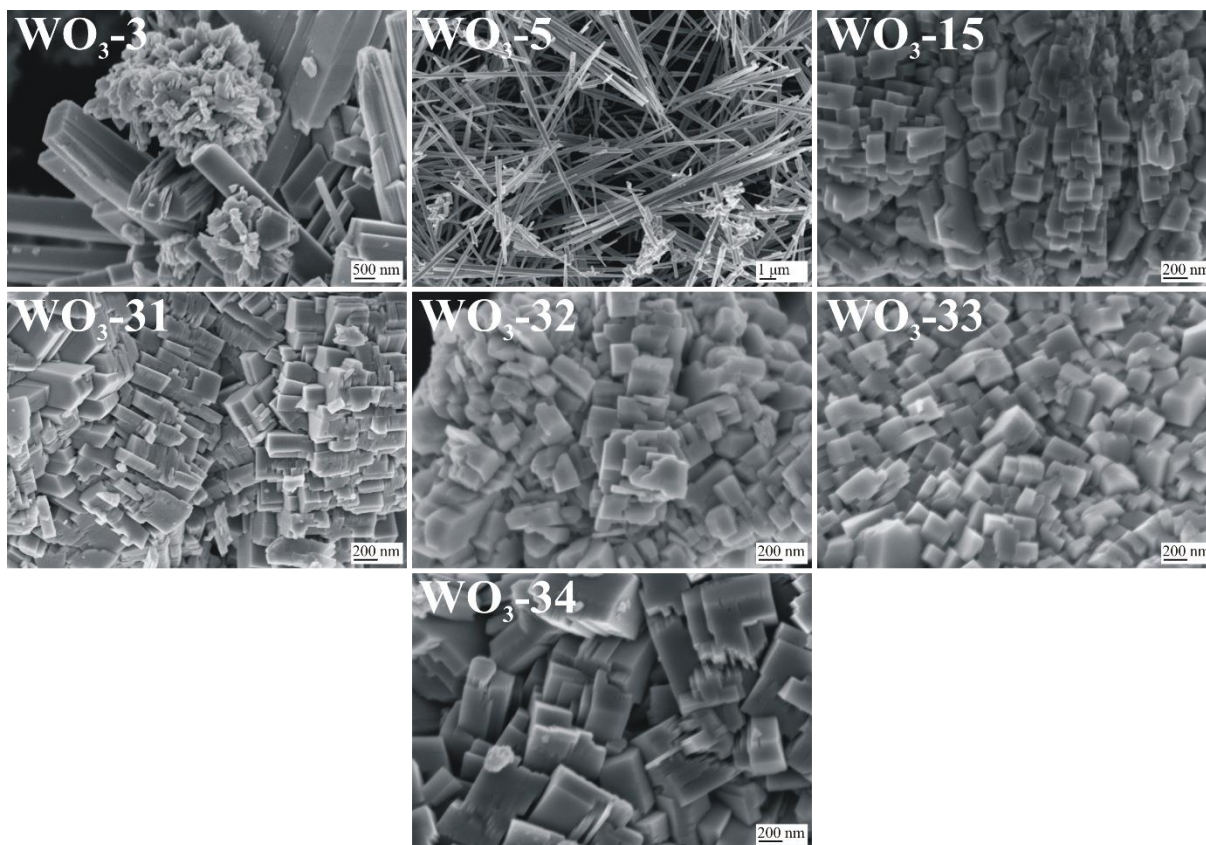
Az adalék nélkül, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tal és NaClO<sub>4</sub>-tal készült mintákról korábban már írtam (WO<sub>3</sub>-3, 5.1.1.1 Oxálsav szerepe; WO<sub>3</sub>-5, 5.1.1.2 Különböző kationnal rendelkező adalékanyagok szerepe; WO<sub>3</sub>-15, 5.1.1.3 Különböző anionnal rendelkező adalékanyagok szerepe), ezért jelen alfejezetben részletesen csak az CH<sub>3</sub>COOH-as mintákat mutatom be.

A Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-os reakció h-WO<sub>3</sub>-at, az adalékanyagok nélküli és NaClO<sub>4</sub>-vel végrehajtott o-WO<sub>3</sub>·0,33H<sub>2</sub>O-t eredményez. Hasonlóan, a CH<sub>3</sub>COOH használata is az o-WO<sub>3</sub>·0,33H<sub>2</sub>O fázis létrejöttének kedvez, még hozzá az alkalmazott sav mennyiségétől függetlenül (21. ábra).



21. ábra: Az 1-es pH szerepe a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 180 °C, 24 h). A WO<sub>3</sub>-3, 5, 15, 31-34 minták XRD diffraktogramjai: a) WO<sub>3</sub>-3, nincs adalék, b) WO<sub>3</sub>-5, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, c) WO<sub>3</sub>-15, NaClO<sub>4</sub>, d) WO<sub>3</sub>-31, 1,25 ml CH<sub>3</sub>COOH, e) WO<sub>3</sub>-32, 2,5 ml CH<sub>3</sub>COOH, f) WO<sub>3</sub>-33, 5 ml CH<sub>3</sub>COOH, g) WO<sub>3</sub>-34, 7,5 ml CH<sub>3</sub>COOH

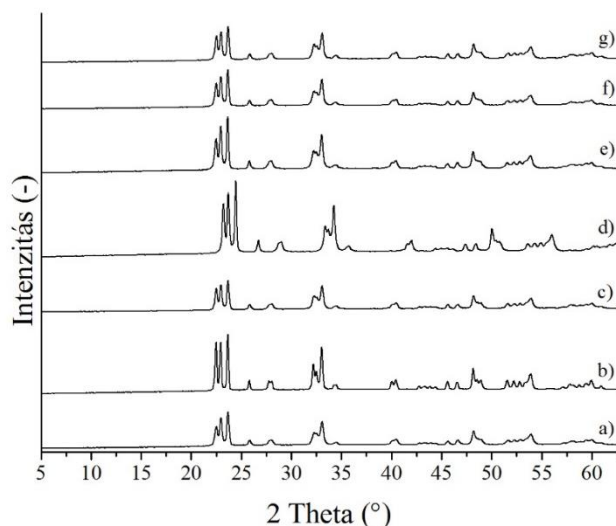
Habár az adalékok hatása a kristályos fázisokra nézve nem döntő jelentőségűek, a morfológia alakításában fontosabb szerepük van. Az adalék nélkül végzett kísérletben 500 nm vastag, több μm hosszú hasábok nőttek, egyéb, szabálytalan alakú szemcsékkel együtt, a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> esetén pedig 50-300 nm vastag h-WO<sub>3</sub> nanorudak (22. ábra, WO<sub>3</sub>-3 és 5). A többi adalék, vagyis a NaClO<sub>4</sub> és az CH<sub>3</sub>COOH esetén is egységes, de erősen aggregálódott négyzetgömbök jellemzik a kialakult morfológiát, amelyek mérete nő az ecetsav mennyiségének növelésével. A NaClO<sub>4</sub> és az 1,25 ml ecetsav 100-200 nm-vastag és 200-300 nm széles szögletes formákat eredményez, amelyek 2,5 és 5 ml CH<sub>3</sub>COOH-nál már 150-200 nm vastagságúak. A 7,5 ml sav hozzáadásakor pedig 200-300 nm vastagok (22. ábra, WO<sub>3</sub>-15 és 31-34).



22. ábra: Az 1-es pH szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 1, 180 °C, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -3, 5, 15, 31-34 minták SEM felvételei.  $\text{WO}_3$ -3: nincs adalék,  $\text{WO}_3$ -5:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -15:  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -31: 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -32: 2,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -33: 5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -34: 7,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$

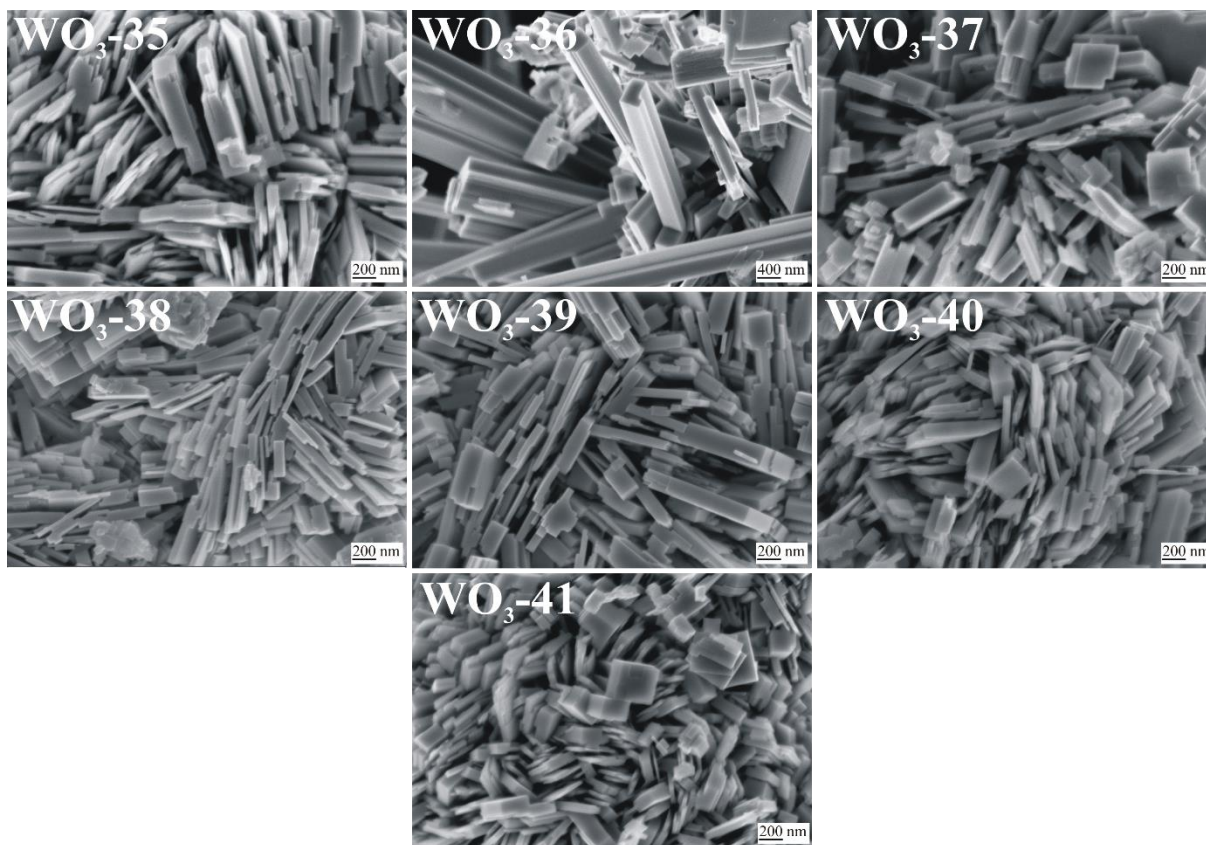
### 5.1.2.3 PH 0,1, 200 °C

Minden mintát egyfázisú m- $\text{WO}_3$ -ként azonosítottam, hasonlóan a 180 °C-os szintézisek termékeihez (23. ábra). Nagyfokú kristályosságukat az intenzív, éles XRD reflexiók tanúsítják.



23. ábra: Az erősen savas, 0,1-es pH szerepe a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában (pH 0,1, 200 °C, 24 h). A WO<sub>3</sub>-35-41 minták XRD diffraktogramjai: a) WO<sub>3</sub>-35, nincs adalék, b) WO<sub>3</sub>-36, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, c) WO<sub>3</sub>-37, NaClO<sub>4</sub>, d) WO<sub>3</sub>-38, 1,25 ml CH<sub>3</sub>COOH, e) WO<sub>3</sub>-39, 2,5 ml CH<sub>3</sub>COOH, f) WO<sub>3</sub>-40, 5 ml CH<sub>3</sub>COOH, g) WO<sub>3</sub>-41, 7,5 ml CH<sub>3</sub>COOH

A minták morfológiájára a lemezszerű formák jellemzőek, amelyek hasonlítanak a 180 °C-on előállított mintákhoz. Ugyanakkor az is egyértelműen látszik, hogy a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alkalmazása eltérő megjelenéshez vezet (24. ábra, WO<sub>3</sub>-26). Az adalék nélküli, NaClO<sub>4</sub>-os, illetve a CH<sub>3</sub>COOH-as reakciók esetén megjelenő lemezek ugyan 20-100 nm vastagok, mint 180 °C-on, de azoknál szélesebbek (200-800 nm). Emellett néhány helyen egyéb, változó méretű szögletes, kockára emlékeztető forma is megfigyelhető, hasonlóan az előzőekhez, amelyek aránya nő az CH<sub>3</sub>COOH mennyiségével (24. ábra, WO<sub>3</sub>-35 és 37-41). A Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalékanyag esetén azonban nem lemezek, hanem 300-400 nm vastag, több µm hosszú hasábok alakultak ki (24. ábra, WO<sub>3</sub>-36).

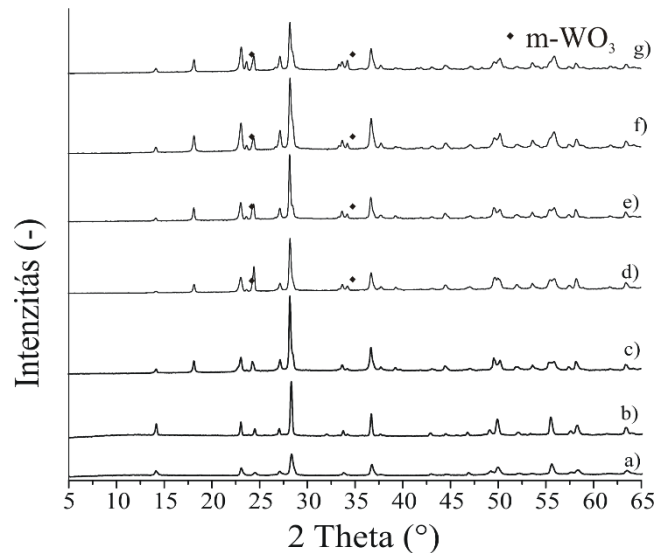


24. ábra: Az erősen savas, 0,1-es pH szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában ( $\text{pH}$  0,1,  $200^\circ\text{C}$ , 24 h). A  $\text{WO}_3$ -35-41 minták SEM felvételei.  $\text{WO}_3$ -35: nincs adalék,  $\text{WO}_3$ -36:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -37:  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -38: 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -39: 2,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -40: 5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -41: 7,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$

#### 5.1.2.4 PH 1, $200^\circ\text{C}$

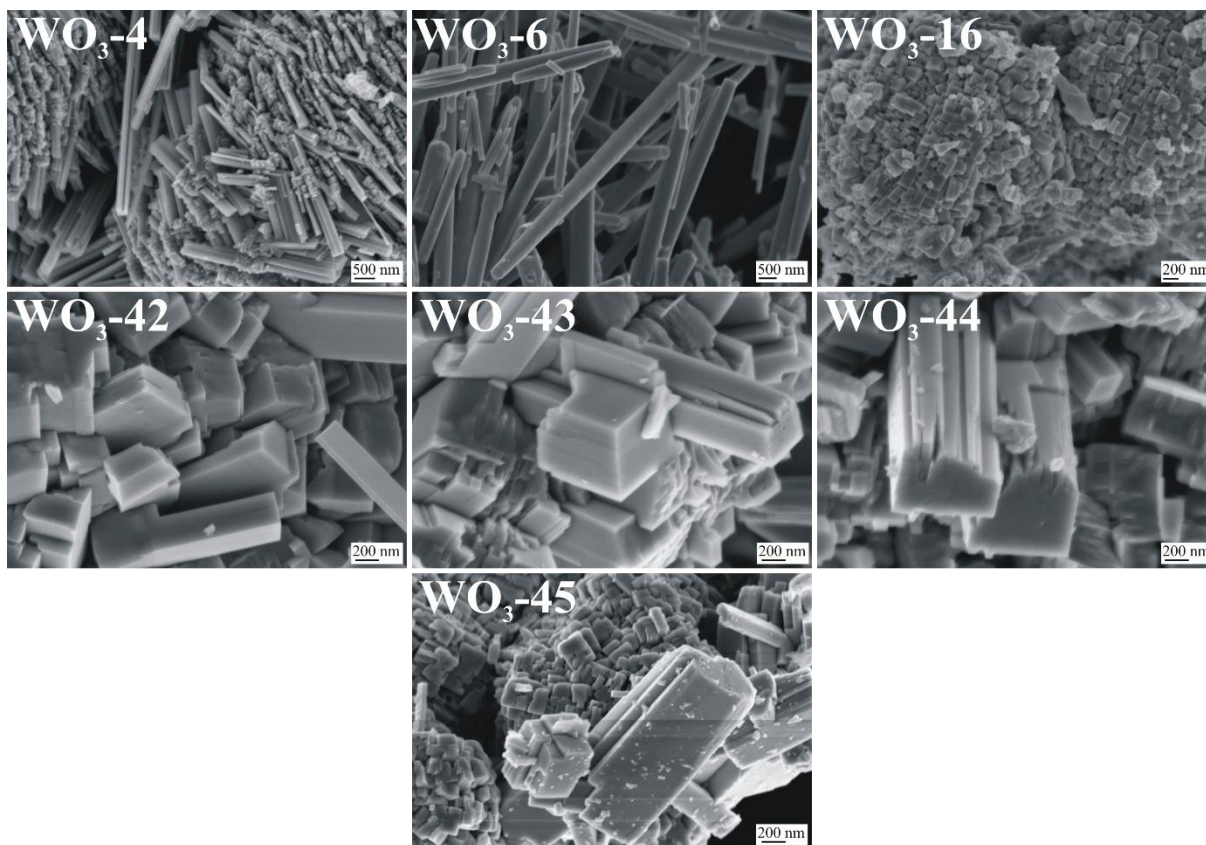
Az adalék nélkül,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal és  $\text{NaClO}_4$ -tal készült mintákat korábban már bemutattam ( $\text{WO}_3$ -4, 5.1.1.1 Oxálsav szerepe;  $\text{WO}_3$ -6, 5.1.1.2 Különböző kationnal rendelkező adalékanyagok szerepe;  $\text{WO}_3$ -16, 5.1.1.3 Különböző anionnal rendelkező adalékanyagok szerepe), ezért ebben az alfejezetben csak az  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -as mintákat részletezem.

Az adalék nélküli reakció  $o\text{-WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ -t eredményezett, a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -os kísérlet  $h\text{-WO}_3$ -ot, míg  $\text{NaClO}_4$ -tal a termék szintén  $o\text{-WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ . A  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -val végzett kísérletek reakciótermékeit szintén kristályos  $o\text{-WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ -ként azonosítottam, mely fázis mellett kis mennyiségben  $m\text{-WO}_3$ -ot is találtam. A  $m\text{-WO}_3$  fázis aránya láthatóan nő a növekvő  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mennyiségével (25. ábra).



25. ábra: Az 1-es pH szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 1, 200 °C, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -4, 6, 16 és 42-45 minták XRD diffraktogramjai: a)  $\text{WO}_3$ -4, nincs adalék, b)  $\text{WO}_3$ -6,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , c)  $\text{WO}_3$ -16,  $\text{NaClO}_4$ , d)  $\text{WO}_3$ -42, 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e)  $\text{WO}_3$ -43, 2,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , f)  $\text{WO}_3$ -44, 5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , g)  $\text{WO}_3$ -45, 7,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Az adalékanyag nélkül lezajló reakcióban nem alakult ki egységes morfológia, míg a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  alkalmazása nanorudas megjelenéshez vezetett. A  $\text{NaClO}_4$  és  $\text{CH}_3\text{COOH}$  alkalmazása hasonló, szögletes formákból álló morfológiához vezetett 180 °C-on (5.1.2.2 PH 1, 180 °C) és jelen esetben, 200 °C-on sem volt ez másképp. A jellegzetes, szögletes formák mérete azonban a magasabb hőmérsékletnek köszönhetően jelentősen megnőtt, a 100-20 nm-es szemcsék helyett ebben az esetben 300-400 nm vastagok és 200-800 nm hosszúak lettek (26. ábra).



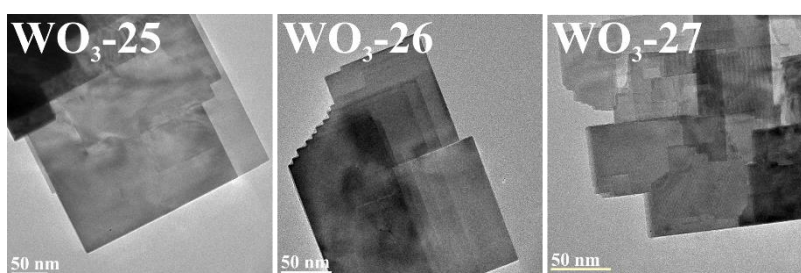
26. ábra: Az 1-es pH szerepe a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában (pH 1, 200 °C, 24 h). A  $\text{WO}_3$ -4, 6, 16 és 42-45 minták SEM felvételei:  $\text{WO}_3$ -4: nincs adalék,  $\text{WO}_3$ -6:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -16:  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -42: 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -43: 2,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -44: 5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{WO}_3$ -45: 7,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Látható az eddig bemutatott eredmények alapján, hogy a 0,1-es pH-n a kísérletek mindegyike m- $\text{WO}_3$ -at eredményezett függetlenül a segédanyagok jelenlététől vagy azok minőségétől, és az  $\text{CH}_3\text{COOH}$  esetén annak mennyiségétől is. Mivel az 1-es pH-n egyik esetben sem keletkezett tiszta fázisú m- $\text{WO}_3$ , egyértelművé vált, hogy a prekursor-oldat pH-jától függ, hogy a  $\text{WO}_3$  kizárólag monoklin fázisban kristályosodik. Ez a megállapítás eddig egyedülálló a szakirodalomban. Megállapítottam, hogy az adalékanyagok a kristályos fázis alakulásában nem játszanak jelentős szerepet, de a morfológiát kismértékben befolyásolják. Annak ellenére, hogy minden mintánál erősen aggregálódtak lemezek keletkeztek, azok vastagsága eltérő az felhasznált adalékok függvényében. Emellett a 200 °C-on,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal előállított m- $\text{WO}_3$  esetén hosszú, hasábformák is létrejöttek, köszönhetően a  $\text{SO}_4^{2-}$  jól ismert, anizotróp kristálynövekedést segítő szerepének, amely az erősen savas közegben is megnyilvánul. A hőmérséklet emelése minden esetben a kristálynövekedésnek kedvezett, nagyobb méretű formákat eredményezve.

### 5.1.2.5 Az előállított $m\text{-WO}_3$ további vizsgálata

Az előállított  $m\text{-WO}_3$  fázist további módszerekkel vizsgáltam, amihez három mintát, a 0,1-es pH-n, 180 °C-on készült  $\text{WO}_3\text{-25}$ -at ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{WO}_3\text{-26}$ -ot ( $\text{NaClO}_4$ ) és  $\text{WO}_3\text{-27}$ -et (1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) választottam. Az FT-IR, Raman és Abszorpciós (UV-Vis) spektroszkópia eredményét, a spektrumok megegyezése miatt, csak a  $\text{WO}_3\text{-27}$ -es, 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -val készült mintán mutatom be.

A mintákról készült TEM felvételeken jól láthatóak, hogy a SEM képeken megfigyelt 200-300 nm széles nanolemezek egykristályosak és sima felületűek (27. ábra). Az 50-200 nm-es vastagságuk miatt tisztán látszódnak az egymás alá, lépcsőzetesen rendeződött lemezek.



27. ábra: A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 0,1, 180 °C, 24 h) mintákról készült TEM felvételek.  $\text{WO}_3\text{-25}$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_3\text{-26}$ :  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{WO}_3\text{-27}$ : 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$

A hasonló morfológia következtében a minták fajlagos felülete is közel azonos nagyságú. A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal készült,  $\text{WO}_3\text{-25}$ -ös minta rendelkezik a legkisebb,  $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$ -os felülettel, köszönhetően a nagyobb, átlagosan 100-200 nm vastagságú és hosszabb, 300-800 nm hosszú lemezeknek, hasáboknak. A hasonló méretű, ám kisebb kristályokból álló,  $\text{NaClO}_4$ -tal és 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -val előállított  $m\text{-WO}_3$  fázisok fajlagos felülete pedig, kisebb, 11, illetve  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  nagyságú (6. táblázat,  $S_{\text{BET}}$ ).

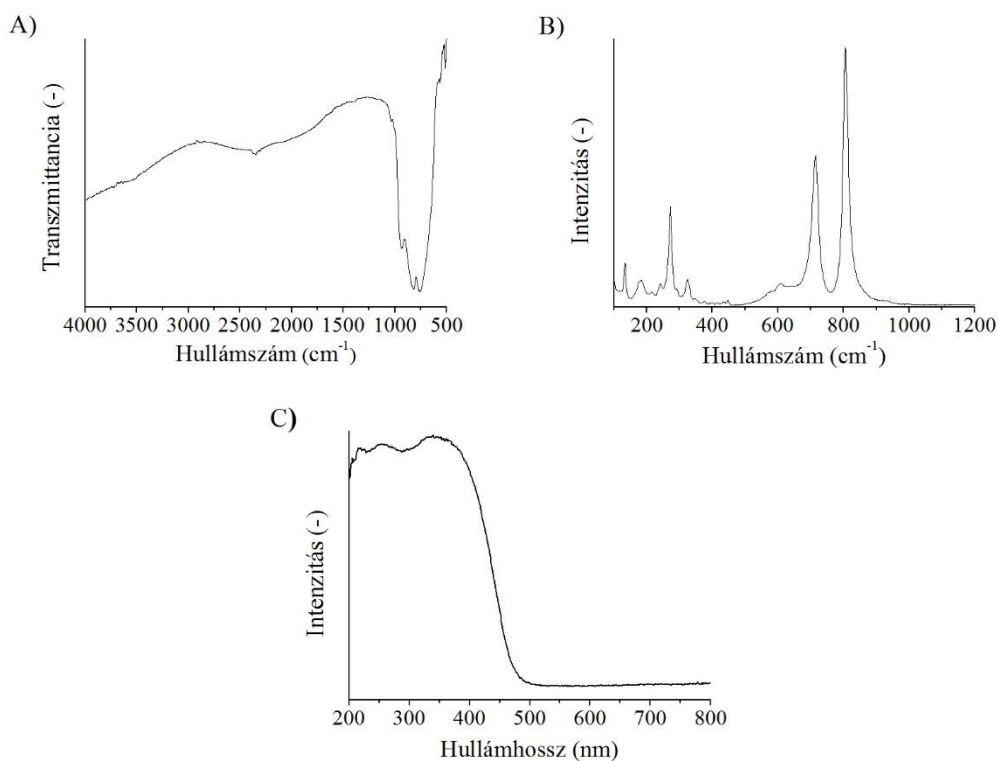
A minták elemösszetételét EDX-szel ellenőriztem, és azt találtam, hogy csak a fő komponensek (W és O) vannak jelen a mintákban, egyéb, esetleges szennyeződésre utaló elemet nem mutattam ki (6. táblázat). A W:O arány, habár minden minta esetén hasonló, nem felel meg pontosan a sztöchiometrikus arányoknak. Ennek oka a módszer viszonylagos nagy,  $\pm 5\text{-}10\%$ -os relatív hibája, amely alacsonyabb rendszámú elemeknél (mint például az O) még nagyobb lehet.

6. táblázat: A Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 0,1, 180 °C, 24 h) minták fajlagos felület méretének (S<sub>BET</sub>) és EDX eredményei. WO<sub>3</sub>-25: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>-26: NaClO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>-27: 1,25 ml CH<sub>3</sub>COOH

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	EDX (atom%)	
		W (átlag)	O (átlag)
WO <sub>3</sub> -25	5,8	40,2	59,8
WO <sub>3</sub> -26	11	38,3	61,7
WO <sub>3</sub> -27	9,0	40,1	59,9

Az FT-IR spektrum 1000-500 cm<sup>-1</sup> közötti tartománya a WO<sub>3</sub> jellegzetes rácsrezgéseit tartalmazza, három intenzív csúccsal 750, 815 és 950 cm<sup>-1</sup>-nél, amelyek a ν(W-O), ν(W-O-W) és ν(W-O, W=O) rezgésekre utalnak. A 3400-3600 cm<sup>-1</sup> között megjelenő széles elnyelési sáv a hidroxil-csoportra jellemző ν<sub>sym</sub>(OH) rezgéshez tartozik (28. ábra, A). Ezzel összhangban a Raman spektrumon is megjelenik két csúcs 810 és 720 cm<sup>-1</sup>-nél, amelyek a WO<sub>3</sub>-ra jellemző vegyértékrezgésekhez tartoznak, ugyanúgy az alacsonyabb hullámszámoknál (320 és 270 cm<sup>-1</sup>-nél) látható elnyelések is. A 200 cm<sup>-1</sup> alatti tartomány pedig a monoklin WO<sub>3</sub> fázis jellegzetes rácsrezgéseit tartalmazza (28. ábra, B)<sup>29,36,191,192,197,200–205</sup>.

A diffúz reflektancia UV-Vis spektrumon látható a félvezetőkre jellemző abszorpciós él, amely a minták halvány sárga színének megfelelően, 450-460 nm körül helyezkedik el. A spektrumok alapján, a '4.3. Az anyagvizsgálathoz használt készülékek adatai' c. fejezetben részletezett módon, kiszámoltam a minták tiltott sáv szélességét, amelyek az adalékanyagok jelenlététől, minőségétől, és az CH<sub>3</sub>COOH esetén, annak mennyiségétől függetlenül minden mintánál 2,58 eV-nak adódtak megfelelően a szakirodalomban publikált adatoknak (28. ábra, C)<sup>3,32,53</sup>.

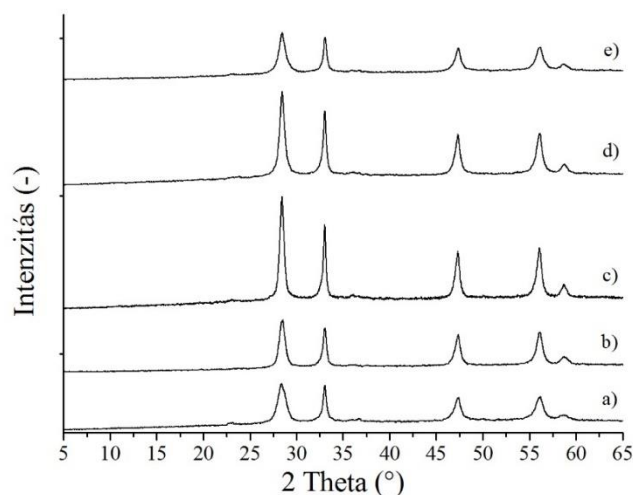


28. ábra: A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 0,1, 180 °C, 24 h) minták jellegzetes FT-IR (A), Raman (B) és UV-Vis (C) spektrumai.  $\text{WO}_3$ -25:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -26:  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ -27: 1,25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$

## 5.2. Bizmut-volframátok hidrotermális előállítási körülményeinek vizsgálata

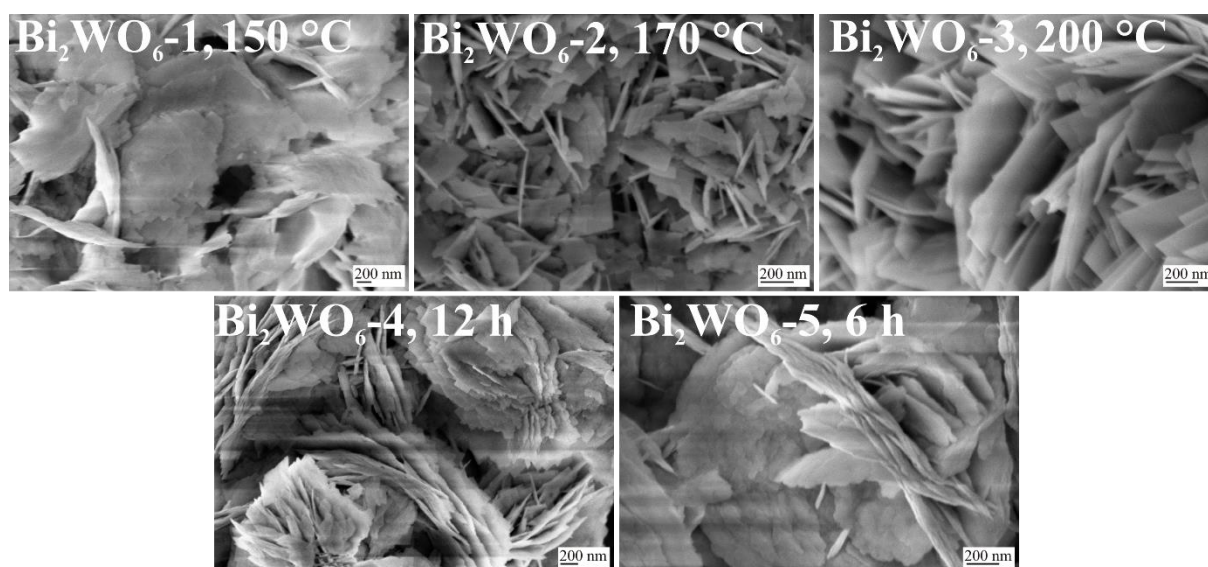
### 5.2.1. A reakciót hőmérséklet és idő szerepe

A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  és  $\text{HNO}_3$  hidrotermális reakcióját 150, 170 és 200 °C-on végeztem el, vizsgálva a hőmérséklet hatását a keletkező kristályos fázisokra és morfológiára. A kísérletek eredményeként azt kaptam, hogy mindhárom hőmérsékleten végbemenő reakció tiszta ortorombos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -ot (ICDD 01-079-2381) eredményezett. Nemcsak az alkalmazott hőmérséklet, hanem a reakcióidő sem befolyásolja a keletkező fázist, amely a 6 és 12 h-s szintézis esetében is tiszta  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  lett. A megjelenő intenzív reflexiók jelzik a minták kristályosságát, amely 200 °C-on, 24 h reakcióidő mellett a legjelentősebb (29. ábra).



29. ábra: A különböző hőmérsékleten előállított  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  minták XRD diffraktogramjai: a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -1, 150 °C, 24 h, b)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -2, 170 °C, 24 h, c)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3, 200 °C, 24 h, d)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -4, 200 °C, 12 h, e)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5, 200 °C, 6 h

Habár a két reakcióparaméter változtatása a fázisok kialakulásában nem játszik jelentős szerepet, a morfológia esetén ez már nem mondható el. A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fázis megjelenése változik a különböző hőmérsékleteknek és időeknek köszönhetően. Érdekes kiemelni, hogy bár a morfológia minden mintánál más, a lemezes formák mégis minden esetben megjelennek. A 150 és 170 °C-os minta esetén a rendkívül vékony, 10-20 nm vastagságú lemezek mellett egyéb, főként vékonyabb-vastagabb szálak alakultak ki (30. ábra,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -1-2). Ezzel szemben a 200 °C-on előállított, legkristályosabb minta esetén homogén, egységes morfológiát látunk, amelyet kizárólag 10-20 nm vastag, 200-400 nm széles nanolemezek alkotnak (30. ábra,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3).



30. ábra: A különböző hőmérsékleten előállított  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  minták SEM felvételei.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -1: 150 °C, 24 h,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -2: 170 °C, 24 h,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3: 200 °C, 24 h,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -4: 200 °C, 12 h,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5: 200 °C, 6 h

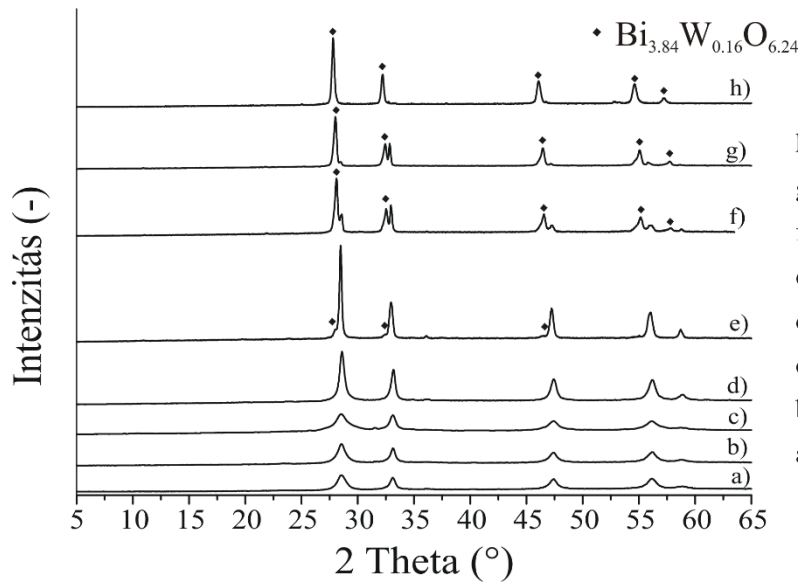
Az elvégzett kísérletek alapján megállapítottam, hogy a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  és  $\text{HNO}_3$  hidrotermális reakciójában alkalmazott reakcióhőmérséklet és időtartam, vagyis 150-200 °C és 6-24 h, nem változtat a képződő kristályos fázisok minőségén, amely minden esetben  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  lett, ezek a paraméterek csak a morfológiára vannak hatással. Egységes, nanolemezes morfológia egyedül a 200 °C-os, 24 h-s kísérlet során alakult ki, a többi esetben nem volt homogén a kristályos megjelenés. Mivel a legegységesebb morfológia és a legkristályosabb minta 200 °C-on, 24 h-s reakcióidővel jött létre, ezért ezeket a paramétereket (200 °C, 24 h) alkalmaztam a pH vizsgálatánál végzett reakcióknál is.

### 5.2.2. A pH szerepe

A prekursor-oldat pH értékének változtatása mind a kristályos fázisok, mind a morfológia alakulásában jelentős szerepet játszik. Kutatómunkám során elsőként vizsgáltam a pH szerepét 0,3-tól 13,5-ig, beleértve az erősen savas ( $\text{pH} < 1$ ) és erősen lúgos ( $\text{pH} > 13$ ) pH értékekre is, amelyet eddig még nem vizsgáltak.

Az előző alfejezetben (5.2.1 *A reakcióhőmérséklet és idő szerepe*) bemutatott  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3 minta esetén, amelynek előállítási paramétereit (200 °C, 24 h) alkalmaztam ezeknél a kísérleteknél is, a pH 0,3 volt.

A pH értékét 0,3-ról növelve, a 0,6-5,5-ös pH közötti tartományban minden mintát tiszta o- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fázisként azonosítottam, azonban 7,5-es pH-n megjelent egy másik fázis is, a (ICDD 43-0447). A további, magasabb pH-n előállított minták diffraktogramjai alapján látható, hogy ez utóbbi fázishoz tartozó reflexiók a pH növelésével egyre erősödnek és intenzívebbé válnak, míg végül 13,5-ös pH-nál teljesen eltűnik a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fázis és a mintát kizárólag  $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$  alkotja. A pH hatással van ezen kívül a fázisok kristályosságára is, amelynek a pH növekedése egyértelműen kedvez (31. ábra).



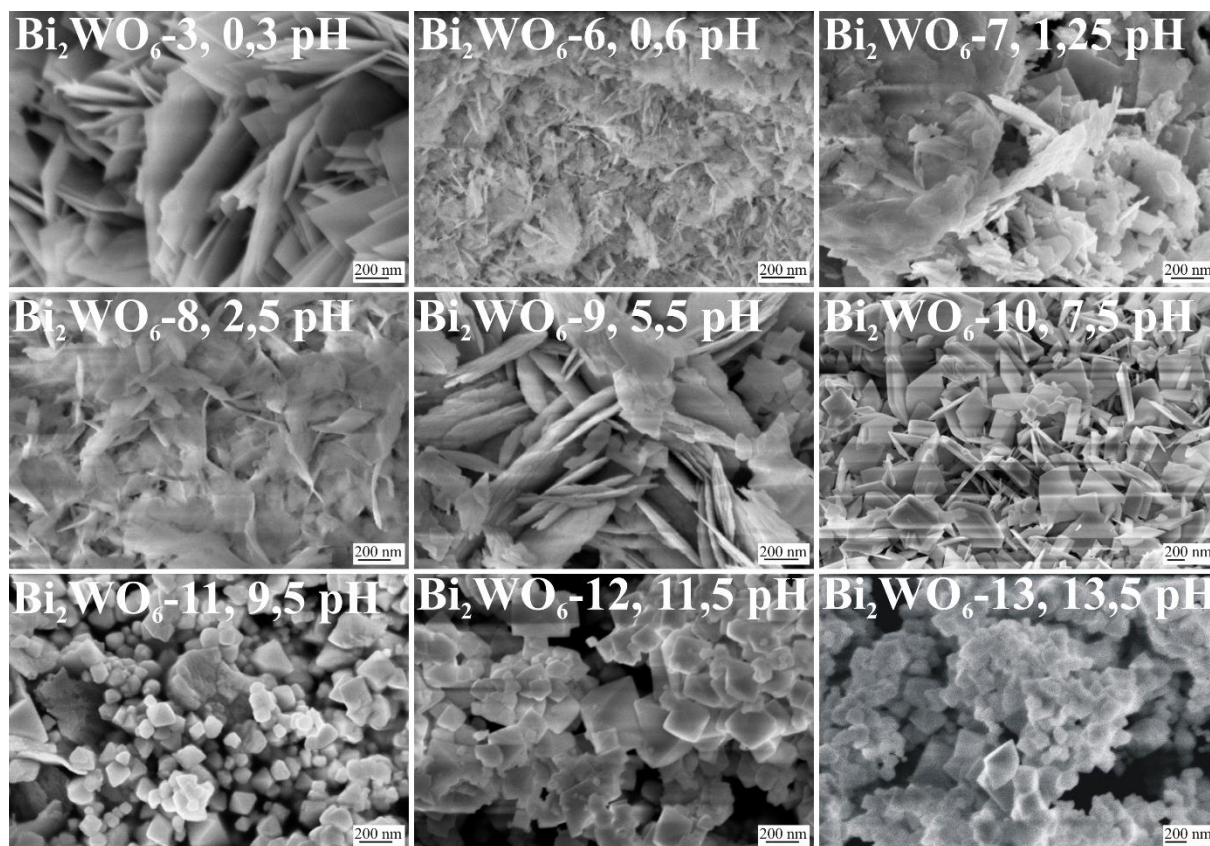
31. ábra: A különböző prekursor-oldat pH-val előállított  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  minták XRD diffraktogramjai (200 °C, 24 h): a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -6, pH 0,6, b)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7, pH 1,25, c)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -8, pH 2,5, d)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9, pH 5,5, e)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -10, pH 7,5, f)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -11, pH 9,5, g)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -12, pH 11,5, h)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -13, pH 13,5

A kristályos fázisokban létrejövő változások a morfológiában is megmutatkoznak (32. ábra). A 0,3-as pH-n előállított homogén, nanolemezes  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fázishoz képest ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3, 5.2.1 A reakcióhőmérséklet és idő szerepe) 0,6-os pH-n 100-200 nm hosszú szálak, továbbá, lapos, szabálytalan formák figyelhetők meg. A következő három minta esetén, amelyek 1,25 és 2,5-es és 5,5-ös pH-n készültek, vékony, lemezszerű, szabálytalan alakú kristályok alakultak ki. Átlagos vastagságuk 10-20 nm, de szélességük, hosszúságuk változatos (32. ábra,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -6-9).

Lúgos tartományban a fázisok átalakulásával párhuzamosan a morfológia is fokozatosan változik, jellegzetes lemezekből kocka- és oktaéderszerű formákká alakul át. A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -10 mintánál (pH 7,5), ahol a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fázis mellett már a  $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$  fázis is kismértékben jelen van, 10-50 nm és 100-300 nm vastagga nőttek a lemezek. Ezekből a pH növelésével kockák és oktaéderek alakultak ki, amelyek mérete 9,5-ös pH-n csak 100-200 nm, magasabb értékeken azonban már 200-300 nm ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -10-13, 32. ábra).

A pH ilyen mértékű hatása a kialakuló fázisok jellemzőire azzal magyarázható, hogy savas közegben, nagy mennyiségű  $\text{H}^+$ -ion jelenlétében visszaszorul a  $\text{Bi}^{3+}$ -ionok hidrolízise. Ennek következményeként megnő a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  kristálygócok képződésének sebessége a göcök növekedési sebességéhez képest, lehetővé téve így sok nanoméretű  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  kialakulását, amelynek lemezes megjelenése a korábban bemutatott (3.3.1 Bizmut-volfrámát jellemzése) szerkezetre vezethető vissza. Lúgos pH tartományban azonban, a kedvező hidrolízis feltételek

és a szintén oldható  $\text{WO}_4^{2-}$  ionokkal való reakció miatt új fázis, és új, főként oktaéderez morfológia keletkezik <sup>114,118,121,124,134,206,207</sup>.



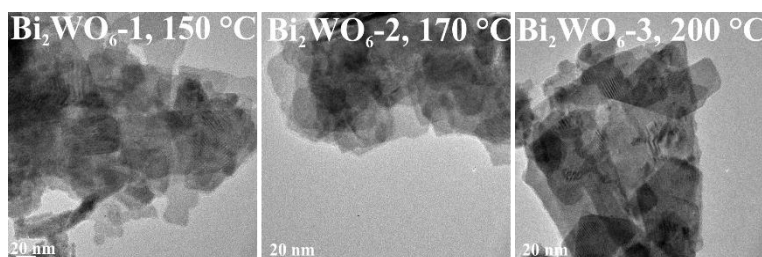
32. ábra: A különböző prekursor-oldat pH-val előállított  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  minták SEM felvételei (200 °C, 24 h).  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -6: pH 0,6,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7: pH 1,25,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -8: pH 2,5,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9: pH 5,5,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -10: pH 7,5,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -11: pH 9,5,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -12: pH 11,5,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -13: pH 13,5

Az eredmények alapján kimutattam, hogy a pH egyértelmű hatással bír a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  és  $\text{HNO}_3$  hidrotermális reakciójában keletkezett termékek kristályos fázisaira és morfológiájára. Savas tartományban minden esetben tiszta  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  keletkezik, még az eddig nem vizsgált erősen savas, 0,3-as és 0,6-os pH-n is. Lúgos tartományban a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ugyanakkor fokozatosan átalakul egy másik fázissá, ami a  $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ , amely az elsőként vizsgált tartományban, pH 13 felett egyedüli alkotója a mintának. A fázisok átalakulásával változik a morfológia is, amelynek során a savas közegben keletkezett  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  lemezeket felváltja a kocka- és oktaéderszerű  $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ .

### 5.2.3. Az előállított Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> további vizsgálata

A különböző hőmérsékleten előállított mintákat további módszerekkel vizsgáltam.

A különböző hőmérsékleten előállított Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> fázisok morfológiájának részletesebb tanulmányozására TEM felvételek is készültek (33. ábra). A képeken láthatóak, hogy a lemezek kristályosak és erősen összetapadtak.



33. ábra: A Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> és Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hidrotermális reakciójában különböző hőmérsékleten előállított (pH 0,3, 24 h) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> minták TEM felvételei

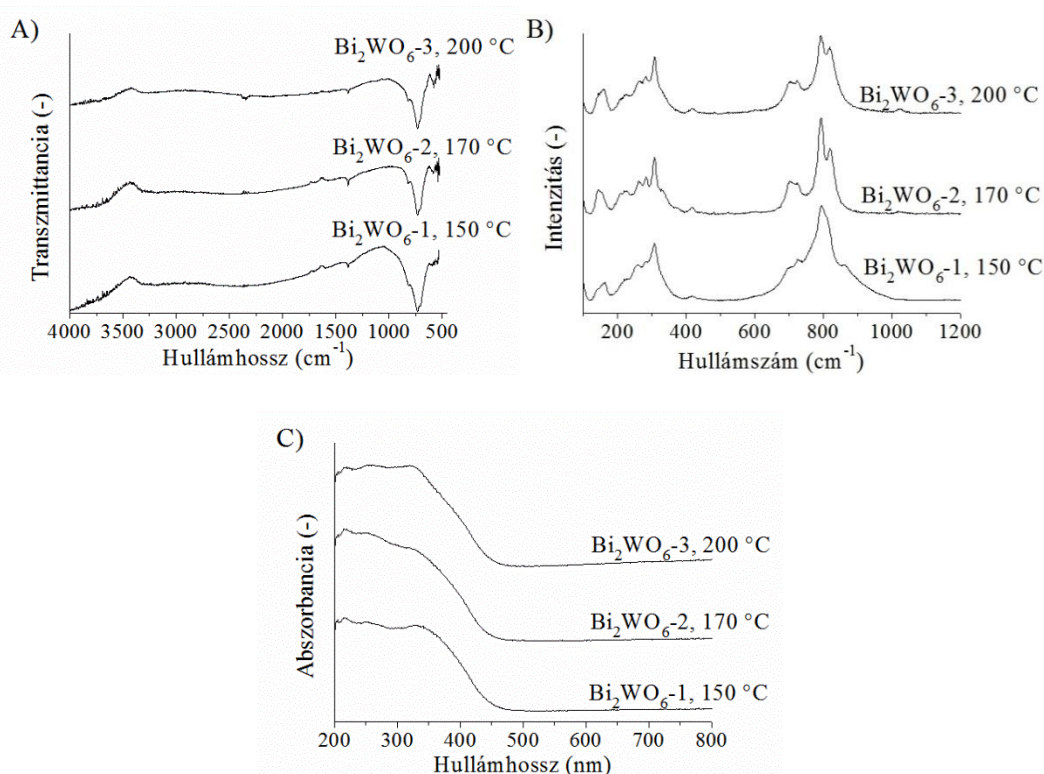
A minták fajlagos felületének nagyságát összevetve felfedezhető, hogy a reakcióhőmérséklet növelésével csökken a fajlagos felület. A legnagyobb, 35,8 m<sup>2</sup>/g-os érték ugyanis, a 150 °C-on előállított mintához tartozik, míg 170 és 200 °C-on kisebb, 26, illetve 21,9 m<sup>2</sup>/g-os a felület nagysága (7. táblázat). A csökkenés oka, hogy a magasabb hőmérséklet kedvez a nagyobb kristallitok létrejöttének, azáltal, hogy biztosítja az elegendő energiát a kristálynövekedéshez, ugyanakkor lecsökkenti a fajlagos felületet<sup>83,102,123,208,209</sup>. A jelenséget alátámasztja a kristallitok számított mérete, amely 16, 19,7 és 35 nm lett 150, 170 és 200 °C-on (7. táblázat6. táblázat).

7. táblázat: A Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> és Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hidrotermális reakciójában különböző hőmérsékleten előállított (pH 0,3, 24 h) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> minták fajlagos felület (S<sub>BET</sub>), kristallitméret és EDX eredményei

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Kristallit- méret (nm)	EDX (atom%)		
			Bi (átlag)	W (átlag)	O (átlag)
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> -1, 150 °C	35,8	16,0	25,3	14,9	59,8
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> -2, 170 °C	26,0	19,7	26,8	13,2	60,0
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> -3, 200 °C	21,9	35,0	28,3	17,1	60,3

A fázisok elemösszetételét EDX módszerrel vizsgáltam, amelynek alapján csak a fő elemek (Bi, W és O) vannak jelen a mintában, bizonyítva a fázisok tisztaságát. A detektált mennyiségek közül a Bi:W arány közel esik a sztöchiometriai 2:1-es arányhoz, de mivel a módszer relatív hibája ±5-10 %, amely alacsonyabb rendszámú elemek esetén még nagyobb lehet, a mért arányok nem pontosak (7. táblázat).

A mintákról felvett FT-IR spektrumok 1000-500  $\text{cm}^{-1}$  tartományában megjelenő karakterisztikus csúcsok közül a 820  $\text{cm}^{-1}$ -nél lévő a Bi-O, a 750  $\text{cm}^{-1}$  alattiak pedig a W-O és W-O-W vegyérték rezgésekhez tartoznak (34. ábra, A)<sup>106,110,136,210,211</sup>. Hasonlóan, a Raman spektrumokon is jól láthatóak a jellegzetes elnyelési sávok, például a duplacsúcs 800  $\text{cm}^{-1}$ -nél, amely az O-W-O terminális  $A_g$  rezgésekre utal. A 710  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő a volframát-láncre, míg a 430  $\text{cm}^{-1}$ -nél lévő gyenge sáv a  $\text{WO}_6$  oktaéderekre jellemző rezgés. A 310  $\text{cm}^{-1}$  körüli, intenzív csúcs a  $\text{Bi}^{3+}$  és  $\text{WO}_6^{6-}$  szimultán elmozdulásából, a 300  $\text{cm}^{-1}$  körüli pedig a  $\text{WO}_2$  láncégi csoportból ered (34. ábra, B)<sup>98,108,136,212,213</sup>.



34. ábra: A  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  és  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  hidrotermális reakciójában különböző hőmérsékleten előállított (pH 0,3, 24 h)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  minták FT-IR (A), Raman (B) és UV-Vis (C) spektrumai

A diffúz reflektancia UV-Vis spektrumokon jól látható a jellegzetes abszorpciós él 480-490 nm-nél, jelezve, hogy a minták e tartomány alatt képesek fényelnyelésre, megfelelően a minták halvány sárga színének (34. ábra, C).

A számolt tiltott sávszélességek, amelyek 2,66 és 2,68 eV voltak a 150 és 170  $^{\circ}\text{C}$ -os minta esetén, míg valamivel kisebb, 2,59 eV volt a 200  $^{\circ}\text{C}$ -on készült mintánál, megfelelnek a szakirodalomban publikált értékeknek (2,59-2,81 eV)<sup>94,106,214-216</sup>. A számolt tiltott sávszélesség értékek enyhe hőmérséklet-függést mutatnak, mivel a legmagasabb hőmérsékleten készült, legkristályosabb minta esetén kaptam a legkisebb értéket. A 150 és 170  $^{\circ}\text{C}$ -on készült mintáké

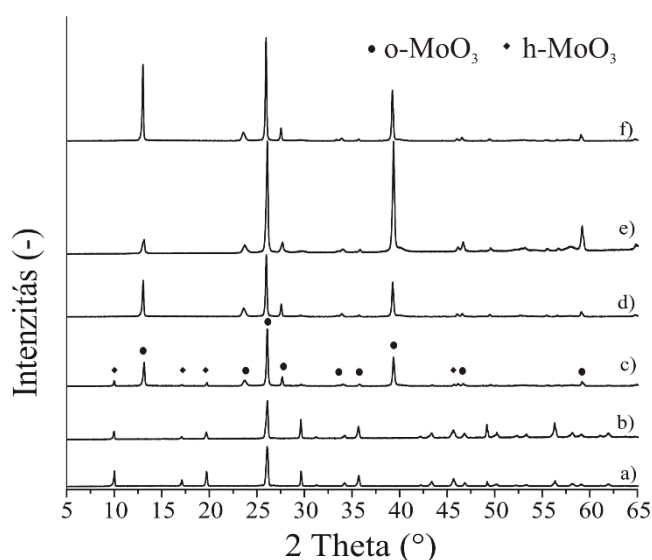
közel azonos lett, utalva az alacsonyabb rendű kristályosságra és atomi rendezettségre, amely befolyásolja ezt az értéket.

### 5.3. Molibdén-oxidok hidrotermális előállításának körülményeinek vizsgálata

#### 5.3.1. A reakcióhőmérséklet és idő szerepe

A  $\text{MoO}_3$ -ok hidrotermális előállítását leggyakrabban AHM és  $\text{HNO}_3$  felhasználásával valósítják meg, azonban a termékekre jellemző fázisok és morfológia kialakulását nagyban befolyásolják az alkalmazott reakcióparaméterek. A  $\text{MoO}_3$  polimorfjai közül eddig még csak az  $\alpha$ - és a h- $\text{MoO}_3$ -ot állították elő, a metastabil  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ -ot még nem. Mivel a  $\text{MoO}_3$  előállítását célzó kísérletekben a legmagasabb hőmérséklet jellemzően 200-210 °C, a hőmérséklet vizsgálatakor 90 és 210 °C mellett 240 °C-ot is választottam. Ilyen magas hőmérsékleten elsőként tanulmányoztam kétféle reakcióidő, 3 és 6 h, továbbá kétféle adalékanyag, a CTAB és a  $\text{CrCl}_3$  hatását.

A 90 °C-on előállított minta 3 és 6 h elteltével is tiszta h- $\text{MoO}_3$  lett (ICDD 065-0033), míg a 210 °C-on, 3 h alatt keletkezett termék h- és  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  (ICDD 01-074-7909) keverékéből állt. Ugyanezen a hőmérsékleten a hosszabb, 6 h-s reakcióidő azonban már tiszta  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -at eredményezett, csakúgy, mint a 240 °C-os kísérletek (35. ábra). Minden minta kristályos, amelyet a fázisok éles, intenzív csúcsai bizonyítanak.

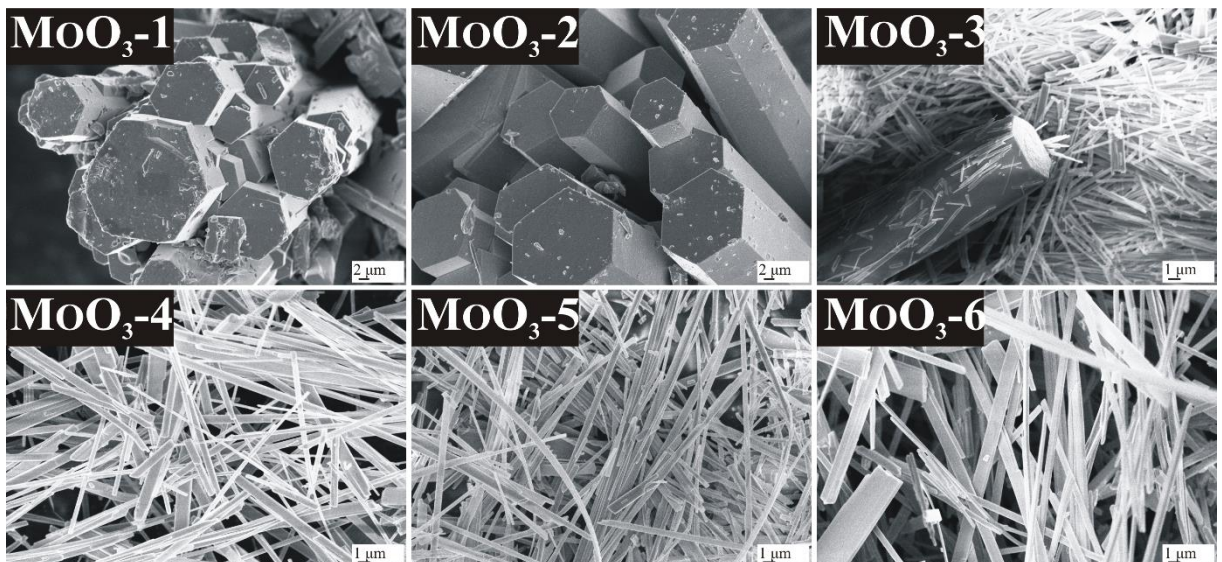


35. ábra: A különböző hőmérsékleten és reakcióidővel előállított  $\text{MoO}_3$  minták XRD diffraktogramjai: a)  $\text{MoO}_3$ -1, 90 °C, 3 h, b)  $\text{MoO}_3$ -2, 90 °C, 6 h, c)  $\text{MoO}_3$ -3, 210 °C, 3 h, d)  $\text{MoO}_3$ -4, 210 °C, 6 h, e)  $\text{MoO}_3$ -5, 240 °C, 3 h, f)  $\text{MoO}_3$ -6, 240 °C, 6 h

A 90 °C-on előállított h-MoO<sub>3</sub>-ok jól kivehető, hexagonális formában kristályosodtak. A hasábok átmérője a 3 h-s reakciónál 7-12 μm, 6 h-nál 8-18 μm, hosszuk mindkét esetben 10-50 μm (36. ábra, MoO<sub>3</sub>-1-2). Különbség, hogy a MoO<sub>3</sub>-1 mintánál a hasábok szélei sok esetben nem rendelkeznek határozott élekkel, illetve felületükön sok apró szemcse található, míg a MoO<sub>3</sub>-2 minta hasábjai sokkal simább felületűek és jól definiáltak, köszönhetően a hosszabb reakcióidőnek.

Az h- és α-MoO<sub>3</sub>-t is tartalmazó, 210 °C-os, 3 h-s (MoO<sub>3</sub>-3) mintában a kétféle fázis jelenléte a morfológiában is megfigyelhető. A hexagonális, robosztus hasábok mellett 200-500 nm vastag szálak alakultak ki, változatos hosszúsággal, utalva az α-MoO<sub>3</sub> fázisra. Vannak egészen rövid, 1-2 μm-esek, illetve egészen hosszúak, 30-50 μm-esek körüliek is (36. ábra, MoO<sub>3</sub>-3).

Mind a 210 °C-os, 6 h-s, mind a 240 °C-os 3, és 6 h-s reakció esetén α-MoO<sub>3</sub> keletkezett, a morfológiát minden esetben az előző mintában megfigyelt, ortorombos fázisra utaló szálak alkották. A szálak 250-800 nm vastagok, 210 °C-6 h és 240 °C-3 h paraméterek esetén, de vastagabbak, 500-1000 nm-esek a 240 °C-6 h-s reakciónál, mely utóbbi esetben néhol 1,5-3 μm vastag és laposabb szalagszerű formák is feltűnnek. A szálak hossza minden esetben több μm, általában 10-50 μm (36. ábra, MoO<sub>3</sub>-4-6).



36. ábra: A különböző hőmérsékleten és reakcióidővel előállított MoO<sub>3</sub> minták SEM felvételei. MoO<sub>3</sub>-1: 90 °C, 3 h, MoO<sub>3</sub>-2: 90 °C, 6 h, MoO<sub>3</sub>-3: 210 °C, 3 h, MoO<sub>3</sub>-4: 210 °C, 6 h, MoO<sub>3</sub>-5: 240 °C, 3 h, MoO<sub>3</sub>-6: 240 °C, 6 h

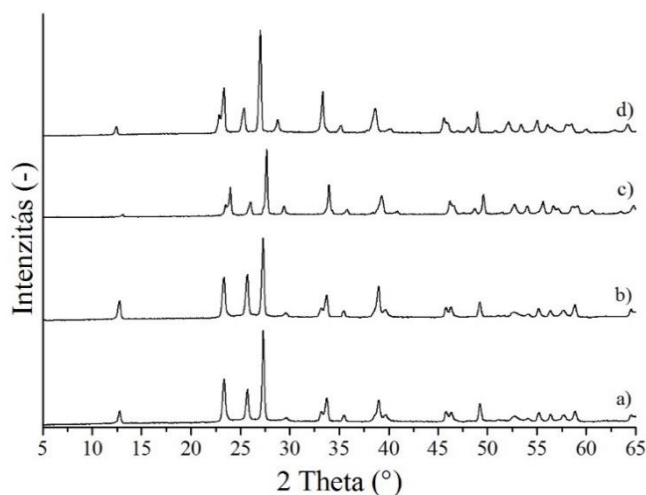
A bemutatott eredmények alapján megállapítottam, hogy az AHM és HNO<sub>3</sub> hidrotermális reakciójában a reakcióhőmérséklet és idő megfelelő megválasztásával könnyen befolyásolható a kialakuló kristályos szerkezet és morfológia. Az alacsonyabb hőmérséklet, 90 °C, tiszta

hexagonális, míg a magasabb, 240 °C, tiszta  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  fázist eredményez, jellegzetes hexagonális hasábok, illetve szálak formájában. A  $\text{MoO}_3$  hexagonálisból ortorombos fázisba való átalakulása a 210 °C-os szintézisnél látható, ahol mindkét módosulat jelen van (3 h-nál) mind a kétféle morfológiával. Azonban nemcsak a hőmérséklet, hanem a reakció időtartama is hatással van a fázisátalakulásra, hiszen a teljes végbemenetelhez megfelelő hosszú időre volt szükség, amely a 6 h-s reakciónál meg is történik, és tiszta  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  keletkezik.

### 5.3.2. Az adalékanyagok szerepe

Az adalékanyagok szerepének vizsgálatához kétféle vegyületet választottam, CTAB-ot és  $\text{CrCl}_3$ -ot. A kísérleteket 240 °C-on végeztem el, 3, illetve 6 h reakcióidővel.

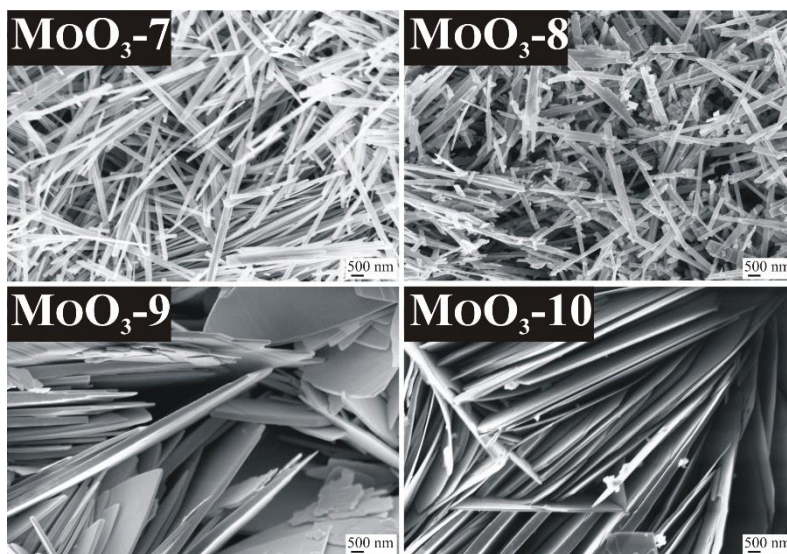
A CTAB-bal végzett reakciók termékeit mindkét esetben tiszta, kristályos  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  -ként azonosítottam. Az előző fejezetben (5.3.1 *A reakcióhőmérséklet és idő szerepe*) bemutatott,  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  fázisra jellemző szálak morfológia alakult ki itt is. A szálak átmérője jellemzően 200-500 nm, hossza 10-30  $\mu\text{m}$ , de a 6 h-s reakciónál kismértékben töredezték (37. ábra,  $\text{MoO}_3$ -7-8).



37. ábra: A különböző hőmérsékleten, reakcióidővel és adalékanyaggal előállított  $\text{MoO}_3$  minták XRD diffraktogramjai: a)  $\text{MoO}_3$ -7, 240 °C, 3 h, CTAB, b)  $\text{MoO}_3$ -8, 240 °C, 6 h, CTAB, c)  $\text{MoO}_3$ -9, 240 °C, 3 h,  $\text{CrCl}_3$ , d)  $\text{MoO}_3$ -10, 240 °C, 6 h,  $\text{CrCl}_3$

A  $\text{CrCl}_3$  hozzáadásával végzett kísérletek, eddig egyedülálló módon, metastabil,  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  fázist (ICDD 01-085-2405) adtak eredményül, mind 3, mind 6 h elteltével, amelyre eddig még nem volt példa a szakirodalomban (37. ábra,  $\text{MoO}_3$ -9-10). Az eddigiektől teljesen eltérő módon, nem hosszanti formák (hasábok, szálak, szalagok) alkották a morfológiát, hanem 2D-s

alakzatok, lemezek. A lemezek átlagos vastagsága 100-250 nm a 3 h-s, és 100-500 nm-es a 6 h-s kísérletnél, hosszuk mindkét esetben 10-20  $\mu\text{m}$ . Egyémáshoz közel, szinte párhuzamosan rendeződtek (38. ábra,  $\text{MoO}_3$ -9-10).



38. ábra: A különböző hőmérsékleten, reakcióidővel és adalékanyaggal előállított  $\text{MoO}_3$  minták SEM felvételei.  $\text{MoO}_3$ -7: 240 °C, 3 h, CTAB,  $\text{MoO}_3$ -8: 240 °C, 6 h, CTAB,  $\text{MoO}_3$ -9: 240 °C, 3 h,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ -10: 240 °C, 6 h,  $\text{CrCl}_3$

Az adalékanyagok szerepét vizsgálva megállapítottam, hogy a CTAB nem befolyásolja a keletkező fázisokat, hiszen az előző fejezetben bemutatott (5.3.1. *A reakcióhőmérséklet és idő szerepe*), adalék nélküli reakciókhoz hasonlóan  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  keletkezéséhez vezet, szálak morfológiával. A CTAB hatására azonban a szálak átmérője jelentősen lecsökken, a korábbi 250-800, illetve 500-1000 nm-ről 100-250 és 100-500 nm-re, a 3 és 6 h-s kísérleteknél. A  $\text{CrCl}_3$  használata ezzel szemben egy teljesen más fázis, a metastabil  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  kialakulásához vezet, amelyet eddig még hidrotermálisan nem állítottak elő. Nyilvánvalóvá vált a kristálynövekedést irányító szerepe is azáltal, hogy nanolemezes morfológiát eredményez. Valószínűleg egyes kristálysíkokhoz jobban hozzátapad, mint a CTAB, gátolva ezzel az adott irányú növekedést, kedvező feltételeket teremtve a 2D-s szerkezet kialakulásához.

### 5.3.3. Az előállított $\text{MoO}_3$ további vizsgálata

A hidrotermálisan előállított, három különböző fázisú  $\text{MoO}_3$ -ot ( $\text{MoO}_3$ -1, hexagonális;  $\text{MoO}_3$ -8, ortorombos és  $\text{MoO}_3$ -10, monoklin) további módszerekkel vizsgáltam.

A fajlagos felület mérések rávilágítottak arra, hogy jelentős eltérés van fázisok között, amely a teljesen más morfológiával magyarázható (8. táblázat). A legkisebb, 0,21  $\text{m}^2/\text{g}$ -os fajlagos felület a hexagonális  $\text{MoO}_3$ -hoz tartozik, amely esetén a legrobosztusabb, 7-12  $\mu\text{m}$

átmérőjű és 10-50  $\mu\text{m}$  hosszú hexagonális hasábok jöttek létre. Az ortorombos fázist 200-500 nm átmérőjű és 10-30  $\mu\text{m}$  hosszú szálak alkotják, felülete ennek a legnagyobb, 9,7  $\text{m}^2/\text{g}$ . A monoklin  $\text{MoO}_3$  100-500 nm vastagságú nanolemezes formában kristályosodott, felülete 2,9  $\text{m}^2/\text{g}$ .

8. táblázat: Az előállított különböző  $\text{MoO}_3$  fázisok fajlagos felület méret ( $S_{\text{BET}}$ ) és EDX eredményei.  $\text{MoO}_3$ -1: 90 °C, 3 h, hexagonális fázis,  $\text{MoO}_3$ -8: 240 °C, 6 h, CTAB, ortorombos fázis,  $\text{MoO}_3$ -11: 240 °C, 6 h,  $\text{CrCl}_3$ , monoklin fázis

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	EDX (atom%)	
		Mo (átlag)	O (átlag)
$\text{MoO}_3$ -1, hexagonális	0,21	24,3	75,7
$\text{MoO}_3$ -8, ortorombos	9,7	24,8	75,2
$\text{MoO}_3$ -10, monoklin	2,9	25,7	74,3

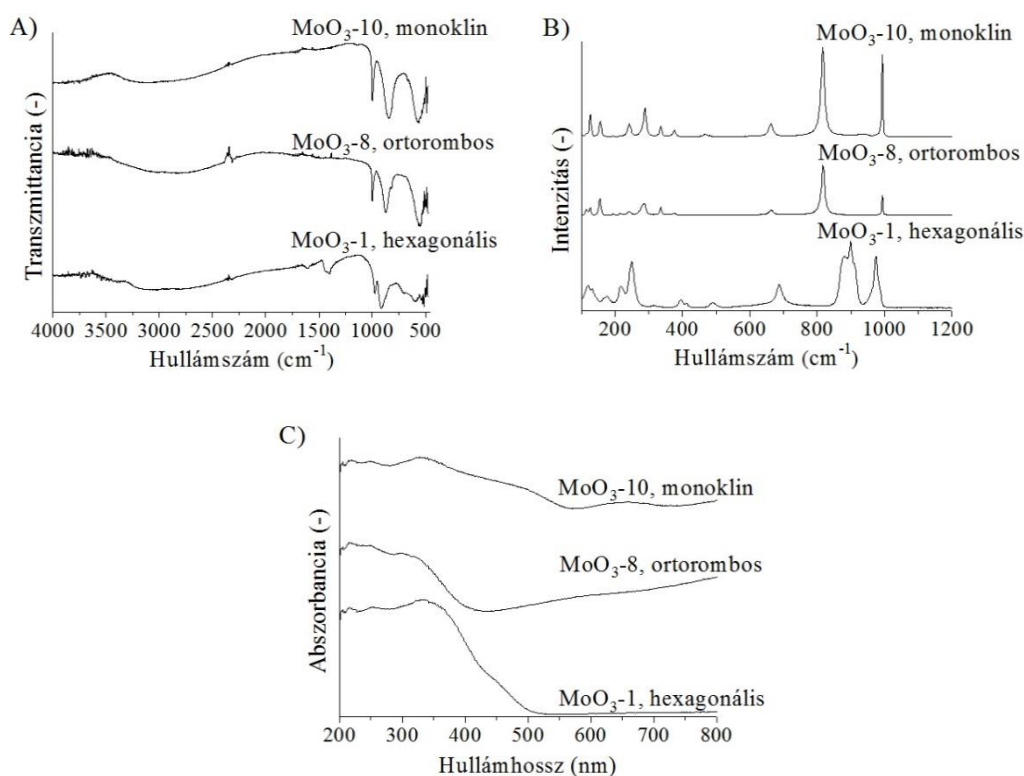
A fázisok elemösszetételét vizsgálva kimutattam, hogy a mintát alkotó fő elemek (Mo, O) aránya közelít a sztöchiometrikus  $\text{Mo}:\text{O}=1:3$  arányhoz, továbbá egyéb, szennyeződésre utaló elem nincs a mintákban (8. táblázat).

A minták FT-IR spektrumai alapján egyértelműen következtethetünk a fázisokra, amelyek jellemző fém-oxigén (Mo-O) rezgései az 1000  $\text{cm}^{-1}$  alatti tartományban jelennek meg (39. ábra, A). Mivel az ortorombos és a monoklin kristályszerkezet nagyon hasonló, spektrumuk is alig tér el, ellentétben a hexagonális fázissal, ahol jól látható a különbség. Általánosságban elmondható, hogy az 1000 és 900  $\text{cm}^{-1}$  körül megjelenő intenzív csúcsok a  $\text{Mo}=\text{O}$ , míg az 550-600  $\text{cm}^{-1}$  körüli a Mo-O vegyértékrezgésre tartozik. Az  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  esetén megfigyelhető még egy kis intenzitású csúcs, 830  $\text{cm}^{-1}$ -nél, amely a monoklin fázisnál nincs, ez a csúcs a Mo-O-Mo deformációs rezgésnek tulajdonítható. Ezekről eltérő módon, a h- $\text{MoO}_3$  fázis spektrumában 700-750  $\text{cm}^{-1}$ -nél egy szintén Mo-O rezgésből származó plusz sáv is látható, amely a két másik fázisnál nem jelentkezik. Ezenkívül, 1400 és 3200  $\text{cm}^{-1}$  körül az  $\text{NH}_4^+$  csoportra utaló, N-H, míg 1600 és 3400  $\text{cm}^{-1}$ -nél vízmolekulák O-H rezgései jelennek meg, amelyek az ortorombos és monoklin  $\text{MoO}_3$  minták esetén nem észlelhetőek. Ez a jelenség annak tulajdonítható, hogy a hexagonális csatornák képesek kis méretű ionok pl.  $\text{NH}_4^+$  vagy molekulák pl.  $\text{H}_2\text{O}$  tárolására, hasonlóan a h- $\text{WO}_3$ -hoz<sup>141,145,154,170,188</sup>.

Az FT-IR spektrumok mellett a Raman felvételek is jellemzőek a  $\text{MoO}_3$  polimorfjaira (39. ábra, B). Az  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  jellegzetes sávjai 1000, 880 és 600  $\text{cm}^{-1}$ -nél a  $\text{Mo}=\text{O}$ , és a különböző helyzetű O-Mo vegyértékrezgéseikhez tartoznak. A 400-170  $\text{cm}^{-1}$  között megjelenő csúcsok a  $\text{Mo}=\text{O}$ , Mo-O deformációs rezgésekre utalnak, míg a 170  $\text{cm}^{-1}$  alattiak a rácsrezgésekből

származtathatók. A monoklin fázis hasonló Raman spektrummal rendelkezik, ugyanakkor  $500\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenik egy  $(\text{Mo})_3\text{-O}$  vegyértékrezgéseikhez tartozó sáv, ami az ortorombos  $\text{MoO}_3$ -nál nem volt, illetve a deformációs rezgések tartományában van némi eltérés. A h- $\text{MoO}_3$  esetén az  $1000\text{ cm}^{-1}$ -nél és a  $910\text{-}900\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő tripla csúcs a  $\text{Mo}=\text{O}$  vegyértékrezgésekre jellemző, míg a  $700$ ,  $500$ ,  $390$  és  $320\text{ cm}^{-1}$  körüli sávok az  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$  rezgésekre. A  $300\text{ cm}^{-1}$  alatt található csúcsok pedig a fázist alkotó láncokra jellemző rezgésekre vezethető vissza<sup>4,161,169,217</sup>.

A fázisok abszorpciós tulajdonságait diffúz reflektancia UV-Vis módszerrel vizsgáltam. A spektrumok mindegyikén megfigyelhető egy abszorpciós él, amely az ortorombos  $\text{MoO}_3$  esetén a legélesebb (39. ábra, C). A hexagonális fázis halvány sárga színéből adódóan csak  $500\text{ nm}$  alatt nyel el a látható tartományban. Az ortorombos fázis kék színének köszönhetően  $550\text{-}650\text{ nm}$  közötti elnyúló sávban, míg a zöld  $\beta\text{-MoO}_3$   $600\text{-}700\text{ nm}$  között nyel el az UV tartományon kívül. A spektrumok alapján tiltott sáv szélességet számoltam, amely a h- $\text{MoO}_3$  esetén  $3,07\text{ eV}$ , az  $\alpha\text{-MoO}_3$  -nál  $3,33\text{ eV}$  és a  $\beta\text{-MoO}_3$ -nál  $3,02\text{ eV}$ -nak adódott.



39. ábra: Az előállított különböző  $\text{MoO}_3$  fázisok FT-IR (A), Raman (B) és UV-Vis (C) spektrumai.  $\text{MoO}_3\text{-1}$ :  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\text{ h}$ , hexagonális fázis,  $\text{MoO}_3\text{-8}$ :  $240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6\text{ h}$ , CTAB, ortorombos fázis,  $\text{MoO}_3\text{-10}$ :  $240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6\text{ h}$ ,  $\text{CrCl}_3$ , monoklin fázis

## 6. Összefoglalás

PhD kutatómunkám során a  $\text{WO}_3$ -ok,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  és  $\text{MoO}_3$ -ok hidrotermális előállításának olyan paramétereit vizsgáltam, amelyeket eddig még nem tanulmányoztak vagy kevés adat áll róluk rendelkezésre a szakirodalomban. Kísérleteim során a termékek kristályos fázisaiban és morfológiájában bekövetkezett változásokra fókuszáltam, hogy eredményeimmel hozzájáruljak azokhoz az ismeretekhez, amelyek az említett anyagok adott fázissal és/ vagy morfológiával történő hidrotermális szintézisével kapcsolatosak.

A  $\text{WO}_3$ -ok hidrotermális előállítása esetén először változtattam a reakcióban felhasznált adalékanyagokat, a különböző kationú, illetve anionú vegyületeket külön vizsgálva. A választott adalékok  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  és  $\text{FeCl}_3$ , valamint  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  és  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  voltak, amelyek közül elsőként vizsgáltam a  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , valamint a  $\text{NaClO}_4$  és  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  szerepét. Minden kísérletet 180 és 200 °C-on is elvégeztem a hőmérséklet szerepének felderítése végett. Legelőször a kiindulási anyagok mellett gyakran alkalmazott  $(\text{COOH})_2$  szerepét tanulmányoztam, amelynek eredményeként kimutattam, hogy az 180 és 200 °C-on sem befolyásolja a kialakuló kristályos fázisokat, de javítja a termékek kristályosságát és morfológiáját. Ezek alapján az  $(\text{COOH})_2$ -at minden további  $\text{WO}_3$ -szintézisben alkalmaztam. Ezt követően tanulmányoztam a különböző kationnal rendelkező adalékanyagok hatását, és azt találtam, hogy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  alkalmazásakor nanorudas h- $\text{WO}_3$  keletkezik mindkét hőmérsékleten, míg  $\text{FeSO}_4$  esetén 180 °C-on keverék fázis (h- $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeWO}_4$ ), 200 °C-on pedig tiszta  $\text{FeWO}_4$ . A  $\text{FeWO}_4$  nanolemezes formában kristályosodott, amelyet még ilyen morfológiával nem állítottak elő hidrotermálisan. Az  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  és  $\text{FeCl}_3$  használatakor egyik esetben sem keletkezett tiszta fázisú termék, amelyek morfológiája sem volt egységes. A tiszta h- $\text{WO}_3$  és  $\text{FeWO}_4$  fázisokat további módszerekkel jellemeztem.

A különböző anionnal rendelkező adalékokat vizsgálva megállapítottam, hogy az adalékoknak meghatározó szerep jut a fázisok és morfológia alakulásában. A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nanorudas h- $\text{WO}_3$ -ot eredményez, míg a korábban nem tanulmányozott  $\text{NaClO}_4$  négyszöges o- $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ -hoz vezet 180 és 200 °C-on is. A két adalék együttes alkalmazásakor azonban a termék nanorudas h- $\text{WO}_3$ , mindkét hőmérsékleten, bizonyítva hogy a termék összetételnek és morfológiájának alakulásában a két ion közül a  $\text{SO}_4^{2-}$  dominál. Ez a megállapítás eddig egyedülálló a szakirodalomban. A két adaléknak köszönhetően azonban vastagabb a rudak nőttek, mint a csak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal végzett kísérletnél. A  $\text{PO}_4^{3-}$  alkalmazása, amelyről nem állt

rendelkezésre információ, egyik esetben sem eredményezett szilárd fázisú terméket a vízoldható foszfovolframátok létrejötte miatt.

Ezek után a prekursor-oldat pH-jának hatását vizsgáltam, amelyet a gyakran használt 1-es értékről 0,1-re csökkentettem. Munkám során elsőnek tanulmányoztam és egyértelműsítettem a prekursor-oldat pH szerepét az erősen savas tartományban, adalék nélküli és  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaClO}_4$  adalékot felhasználó reakciókban. Kísérleteim eredményeként kimutattam, hogy adalékanyagok jelenlététől, minőségétől és az  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mennyiségétől függetlenül 0,1-es pH-n minden esetben jól kristályosodott m- $\text{WO}_3$  keletkezett, 180 és 200 °C-on is. Eredményeimmel sikerült egyértelmű választ kapni a pH meghatározó szerepére a m- $\text{WO}_3$  egy lépéses, utólagos kalcinálást nélkülöző hidrotermális előállításában, amelyet ilyen módon először sikerült előállítani. A m- $\text{WO}_3$ -ot ezután különböző anyagvizsgálati módszerekkel tanulmányoztam.

A  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hidrotermális szintézisében tanulmányoztam a reakcióhőmérséklet (150, 170, 200 °C), reakcióidő (6, 12, 24 h) és pH szerepét a termékek összetételének és morfológiájának tekintetében. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy sem a reakcióhőmérséklet, sem az idő nem befolyásolja a keletkező kristályos fázist, amely minden esetben  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  volt, de emelésük javítja azok kristályosságát, és rendezettebb morfológiához vezet. A legkristályosabb, egységes nanolemezes megjelenésű  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  200 °C-on, 24 h-s reakcióidővel jött létre, ezért a pH szerepének vizsgálatokor ugyanilyen paraméterek mellett valósultak meg a kísérletek. A következőkben a prekursor-oldat pH-jának hatását vizsgáltam felderítve a teljes pH tartományt, beleértve az erősen savas (pH 1>) és lúgos (pH 13<) közeget is, amelyre eddig még nem volt példa a szakirodalomban. A cél eléréséhez a kezdeti 0,3-es pH-t 13,5-ig változtattam (pH 0,3/ 0,6/ 1,25/ 2,5/ 5,5/ 7,5/ 9,5/ 11,5/ 13,5), és azt kaptam, hogy savas közegben minden esetben tiszta  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  keletkezik, még az eddig nem vizsgált 1-es pH alatti értékeknél is. Lúgos tartományban ugyanakkor megjelenik egy másik fázis, a  $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$  is, amely 13,5-ös pH-n már egyedüli alkotója a mintának. A fázisok átalakulásával párhuzamosan a morfológia is változik, a savas közegben keletkezett lemezes  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  kocka- és oktaéderszerű  $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$ -vé alakul. A különböző hőmérsékleten készült minták tulajdonságait egyéb módszerekkel vizsgáltam.

Végül, a  $\text{MoO}_3$  hidrotermális előállításának körülményeit vizsgáltam, amelyhez eltérő hőmérsékleteket (90/ 210/ 240 °C) használtam. Elsőként vizsgáltam 240 °C-on az adalék nélküli 3, illetve 6 h-s reakcióidők, illetve a CTAB és  $\text{CrCl}_3$  adalékok hatását. Eredményül azt kaptam, hogy 90 °C-on 3 és 6 h alatt is h- $\text{MoO}_3$  jön létre, hexagonális hasábok formájában,

210 °C-on, 3 h-s reakcióidővel pedig h- és  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> keveréke. A keveréknek megfelelően a morfológiára két forma jellemző a hexagonális hasáb és az ortorombos fázisra utaló nanoszál. 210 °C-os, 6 h-s reakcióval azonban már tiszta  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> keletkezett, egységes szálak megjelenésével, csakúgy, mint 240 °C-on a 3, 6 h-s reakcióknál. Ezt követően az adalékanyagok szerepét tanulmányoztam és kimutattam, hogy a CTAB alkalmazása tiszta  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> -hoz vezet a fázisra jellemző szálak morfológiával. A CrCl<sub>3</sub> adalék hozzáadása azonban metastabil,  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> fázist eredményezett 3, illetve 6 h elteltével is. A  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> hidrotermális szintézise eddig példanélküli a szakirodalomban. A különböző MoO<sub>3</sub> fázisokat további anyagvizsgálati módszerekkel tanulmányoztam.

## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítettek a kutatómunkám során:

- témavezetőmnek, Dr. Pokol György egyetemi tanárnak (BME SZAKT) és konzulensemnek, Dr. Szilágyi Imre Miklós egyetemi docensnek (BME SZAKT) a hasznos szakmai tanácsokért és az elismerő, biztató szavakért;
- Malik Adrienn (MSc), Gubakhanim Shahnazarova (MSc) és Studnicka Levente (MSc) hallgatóknak, akik munkájukkal hozzájárultak a kutatási témámhoz;
- Dr. Lukács István Endre kutatónak (MTA EK MFA), aki a SEM felvételek elkészítésében segített;
- Dr. Hernádi Klára egyetemi tanárnak és Szabó Anna doktoránsnak (SZTE AKKT) a TEM felvételek készítéséért;
- Igricz Tamás kutatónak (BME SZKT), a Raman mérésekért;
- Dr. László Krisztina egyetemi tanárnak (BME FKAT), a fajlagos felület mérési eredményekért,
- kollégáimnak, a BME TACS kutatócsoport tagjainak, a tanácsokért, ötletekért és a mindennapi jókedv fenntartásáért,
- végül pedig a családomnak, elsősorban Ádámnak, kedves férjemnek, aki végig támogatott és biztatott a munka során.
- Emellett köszönöm a következő pályázatok anyagi támogatását:
  - OTKA PD 109129
  - NKFIH K 124212
  - NKFIH TNN\_16 123631
  - VEKOP-2.3.2-16-2017-00013
  - BME FIKP-NAT
  - ÚNKP-17-3-I-BME-192

## **Nyilatkozat**

Alulírott, Nagyné Kovács Teodóra, kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, .....

.....  
Nagyné Kovács Teodóra

## Irodalomjegyzék

- (1) Huang, J.; Xu, X.; Gu, C.; Fu, G.; Wang, W.; Liu, J. Flower-like and Hollow Sphere-like WO<sub>3</sub> Porous Nanostructures: Selective Synthesis and Their Photocatalysis Property. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47* (11), 3224–3232. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.009>.
- (2) Huang, H.; Chen, H.; Xia, Y.; Tao, X.; Gan, Y.; Weng, X.; Zhang, W. Controllable Synthesis and Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Fluffy Microsphere with Hierarchical Architecture. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *370* (1), 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.056>.
- (3) Zeng, W.; Zhang, H.; Li, Y.; Chen, W. Net-like MoO<sub>3</sub> Porous Architectures: Synthesis and Their Sensing Properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25* (1), 338–342. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1591-6>.
- (4) Gao, B.; Fan, H.; Zhang, X. Hydrothermal Synthesis of Single Crystal MoO<sub>3</sub> Nanobelts and Their Electrochemical Properties as Cathode Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73* (3), 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.11.019>.
- (5) Byrappa, K.; Adschiri, T. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53* (2), 117–166. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>.
- (6) Feng, S.; Guanghua, L. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*; Elsevier B.V., 2011; pp 63–95. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53599-3.10004-6>.
- (7) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 3893–3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>.
- (8) Rajamathi, M.; Seshadri, R. Oxide and Chalcogenide Nanoparticles from Hydrothermal/Solvothermal Reactions. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 337–345. <https://doi.org/10.1186/s40623-016-0575-1>.
- (9) Liu, B.; Aydil, E. S. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985–3990. <https://doi.org/10.1021/ja8078972>.
- (10) Yang, H. G.; Liu, G.; Qiao, S. Z.; Sun, C. H.; Jin, Y. G.; Smith, S. C.; Zou, J.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. (Max). Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Dominant {001} Facets. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4078–4083. <https://doi.org/10.1021/ja808790p>.
- (11) Cheng, H.; Ma, J.; Zhao, Z.; Qi, L. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 663–671. <https://doi.org/10.1021/cm00052a010>.
- (12) Yanqing, Z.; Erwei, S.; Zhizhan, C.; Wenjun, L.; Xingfang, H. Influence of Solution Concentration on the Hydrothermal Preparation of Titania Crystallites. *J. Mater. Chem.* **2010**, *11*, 1547–1551. <https://doi.org/10.1039/b009203g>.
- (13) Yin, H.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Sumida, T.; Hasegawa, Y.; Yanagida, S. Novel Synthesis of Phase-Pure Nano-Particulate Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Using TiCl<sub>4</sub> Aqueous Solutions. *J. Mater. Chem.* **2002**, 378–383. <https://doi.org/10.1039/b105637a>.
- (14) Jia, C.; Sun, L.; Luo, F.; Han, X.; Heyderman, L. J.; Yan, Z.; Yan, C.; Zheng, K.; Zhang, Z.; Takano, M.; et al. Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Iron Oxide Magnetic Nanorings. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16968–16977. <https://doi.org/10.1021/ja805152t>.
- (15) Han, X.; Jin, M.; Xie, S.; Kuang, Q.; Jiang, Z.; Jiang, Y.; Xie, Z.; Zheng, L. Synthesis of Tin Dioxide Octahedral Nanoparticles with Exposed High-Energy {221} Facets and Enhanced Gas-Sensing Properties. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 9180–9183. <https://doi.org/10.1002/anie.200903926>.
- (16) Bari, B.; Lee, J.; Jang, T.; Won, P.; Ko, S. H.; Alamgir, K.; Arshadd, M.; Guo, L. J. Simple Hydrothermal Synthesis of Very-Long and Thin Silver Nanowires and Their Application in High Quality Transparent Electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11365–11371. <https://doi.org/10.1039/C6TA03308C>.
- (17) Li, H.; Chai, L.; Wang, X.; Wu, X.; Xi, G.; Liu, Y.; Qian, Y. Hydrothermal Growth and Morphology Modification of B-NiS Three-Dimensional Flowerlike Architectures. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (9), 1918–1922. <https://doi.org/10.1021/cg0703588>.
- (18) Lassner, E.; Schubert, W.-D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, And ...*; 1999.
- (19) Tilley, R. J. D. The Crystal Chemistry of the Higher Tungsten Oxides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*

- 1995, 13 (1–3), 93–109. [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(95\)00004-6](https://doi.org/10.1016/0263-4368(95)00004-6).
- (20) Szilágyi, I. M.; Madarász, J.; Pokol, G.; Király, P.; Tárkányi, G.; Saukko, S.; Mizsei, J.; Tóth, A. L.; Szabó, A.; Varga-Josepovits, K. Stability and Controlled Composition of Hexagonal WO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (12), 4116–4125. <https://doi.org/10.1021/cm800668x>.
- (21) Szilágyi, I. M.; Pfeifer, J.; Balázsi, C.; Tóth, A. L.; Varga-Josepovits, K.; Madarász, J.; Pokol, G. Thermal Stability of Hexagonal Tungsten Trioxide in Air. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 94 (2), 499–505. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8601-y>.
- (22) Li, P.; Li, X.; Zhao, Z.; Wang, M.; Fox, T.; Zhang, Q. Correlations among Structure, Composition and Electrochemical Performances of WO<sub>3</sub> Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, 192, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.199>.
- (23) Firkala, T.; Fórizs, B.; Drotár, E.; Tompos, A.; Tóth, A. L.; Varga-Josepovits, K.; László, K.; Leskelä, M.; Szilágyi, I. M. Influence of the Support Crystal Structure of WO<sub>3</sub>/Au Catalysts in CO Oxidation. *Catal. Letters* **2014**, 144 (5), 831–836. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1217-5>.
- (24) Wilson, R. D.; Barton, D. G.; Baertsch, C. D.; Iglesia, E. Reaction and Deactivation Pathways in Xylene Isomerization on Zirconia Modified by Tungsten Oxide. *J. Catal.* **2000**, 194, 175–187. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2942>.
- (25) Baertsch, C. D.; Komala, K. T.; Chua, Y.-H.; Iglesia, E. Genesis of Brønsted Acid Sites during Dehydration of 2-Butanol on WO<sub>3</sub> Catalysts. *J. Catal.* **2002**, 205, 44–57. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3426>.
- (26) Kabe, T.; Qian, W.; Funato, A.; Okoshi, Y.; Ishihara, A. Hydrodesulfurization and Hydrogenation on Alumina-Supported Tungsten and Nickel-Promoted Tungsten Catalysts. *Phys. Status Solidi A* **1999**, 1, 921–927.
- (27) Rezgui, Y.; Guemini, M. Effect of Acidity and Metal Content on the Activity and Product Selectivity for n-Decane Hydroisomerization and Hydrocracking over Nickel – Tungsten Supported on Silica – Alumina Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 282, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.044>.
- (28) Zeng, W.; Miao, B.; Li, T.; Zhang, H.; Hussain, S.; Li, Y.; Yu, W. Hydrothermal Synthesis, Characterization of h-WO<sub>3</sub> Nanowires and Gas Sensing of Thin Film Sensor Based on This Powder. *Thin Solid Films* **2015**, 584, 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.037>.
- (29) Nguyen, T.; Park, S.; Beom, J.; Kyu, T.; Hun, G.; Choo, J.; Shin, Y. Polycrystalline Tungsten Oxide Nanofibers for Gas-Sensing Applications. *Sensors Actuators B. Chem.* **2011**, 160 (1), 549–554. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.028>.
- (30) Szilágyi, I. M.; Saukko, S.; Mizsei, J.; Tóth, A. L.; Madarász, J.; Pokol, G. Gas Sensing Selectivity of Hexagonal and Monoclinic WO<sub>3</sub> to H<sub>2</sub>S. *Solid State Sci.* **2010**, 12 (11), 1857–1860. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.019>.
- (31) Szilágyi, I. M.; Saukko, S.; Mizsei, J.; Király, P.; Tóth, A. L.; Szabó, A.; Varga-Josepovits, K.; Madarász, J.; Pokol, G. Controlling the Composition of Nanosize Hexagonal WO<sub>3</sub> for Gas Sensing. *Mater. Sci. Forum* **2008**, 589, 161–166. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.589.161>.
- (32) Hernandez-Uresti, D. B.; Sánchez-Martínez, D.; Martínez-De La Cruz, A.; Sepúlveda-Guzmán, S.; Torres-Martínez, L. M. Characterization and Photocatalytic Properties of Hexagonal and Monoclinic WO<sub>3</sub> Prepared via Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis. *Ceram. Int.* **2014**, 40 (3), 4767–4775. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.022>.
- (33) Zhao, Z. G.; Miyauchi, M. Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47 (37), 7051–7055. <https://doi.org/10.1002/anie.200802207>.
- (34) Ofori, F. A.; Sheikh, F. A.; Appiah-Ntiamoah, R.; Yang, X.; Kim, H. A Simple Method of Electrospun Tungsten Trioxide Nanofibers with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Nano-Micro Lett.* **2015**, 7 (3), 291–297. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0042-8>.
- (35) Chen, X.; Zhou, Y.; Liu, Q.; Li, Z.; Liu, J.; Zou, Z. Ultrathin, Single-Crystal WO<sub>3</sub> Nanosheets by Two-Dimensional Oriented Attachment Toward Enhanced Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> into Hydrocarbon Fuels under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 3372–3377. <https://doi.org/10.1021/am300661s>.
- (36) Ahmed, B.; Kumar, S.; Ojha, A. K.; Donfack, P.; Materny, A. Facile and Controlled Synthesis of Aligned WO<sub>3</sub> Nanorods and Nanosheets as an Efficient Photocatalyst Material. *Spectrochim. Acta - Part A Mol.*

- Biomol. Spectrosc.* **2017**, *175*, 250–261. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.11.044>.
- (37) Szilágyi, I. M.; Santala, E.; Heikkilä, M.; Pore, V.; Kemell, M.; Nikitin, T.; Teucher, G.; Firkala, T.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; et al. Photocatalytic Properties of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanofibers Prepared by Electrospinning and Atomic Layer Deposition. *Chem. Vap. Depos.* **2013**, *19* (4–6), 149–155. <https://doi.org/10.1002/cvde.201207037>.
- (38) Leftheriotis, G.; Papaefthimiou, S.; Yianoulis, P.; Siokou, A.; Kefalas, D. Structural and Electrochemical Properties of Opaque Sol-Gel Deposited WO<sub>3</sub> Layers. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *218* (1–4), 275–280. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00616-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00616-0).
- (39) Bamwenda, G. R.; Arakawa, H. Visible Light Induced Photocatalytic Activity of Tungsten Trioxide Powders. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *210*, 181–191. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00796-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00796-1).
- (40) Szilágyi, I. M.; Wang, L.; Gouma, P. I.; Balázs, C.; Madarász, J.; Pokol, G. Preparation of Hexagonal WO<sub>3</sub> from Hexagonal Ammonium Tungsten Bronze for Sensing NH<sub>3</sub>. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44* (3), 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.08.003>.
- (41) Wu, Y.; Xi, Z.; Zhang, G.; Yu, J.; Guo, D. Growth of Hexagonal Tungsten Trioxide Tubes. *J. Cryst. Growth* **2006**, *292* (1), 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.03.053>.
- (42) Zeng, W.; Miao, B.; Li, T.; Zhang, H.; Hussain, S.; Li, Y.; Yu, W. Hydrothermal Synthesis, Characterization of h-WO<sub>3</sub> Nanowires and Gas Sensing of Thin Film Sensor Based on This Powder. *Thin Solid Films* **2015**, *584*, 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.037>.
- (43) Zheng, F.; Song, S.; Lu, F.; Li, R.; Bu, N.; Liu, J.; Li, Y.; Hu, P.; Zhen, Q. Hydrothermal Preparation, Growth Mechanism and Supercapacitive Properties of WO<sub>3</sub> Nanorod Arrays Grown Directly on a Cu Substrate. *CrystEngComm* **2016**, *18* (21), 3891–3904. <https://doi.org/10.1039/C6CE00316H>.
- (44) Li, Q. H.; Wang, L. M.; Chu, D. Q.; Yang, X. Z.; Zhang, Z. Y. Cylindrical Stacks and Flower-like Tungsten Oxide Microstructures: Controllable Synthesis and Photocatalytic Properties. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (3), 4969–4973. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.115>.
- (45) Singh, M. P.; Singh, H.; Singh, O.; Kohli, N.; Singh, R. C. Preparation and Characterization of Nanocrystalline WO<sub>3</sub> Powder Based Highly Sensitive Acetone Sensor. *Indian J. Phys.* **2012**, *86* (5), 357–361. <https://doi.org/10.1007/s12648-012-0062-x>.
- (46) Rezagui, M.; Addou, M.; Outzourhit, A.; Bernéde, J. C.; El Idrissi, E.; Benseddik, E.; Kachouane, A. Preparation and Characterization of Pyrolytic Spray Deposited Electrochromic Tungsten Trioxide Films. *Thin Solid Films* **2000**, *358* (1), 40–45. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00682-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00682-3).
- (47) Ortega, J. M.; Martínez, A. I.; Acosta, D. R.; Magaña, C. R. Structural and Electrochemical Studies of WO<sub>3</sub> Films Deposited by Pulsed Spray Pyrolysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (15), 2471–2479. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.033>.
- (48) Mitra, S.; Sridharan, K.; Unnam, J.; Ghosh, K. Synthesis of Nanometal Oxides and Nanometals Using Hot-Wire and Thermal CVD. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 798–802. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.057>.
- (49) Ashraf, S.; Binions, R.; Blackman, C. S.; Parkin, I. P. The APCVD of Tungsten Oxide Thin Films from Reaction of WCl<sub>6</sub> with Ethanol and Results on Their Gas-Sensing Properties. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1493–1498. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.11.017>.
- (50) Shaw, G.; Parkin, I. P.; Pratt, F. E.; Williams, D. E. Control of Semiconducting Oxide Gas-Sensor Microstructure by Application of an Electric Field during Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition. *J. Magnes. Alloy.* **2005**, *15*, 149–154. <https://doi.org/10.1039/b411680a>.
- (51) Lu, X.; Liu, X.; Zhang, W.; Wang, C.; Wei, Y. Large-Scale Synthesis of Tungsten Oxide Nanofibers by Electrospinning. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 996–999. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.032>.
- (52) Leng, J.; Xu, X.; Lv, N.; Fan, H.; Zhang, T. Journal of Colloid and Interface Science Synthesis and Gas-Sensing Characteristics of WO<sub>3</sub> Nanofibers via Electrospinning. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.079>.
- (53) Nagy, D.; Nagy, D.; Szilágyi, I. M.; Fan, X. Effect of the Morphology and Phases of WO<sub>3</sub> Nanocrystals on Their Photocatalytic Efficiency. *RSC Adv.* **2016**, *6* (40), 33743–33754. <https://doi.org/10.1039/C5RA26582G>.
- (54) Peng, T.; Ke, D.; Xiao, J.; Wang, L.; Hu, J.; Zan, L. Hexagonal Phase WO<sub>3</sub> Nanorods: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism and Its Photocatalytic O<sub>2</sub> Production under Visible-Light Irradiation. *J. Solid State Chem.* **2012**, *194*, 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.016>.

- (55) Gu, Z.; Li, H.; Zhai, T.; Yang, W.; Xia, Y.; Ma, Y.; Yao, J. Large-Scale Synthesis of Single-Crystal Hexagonal Tungsten Trioxide Nanowires and Electrochemical Lithium Intercalation into the Nanocrystals. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180* (1), 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.020>.
- (56) Phuruangrat, A.; Ham, D. J.; Hong, S. J.; Thongtem, S.; Lee, J. S. Synthesis of Hexagonal WO<sub>3</sub> Nanowires by Microwave-Assisted Hydrothermal Method and Their Electrocatalytic Activities for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1683–1690. <https://doi.org/10.1039/b918783a>.
- (57) Hassani, H.; Marzbanrad, E.; Zamani, C.; Raissi, B. Effect of Hydrothermal Duration on Synthesis of WO<sub>3</sub> Nanorods. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2011**, *22* (9), 1264–1268. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0297-x>.
- (58) Kalhori, H.; Ranjbar, M.; Salamati, H.; Coey, J. M. D. Chemical Flower-like Nanostructures of WO<sub>3</sub>: Fabrication and Characterization of Their in-Liquid Gasochromic Effect. *Sensors Actuators B. Chem.* **2016**, *225*, 535–543. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.044>.
- (59) Feng, C.; Wang, S.; Geng, B. Nanoscale Ti (IV) Doped WO<sub>3</sub> Nanocuboids: Fabrication and Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3695–3699. <https://doi.org/10.1039/c1nr10460h>.
- (60) Li, Q. H.; Wang, L. M.; Chu, D. Q.; Yang, X. Z.; Zhang, Z. Y. Cylindrical Stacks and Flower-like Tungsten Oxide Microstructures: Controllable Synthesis and Photocatalytic Properties. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (3), 4969–4973. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.115>.
- (61) Gu, Z.; Ma, Y.; Yang, W.; Zhang, G.; Yao, J. Self-Assembly of Highly Oriented One-Dimensional h-WO<sub>3</sub> Nanostructures. *Chem. Commun.* **2005**, No. 28, 3597. <https://doi.org/10.1039/b505429j>.
- (62) You, L.; Sun, Y. F.; Ma, J.; Guan, Y.; Sun, J. M.; Du, Y.; Lu, G. Y. Highly Sensitive NO<sub>2</sub> Sensor Based on Square-like Tungsten Oxide Prepared with Hydrothermal Treatment. *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, *157* (2), 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.071>.
- (63) Gu, Z.; Zhai, T.; Gao, B.; Sheng, X.; Wang, Y.; Fu, H.; Ma, Y.; Yao, J. Controllable Assembly of WO<sub>3</sub> Nanorods/Nanowires into Hierarchical Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (47), 23829–23836. <https://doi.org/10.1021/jp065170y>.
- (64) Wang, J.; Khoo, E.; Lee, P. S.; Ma, J. Controlled Synthesis of WO<sub>3</sub> Nanorods and Their Electrochromic Properties in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolyte. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9655–9658. <https://doi.org/10.1021/jp901650v> CCC:
- (65) Nagy, D.; Firkala, T.; Drotár, E.; Szegedi, Á.; László, K.; Szilágyi, I. M. Photocatalytic WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanowires: WO<sub>3</sub> Polymorphs Influencing the Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub>. *RSC Adv.* **2016**, *6* (98), 95369–95377. <https://doi.org/10.1039/C6RA18899K>.
- (66) Gao, X.; Yang, C.; Xiao, F.; Zhu, Y.; Wang, J.; Su, X. WO<sub>3</sub>·0.33 H<sub>2</sub>O Nanoplates: Hydrothermal Synthesis, Photocatalytic and Gas-Sensing Properties. *Mater. Lett.* **2012**, *84*, 151–153. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.078>.
- (67) Kondalkar, V. V.; Mali, S. S.; Kharade, R. R.; Khot, K. V.; Patil, P. B.; Mane, R. M.; Choudhury, S.; Patil, P. S.; Hong, C. K.; Kim, J. H.; et al. High Performing Smart Electrochromic Device Based on Honeycomb Nanostructured H-WO<sub>3</sub> Thin Films: Hydrothermal Assisted Synthesis. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (6), 2788–2800. <https://doi.org/10.1039/c4dt02953d>.
- (68) Zheng, F.; Guo, M.; Zhang, M. Hydrothermal Preparation and Optical Properties of Orientation-Controlled WO<sub>3</sub> Nanorod Arrays on ITO Substrates. *CrystEngComm* **2013**, *15* (2), 277–284. <https://doi.org/10.1039/c2ce25996f>.
- (69) Zheng, F.; Zhang, M.; Guo, M. Controllable Preparation of WO<sub>3</sub> Nanorod Arrays by Hydrothermal Method. *Thin Solid Films* **2013**, *534*, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.102>.
- (70) Miao, B.; Zeng, W.; Mu, Y.; Yu, W.; Hussain, S.; Xu, S.; Zhang, H.; Li, T. Controlled Synthesis of Monodisperse WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O Square Nanoplates and Their Gas Sensing Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *349*, 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.226>.
- (71) Yang, J.; Li, W.; Li, J.; Sun, D.; Chen, Q. Hydrothermal Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Vertically Aligned Tungsten Trioxide (Hydrate) Plate-like Arrays Fabricated Directly on FTO Substrates. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (34), 17744–17752. <https://doi.org/10.1039/c2jm33199c>.
- (72) Liu, X.; Zhang, J.; Yang, T.; Guo, X.; Wu, S.; Wang, S. Synthesis of Pt Nanoparticles Functionalized WO<sub>3</sub> Nanorods and Their Gas Sensing Properties. *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, *156* (2), 918–923. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.006>.

- (73) Wang, J.; Khoo, E.; Lee, P. S.; Ma, J. Synthesis, Assembly, and Electrochromic Properties of Uniform Crystalline WO<sub>3</sub> Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14306–14312. <https://doi.org/10.1021/jp804035r>.
- (74) Rajagopal, S.; Nataraj, D.; Mangalaraj, D.; Djaoued, Y.; Robichaud, J.; Khyzhun, O. Y. Controlled Growth of WO<sub>3</sub> Nanostructures with Three Different Morphologies and Their Structural, Optical, and Photodecomposition Studies. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 1335–1342. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9402-y>.
- (75) Rajagopal, S.; Lee, H.; Lee, K.; Kim, C. Hydrothermal Synthesis of One-Dimensional Tungsten Oxide Nanostructures Using Cobalt Ammonium Sulfate as a Structure-Directing Agent. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (10), 1833–1835. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0146-0>.
- (76) Rashid, A. A.; Saad, N. H.; Sheng, D. B. C.; Akhri, M. A. M. Hydrothermal Synthesis Of Tungsten Oxide (WO<sub>3</sub>) Nanostructures Using Sodium Chloride As Structure Directing Agent. *Exp. Findings* **2015**, *2* (6), 1572-. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3242.7126>.
- (77) Yu, F.; Cao, L.; Huang, J.; Wu, J. Effects of PH on the Microstructures and Optical Property of FeWO<sub>4</sub> Nanocrystallites Prepared via Hydrothermal Method. *Ceram. Int.* **2013**, *39* (4), 4133–4138. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.269>.
- (78) Rajagopal, S.; Nataraj, D.; Khyzhun, O. Y.; Djaoued, Y.; Robichaud, J.; Mangalaraj, D. Hydrothermal Synthesis and Electronic Properties of FeWO<sub>4</sub> and CoWO<sub>4</sub> Nanostructures. *J. Alloys Compd.* **2010**, *493* (1–2), 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.099>.
- (79) Almeida, M. A. P.; Cavalcante, L. S.; Morilla-Santos, C.; Dalmaschio, C. J.; Rajagopal, S.; Li, M. S.; Longo, E. Effect of Partial Preferential Orientation and Distortions in Octahedral Clusters on the Photoluminescence Properties of FeWO<sub>4</sub> Nanocrystals. *CrystEngComm* **2012**, *14* (21), 7127–7132. <https://doi.org/10.1039/c2ce25771h>.
- (80) Sun, B.; Liu, Y.; Chen, P. Room-Temperature Multiferroic Properties of Single-Crystalline FeWO<sub>4</sub> Nanowires. *Scr. Mater.* **2014**, *89*, 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.030>.
- (81) Zhou, Y. X.; Yao, H. Bin; Zhang, Q.; Gong, J. Y.; Liu, S. J.; Yu, S. H. Hierarchical FeWO<sub>4</sub> Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (3), 1082–1090. <https://doi.org/10.1021/ic801806r>.
- (82) Zhang, H.; Yang, J.; Li, D.; Guo, W.; Qin, Q.; Zhu, L.; Zheng, W. Template-Free Facile Preparation of Monoclinic WO<sub>3</sub> Nanoplates and Their High Photocatalytic Activities. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.061>.
- (83) Ram, J.; Singh, R. G.; Gupta, R.; Kumar, V.; Singh, F.; Kumar, R. Effect of Annealing on the Surface Morphology, Optical and Structural Properties of Nanodimensional Tungsten Oxide Prepared by Coprecipitation Technique. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48* (2), 1174–1183. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-06846-4>.
- (84) Liu, Z.; Miyauchi, M.; Yamazaki, T.; Shen, Y. Facile Synthesis and NO<sub>2</sub> Gas Sensing of Tungsten Oxide Nanorods Assembled Microspheres. *Sensors Actuators B Chem.* **2009**, *140* (2), 514–519. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.059>.
- (85) Jin, D.; Phuruangrat, A.; Thongtem, S.; Sung, J. Hydrothermal Synthesis of Monoclinic WO<sub>3</sub> Nanoplates and Nanorods Used as an Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reactions from Water. *Chem. Eng. J.* **2010**, *165* (1), 365–369. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.003>.
- (86) Adhikari, S.; Sarkar, D. Hydrothermal Synthesis and Electrochromism of WO<sub>3</sub> Nanocuboids. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 20145–20153. <https://doi.org/10.1039/c4ra00023d>.
- (87) Ma, J.; Zhang, J.; Wang, S.; Wang, T.; Lian, J.; Duan, X.; Zheng, W. Topochemical Preparation of WO<sub>3</sub> Nanoplates through Precursor H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and Their Gas-Sensing Performances. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18157–18163. <https://doi.org/10.1021/jp205782a>.
- (88) Zhang, Y.; Zhang, D.; Xu, X.; Zhang, B. Morphology Control and Photocatalytic Characterization of WO<sub>3</sub> Nanofiber Bundles. *Chinese Chem. Lett.* **2018**, *29* (9), 1350–1354. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.03.009>.
- (89) Kendall, K. R.; Navas, C.; Thomas, J. K.; Loye, H.-C. Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 642–649.
- (90) Knight, K. S. The Crystal Structure of Russellite; a Re-Determination Using Neutron Powder Diffraction of Synthetic Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *Mineral. Mag.* **2006**, *56* (384), 399–409. <https://doi.org/10.1180/minmag.1992.056.384.13>.

- (91) Kim, N.; Vannier, R. N.; Grey, C. P. Detecting Different Oxygen-Ion Jump Pathways in Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with 1- and 2-Dimensional 17O MAS NMR Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2005**, 1952–1958. <https://doi.org/10.1021/cm048388a>.
- (92) McDowell, N. A.; Knight, K. S.; Lightfoot, P. Unusual High-Temperature Structural Behaviour in Ferroelectric Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12, 1493–1499. <https://doi.org/10.1002/chem.200500904>.
- (93) Takeda, H.; Sang, J.; Nishida, M.; Shiosaki, T.; Hoshina, T. Growth and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Mono-Domain Crystals. *Solid State Commun.* **2010**, 150 (17–18), 836–839. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.02.011>.
- (94) Huang, H.; Liu, K.; Chen, K.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, S. Ce and F Comodification on the Crystal Structure and Enhanced Photocatalytic Activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Photocatalyst under Visible Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 14379–14387. <https://doi.org/10.1021/jp503025b>.
- (95) Zhang, N.; Ciriminna, R.; Pagliaro, M.; Xu, Y. J. Nanochemistry-Derived Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanostructures: Towards Production of Sustainable Chemicals and Fuels Induced by Visible Light. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (15), 5276–5287. <https://doi.org/10.1039/c4cs00056k>.
- (96) Liu, X.; Long, P.; Sun, Z.; Yi, Z. Optical, Electrical and Photoelectric Properties of Layered-perovskite Ferroelectric Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Crystals. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4 (32), 7563–7570. <https://doi.org/10.1039/c6tc02069k>.
- (97) Zeng, T.; Yu, X.; Hui, S.; Zhou, Z.; Dong, X. Structural and Electrical Properties of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Piezoceramics Prepared by Solid State Reaction Method. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 68, 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.004>.
- (98) Xiao, J.; Dong, W.; Song, C.; Yu, Y.; Zhang, L.; Li, C.; Yin, Y. Nitrogen Oxide Gas-Sensing Characteristics of Hierarchical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Microspheres Prepared by a Hydrothermal Method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, 40, 463–467. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.042>.
- (99) Wang, D.; Zhen, Y.; Xue, G.; Fu, F.; Liu, X.; L, D. Synthesis of Mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Architectures and Their Gas Sensitivity to Ethanol. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 4153–4162. <https://doi.org/10.1039/c3tc30189c>.
- (100) Wang, C.; Zhang, H.; Li, F.; Zhu, L. Degradation and Mineralization of Bisphenol a by Mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> under Simulated Solar Light Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (17), 6843–6848. <https://doi.org/10.1021/es101890w>.
- (101) Wang, J.; Tang, L.; Zeng, G.; Zhou, Y.; Deng, Y.; Fan, C.; Gong, J.; Liu, Y. Effect of Bismuth Tungstate with Different Hierarchical Architectures on Photocatalytic Degradation of Norfloxacin under Visible Light. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **2017**, 27 (8), 1794–1803. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60202-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60202-4).
- (102) Fu, H.; Zhang, L.; Yao, W.; Zhu, Y. Photocatalytic Properties of Nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Catalysts Synthesized via a Hydrothermal Process. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, 66 (1–2), 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.022>.
- (103) Xu, X.; Shen, X.; Zhu, G.; Jing, L.; Liu, X.; Chen, K. Magnetically Recoverable Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Photocatalysts: Fabrication and Photocatalytic Activity. *Chem. Eng. J.* **2012**, 200–202, 521–531. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.104>.
- (104) Lu, Y.; Zhao, K.; Zhao, Y.; Zhu, S.; Yuan, X.; Huo, M.; Zhang, Y.; Qiu, Y. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt Nanojunction System: A UV-Vis Light Responsive Photocatalyst with High Photocatalytic Performance. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, 481, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.037>.
- (105) Zhang, X.; Yu, S.; Liu, Y.; Zhang, Q.; Zhou, Y. Photoreduction of Non-Noble Metal Bi on the Surface of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for Enhanced Visible Light Photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 396, 652–658. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.002>.
- (106) Li, J.; Ni, G.; Han, Y.; Ma, Y. Synthesis of La Doped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanosheets with High Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, 28 (14), 10148–10157. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6777-x>.
- (107) Fu, Y.; Chang, C.; Chen, P.; Chu, X.; Zhu, L. Enhanced Photocatalytic Performance of Boron Doped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanosheets under Simulated Solar Light Irradiation. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 254–255, 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.046>.
- (108) Zhu, Y.; Wang, Y.; Ling, Q.; Zhu, Y. Enhancement of Full-Spectrum Photocatalytic Activity over BiPO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Composites. *Appl. Catal. B Environ.* **200**, 222–229.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.002>.

- (109) Tang, J.; Zou, Z.; Ye, J. Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants by Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> under Visible Light Irradiation. *Catal. Letters* **2004**, *92*, 53–56.
- (110) Zhang, G.; Lü, F.; Li, M.; Yang, J.; Zhang, X.; Huang, B. Synthesis of Nanometer Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Synthesized by Sol-Gel Method and Its Visible-Light Photocatalytic Activity for Degradation of 4BS. *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71* (4), 579–582. <https://doi.org/10.1016/j.jpss.2009.12.041>.
- (111) Han, T.; Wang, X.; Ma, Y.; Shao, G.; Dong, X.; Yu, C. Mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Sheets Synthesized via a Sol-Gel Freeze-Drying Method with Excellent Photocatalytic Performance. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, *82* (1), 101–108. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4270-2>.
- (112) Liu, Y.; Lv, H.; Hu, J.; Li, Z. Synthesis and Characterization of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanoplates Using Egg White as a Biotemplate through Sol-Gel Method. *Mater. Lett.* **2015**, *139*, 401–404. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.131>.
- (113) Kaur, A.; Kansal, S. K. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanocuboids: An Efficient Visible Light Active Photocatalyst for the Degradation of Levofloxacin Drug in Aqueous Phase. *Chem. Eng. J.* **2016**, *302*, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.010>.
- (114) Li, Y.; Liu, J.; Huang, X. Synthesis and Visible-Light Photocatalytic Property of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Hierarchical Octahedron-Like Structures. *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3*, 365–371. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9168-7>.
- (115) Huang, Y.; Ai, Z.; Ho, W.; Chen, M.; Lee, S. Ultrasonic Spray Pyrolysis Synthesis of Porous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Microspheres and Their Visible-Light-Induced Photocatalytic Removal of NO. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (14), 6342–6349. <https://doi.org/10.1021/jp912201h>.
- (116) Alfaro, S. O.; Cruz, A. M. Synthesis, Characterization and Visible-Light Photocatalytic Properties of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Obtained by Co-Precipitation Method. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *383* (3), 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.034>.
- (117) W, B. M. O. M.; Zhou, L.; Wang, W.; Zhang, L. Ultrasonic-Assisted Synthesis of Visible-Light-Induced Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> (M=W, Mo) Photocatalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *268*, 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.026>.
- (118) Tian, Y.; Xu, W.; Fang, M.; Hua, G.; Zhang, L.; Li, N. Bismuth Tungstate Nano/Microstructures: Controllable Morphologies, Growth Mechanism and Photocatalytic Properties. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509* (3), 724–730. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.010>.
- (119) Phuruangrat, A.; Maneechote, A.; Dumrongrojthanath, P.; Ekthammathat, N.; Thongtem, S.; Thongtem, T. Effect of PH on Visible-Light-Driven Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanostructured Catalyst Synthesized by Hydrothermal Method. *SUPERLATTICES Microstruct.* **2015**, *78*, 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.11.038>.
- (120) Zhao, Y.; Wang, Y.; Liu, E.; Fan, J.; Hu, X. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanoflowers: An Efficient Visible Light Photocatalytic Activity for Ceftriaxone Sodium Degradation. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *436*, 854–864. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.064>.
- (121) Chen, T.; Lu, H.; Zhang, J.; Gao, J.; Yin, F. Three-Dimensionally Hierarchical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Architectures with Enhanced Photocatalytic Activity. *Nano Br. Repots Rev.* **2016**, *11* (12), 1650135. <https://doi.org/10.1142/S1793292016501356>.
- (122) Chen, P.; Zhu, L.; Fang, S.; Wang, C.; Shan, G. Photocatalytic Degradation Efficiency and Mechanism of Microcystin-RR by Mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> under Near Ultraviolet Light. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 2345–2351. <https://doi.org/10.1021/es2036338>.
- (123) Yan, Y.; Wu, Y.; Yan, Y.; Guan, W.; Shi, W. Inorganic-Salt-Assisted Morphological Evolution and Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20017–20028. <https://doi.org/10.1021/jp406574y>.
- (124) Zhang, G.; Feng, Y.; Wu, Q.; Xu, Y.; Gao, D. Facile Fabrication of Flower-Shaped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Superstructures and Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47* (8), 1919–1924. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.023>.
- (125) Lv, H.; Liu, Y.; Guang, J.; Wang, J. Shape-Selective Synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Hierarchical Structures and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Activities. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 80226–80233. <https://doi.org/10.1039/c6ra14493d>.
- (126) Zhao, G.; Liu, S.; Lu, Q. Novel Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Flower Type Structure Controllable Synthesis and Enhanced Visible Photocatalytic Degradation Performances. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15*, 2121.

<https://doi.org/10.1007/s11051-013-2121-4>.

- (127) Guo, X.; Yang, H.; Liu, J. Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Composites by Carbon Adsorption for Visible Light Photocatalytic Degradation of Metronidazole. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2016**, *113*, 1536–1542. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1119-1>.
- (128) Amano, F.; Nogami, K.; Ohtani, B. Visible Light-Responsive Bismuth Tungstate Photocatalysts: Effects of Hierarchical Architecture on Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1536–1542. <https://doi.org/10.1021/jp808685m>.
- (129) Zhuo, Y.; Huang, J.; Cao, L.; Ouyang, H.; Wu, J. Photocatalytic Activity of Snow-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Microcrystalline for Decomposition of Rhodamine B under Natural Sunlight Irradiation. *Mater. Lett.* **2013**, *90*, 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.009>.
- (130) Chunmei, G. A. O.; Zhiyu, W.; Zhongping, Y. U.; Bo, Y. E.; Bo, L. I. U.; Xianping, F. A. N.; Guodong, Q. Effect of PH Values on Photocatalytic Properties of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Synthesized by Hydrothermal Method. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2009**, *24* (4), 533–536. <https://doi.org/10.1007/s11595-009-4533-7>.
- (131) Wang, F. E. I.; Yang, H. U. A.; Zhang, H.; Su, J.; Wang, X. Electrochemical Performance of Morphologically Different  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanostructures Synthesized via a Hydrothermal Route. *J. Electron. Mater.* **2017**, *46* (1), 182–187. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4876-8>.
- (132) Chu, X.; Shan, G.; Chang, C.; Fu, Y.; Yue, L.; Zhu, L. Effective Degradation of Tetracycline by Mesoporous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under Visible Light Irradiation. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2016**, *10* (2), 211–218. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0753-y>.
- (133) Xu, C.; Wei, X.; Guo, Y.; Wu, H.; Ren, Z.; Xu, G.; Shen, G.; Han, G. Surfactant-Free Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Multilayered Disks with Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 1635–1641. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.04.012>.
- (134) Zhang, C.; Zhu, Y. Synthesis of Square  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (51), 3537–3545. <https://doi.org/10.1021/cm0501517>.
- (135) Cui, Z.; Yang, H.; Wang, B.; Li, R.; Wang, X. Effect of Experimental Parameters on the Hydrothermal Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 190. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1413-x>.
- (136) Phuruangrat, A.; Dumrongrojthanath, P.; Ekthammathat, N.; Thongtem, S.; Thongtem, T. Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Visible Light-Driven Photocatalytic Properties of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanoplates. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/138561>.
- (137) Zhou, Y.-X.; Tong, L.; Zeng, X.-H.; Chen, X.-B. Green Synthesis of Flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Microspheres as a Visible-Light-Driven Photocatalyst. *New J. Chem.* **2014**, *39*, 1973–1979. <https://doi.org/10.1039/c3nj00960b>.
- (138) Zhang, L.; Wang, W.; Chen, Z.; Zhou, L.; Xu, H.; Zhu, W. Fabrication of Flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Superstructures as High Performance Visible-Light Driven Photocatalysts. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (24), 2526–2532. <https://doi.org/10.1039/b616460a>.
- (139) Castro, I. A. De; Datta, R. S.; Ou, J. Z.; Castellanos-gomez, A.; Sriram, S.; Daeneke, T.; Kalantar-zadeh, K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701619. <https://doi.org/10.1002/adma.201701619>.
- (140) Chithambararaj, A.; Rajeswari Yogamalar, N.; Bose, A. C. Hydrothermally Synthesized H- $\text{MoO}_3$  and  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (4), 1984–1995. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01571>.
- (141) Kumar, V. V.; Gayathri, K.; Anthony, S. P. Synthesis of  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  Nanoplates Using Organic Aliphatic Acids and Investigation of Sunlight Enhanced Photodegradation of Organic Dyes. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *76*, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.016>.
- (142) Kihlberg, L. Least Squares Refinement of Crystal Structure of Molybdenum Trioxide. *Ark. Kemi* **1963**, *24* (1), 357.
- (143) Chen, M.; Waghmare, U. V.; Friend, C. M.; Kaxiras, E. A Density Functional Study of Clean and Hydrogen-Covered  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  (010): Electronic Structure and Surface Relaxation. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6854–6860. <https://doi.org/10.1063/1.477252>.
- (144) Krobkrong, N.; Itthibenchapong, V.; Khongpracha, P.; Faungnawakij, K. Deoxygenation of Oleic Acid under an Inert Atmosphere Using Molybdenum Oxide-Based Catalysts. *Energy Convers. Manag.* **2018**,

167 (April), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.079>.

- (145) Alam, U.; Kumar, S.; Bahnemann, D.; Koch, J.; Tegenkamp, C.; Muneer, M. Harvesting Visible Light with MoO<sub>3</sub> Nanorods Modified by Fe(III) Nanoclusters for Effective Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (6), 4538–4545. <https://doi.org/10.1039/C7CP08206A>.
- (146) Yogananda, H. S.; Nagabhushana, H.; Darshan, G. P.; Basavaraj, R. B. MoO<sub>3</sub> Nanostructures from EGCG Assisted Sonochemical Route: Evaluation of Its Application towards Forensic and Photocatalysis. *J. Alloys Compd.* **2018**, *745*, 874–891. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.278>.
- (147) Li, B.; XinWang; Wu, X.; He, G.; Xu, R.; Lu, X.; Wang, F. R.; Parkin, I. P. Phase and Morphological Control of MoO<sub>3-x</sub> Nanostructure for Efficient Cancer Theragnosis Therapy. *Nanoscale* **2017**, *9*, 11012–11016.
- (148) Song, Y.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Huang, Z.; Li, Y.; Wu, G. Synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Nanobelts with Preferred Orientation and Good Photochromic Performance. *CrystEngComm* **2016**, *18* (34), 6502–6512. <https://doi.org/10.1039/C6CE01090C>.
- (149) Xie, Z.; Feng, Y.; Wang, F.; Chen, D.; Zhang, Q.; Zeng, Y.; Lv, W.; Liu, G. Construction of Carbon Dots Modified MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Z-Scheme Photocatalyst with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for the Degradation of Tetracycline. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *229*, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.011>.
- (150) Phuruangrat, A.; Cheed-im, U.; Thongtem, T.; Thongtem, S. Influence of Gd Dopant on Photocatalytic Properties of MoO<sub>3</sub> Nanobelts. *Mater. Lett.* **2016**, *173*, 158–161. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.018>.
- (151) Chithambararaj, A.; Sanjini, N. S.; Velmathi, S.; Bose, A. C. Preparation of H-MoO<sub>3</sub> and  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Nanocrystals: Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Light Irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14761–14769. <https://doi.org/10.1039/c3cp51796a>.
- (152) Ilyaskutty, N.; Kohler, H.; Trautmann, T.; Schwotzer, M.; Mahadevan Pillai, V. P. Hydrogen and Ethanol Sensing Properties of Molybdenum Oxide Nanorods Based Thin Films: Effect of Electrode Metallization and Humid Ambience. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *187*, 611–621. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.092>.
- (153) Liu, Y.; Yang, S.; Lu, Y.; Podval'naya, N. V.; Chen, W.; Zakharova, G. S. Hydrothermal Synthesis of H-MoO<sub>3</sub> Microrods and Their Gas Sensing Properties to Ethanol. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *359*, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.071>.
- (154) Xu, Y.; Xie, L.; Zhang, Y.; Cao, X. Hydrothermal Synthesis of Hexagonal MoO<sub>3</sub> and Its Reversible Electrochemical Behavior as a Cathode for Li-Ion Batteries. *Electron. Mater. Lett.* **2013**, *9* (5), 693–696. <https://doi.org/10.1007/s13391-013-3030-5>.
- (155) Han, B.; Lee, K.; Lee, Y.; Kim, S.; Park, H.; Hwang, B.; Kwak, D.; Park, K. MoO<sub>3</sub> Nanostructured Electrodes Prepared via Hydrothermal Process for Lithium Ion Batteries. **2015**, *10*, 4232–4240.
- (156) Dhanasankar, M.; Purushothaman, K. K.; Muralidharan, G. Optical, Structural and Electrochromic Studies of Molybdenum Oxide Thin Films with Nanorod Structure. *Solid State Sci.* **2010**, *12* (2), 246–251. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.10.021>.
- (157) Cong, S.; Sugahara, T.; Wei, T.; Jiu, J.; Hirose, Y.; Nagao, S.; Suganuma, K. Growth and Extension of One-Step Sol–Gel Derived Molybdenum Trioxide Nanorods via Controlling Citric Acid Decomposition Rate. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (9), 4536–4542. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00790>.
- (158) Lou, X. W.; Zeng, H. C. Hydrothermal Synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Nanorods via Acidification of Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (11), 4781–4789. <https://doi.org/10.1021/cm0206237>.
- (159) Gong, J. W.; Wan, X. F. Hydrothermal Synthesis of Different Nanostructure MoO<sub>3</sub> Sensing Materials: Application for Transformer Fault Diagnosis. *Mater. Technol.* **2015**, *30* (6), 332–337. <https://doi.org/10.1179/1753555715Y.0000000008>.
- (160) Mutta, G. R.; Popuri, S. R.; Wilson, J. I. B.; Bennett, N. S. Sol-Gel Spin Coated Well Adhered MoO<sub>3</sub> Thin Films as an Alternative Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells. *Solid State Sci.* **2016**, *61*, 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.016>.
- (161) Senthilkumar, R.; Anandhababu, G.; Mahalingam, T.; Ravi, G. Photoelectrochemical Study of MoO<sub>3</sub> Assorted Morphology Films Formed by Thermal Evaporation. *J. Energy Chem.* **2016**, *25* (5), 798–804.

<https://doi.org/10.1016/j.jchem.2016.04.005>.

- (162) Siciliano, T.; Tepore, A.; Filippo, E.; Micocci, G.; Tepore, M. Characteristics of Molybdenum Trioxide Nanobelts Prepared by Thermal Evaporation Technique. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 687–691. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.018>.
- (163) Ashraf, S.; Blackman, C. S.; Hyett, G.; Parkin, I. P. Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>2</sub> Thin Films on Glass from Molybdenum Polyoxometallate Precursors; Thermophoresis and Gas Phase Nanoparticle Formation. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3575–3582. <https://doi.org/10.1039/b607335b>.
- (164) Szekeres, A.; Ivanova, T.; Gesheva, K. Spectroscopic Ellipsometry Study of CVD Molybdenum Oxide Films: Effect of Temperature. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *7*, 17–20. <https://doi.org/10.1007/s10008-002-0285-4>.
- (165) Zhang, H.; Gao, L.; Gong, Y. Exfoliated MoO<sub>3</sub> Nanosheets for High-Capacity Lithium Storage. *Electrochem. commun.* **2015**, *52*, 67–70. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.01.014>.
- (166) Hanlon, D.; Backes, C.; Higgins, T. M.; Hughes, M.; O'Neill, A.; King, P.; Mcevoy, N.; Duesberg, G. S.; Sanchez, B. M.; Pettersson, H.; et al. Production of Molybdenum Trioxide Nanosheets by Liquid Exfoliation and Their Application in High-Performance Supercapacitors. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1751–1763. <https://doi.org/10.1021/cm500271u>.
- (167) Liu, M. N.; Chen, Q. Q.; Lu, X.; Ge, L. F.; Yin, L.; Zhang, R.; Chen, D. L. Hydrothermal Synthesis and Ethanol-Sensing Properties of MoO<sub>3</sub> Nanobelts. *Key Eng. Mater.* **2014**, *575–576*, 61–64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.575-576.61>.
- (168) Dewangan, K.; Sinha, N.; Sharma, P. K.; Pandey, A. C.; Munichandraiah, N.; Gajbhiye, N. S. Synthesis and Characterization of Single-Crystalline  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Nanofibers for Enhanced Li-Ion Intercalation Applications †. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 927–933. <https://doi.org/10.1039/c0ce00271b>.
- (169) Sinaim, H.; Jin, D.; Sung, J.; Phuruangrat, A.; Thongtem, S. Free-Polymer Controlling Morphology of L-MoO<sub>3</sub> Nanobelts by a Facile Hydrothermal Synthesis, Their Electrochemistry for Hydrogen Evolution Reactions and Optical Properties. *J. Alloys Compd.* **2012**, *516*, 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.024>.
- (170) Chithambararaj, A.; Bose, A. C. Hydrothermal Synthesis of Hexagonal and Orthorhombic MoO<sub>3</sub> Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509* (31), 8105–8110. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.067>.
- (171) Chithambararaj, A.; Bose, A. C. Hydrothermal Synthesis of Molybdenum Oxide Microbelts. *AIP Conf. Proc.* **2012**, *1447* (1), 311–312. <https://doi.org/10.1063/1.4710004>.
- (172) Jiwen, L.; Shizhong, W.; Guo-shang, Z.; Liujie, X.; Wei, L.; Kunming, P. Nano MoO<sub>3</sub> Phase Structural Evolution During Hydrothermal Synthesis and Its Electrochemical Properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12*, 2429–2440. <https://doi.org/10.20964/2017.03.15>.
- (173) Fang, L.; Shu, Y.; Wang, A.; Zhang, T. Template-Free Synthesis of Molybdenum Oxide-Based Hierarchical Microstructures at Low Temperatures. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310* (21), 4593–4600. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.080>.
- (174) Wang, Y.; Zhu, Y.; Xing, Z.; Qian, Y. Hydrothermal Synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> and the Influence of Later Heat Treatment on Its Electrochemical Properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8* (7), 9851–9857. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00734-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00734-7).
- (175) Wang, Z.; Wang, H.; Yang, C.; Wu, J. Synthesis of Molybdenum Oxide Hollow Microspheres by Ethanol and PEG Assisting Hydrothermal Process. *Mater. Lett.* **2010**, *64* (20), 2170–2172. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.035>.
- (176) Huang, L.; Fang, W.; Yang, Y.; Wu, J.; Yu, H.; Dong, X.; Wang, T.; Liu, Z.; Zhao, B. Three-Dimensional MoO<sub>3</sub> Nanoflowers Assembled with Nanosheets for Rhodamine B Degradation under Visible Light. *Mater. Res. Bull.* **2018**, *108*, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.08.036>.
- (177) Gou, Z.; Liu, T.; Zeng, W.; Yu, W.; Chen, Y. Morphology-Controllable Synthesis and Gas-Sensing Properties of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2013**, *24* (3), 1018–1023. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0869-4>.
- (178) Li, Y.; Liu, T.; Li, T.; Peng, X. Hydrothermal Fabrication of Controlled Morphologies of MoO<sub>3</sub> with CTAB: Structure and Growth. *Mater. Lett.* **2015**, *140*, 48–50. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.153>.

- (179) Gong, J.; Zeng, W.; Zhang, H. Hydrothermal Synthesis of Controlled Morphologies of MoO<sub>3</sub> Nanobelts and Hierarchical Structures. *Mater. Lett.* **2015**, *154*, 170–172. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.092>.
- (180) Reddy, C. V. S.; Jr, E. H. W.; Kalluru, R. R. Characterization of MoO<sub>3</sub> Nanorods for Lithium Battery Using PVP as a Surfactant. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 1945–1949. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0741-x>.
- (181) Bouzidi, A.; Benramdane, N.; Tabet-derraz, H.; Mathieu, C.; Khelifa, B.; Desfeux, R. Effect of Substrate Temperature on the Structural and Optical Properties of MoO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Mater. Sci. Eng. B* **2003**, *97* (1), 5–8. [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(02\)00385-9](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(02)00385-9).
- (182) Martínez, H. M.; Torres, J.; Rodríguez-García, M. E.; López Carreño, L. D. Gas Sensing Properties of Nanostructured MoO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Phys. B Condens. Matter* **2012**, *407* (16), 3199–3202. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.064>.
- (183) Haro-Poniatowski, E.; Jouanne, M.; Morhange, J. F.; Julien, C.; Diamant, R.; Fernández-Guasti, M.; Fuentes, G. A.; Alonso, J. C. Micro-Raman Characterization of WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> Thin Films Obtained by Pulsed Laser Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *127–129*, 674–678. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00724-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00724-1).
- (184) Maiti, P.; Guha, P.; Singh, R.; Dash, J. K.; Satyam, P. V. Optical Band Gap, Local Work Function and Field Emission Properties of MBE Grown B-MoO<sub>3</sub> Nanoribbons. *Appl. Surf. Sci.* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.124>.
- (185) Wang, L.; Zhang, G.-H.; Sun, Y.-J.; Zhou, X.-W.; Chou, K.-C. Preparation of Ultrafine B-MoO<sub>3</sub> from Industrial Grade MoO<sub>3</sub> Powder by the Method of Sublimation. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 19821–19829. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05982>.
- (186) Mizushima, T.; Moriya, Y.; Phuc, N. H. H.; Ohkita, H.; Kakuta, N. Soft Chemical Transformation of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> to  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> as a Catalyst for Vapor-Phase Oxidation of Methanol. *Catal. Commun.* **2011**, *13*, 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.06.012>.
- (187) Pham, T. T. P.; Nguyen, P. H. D.; Vo, T. T.; Nguyen, H. H. P.; Luu, C. L. Facile Method for Synthesis of Nanosized  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> and Their Catalytic Behavior for Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 045010. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/4/045010>.
- (188) Liu, Y.; Feng, P.; Wang, Z.; Jiao, X.; Akhtar, F. Novel Fabrication and Enhanced Photocatalytic MB Degradation of Hierarchical Porous Monoliths of MoO<sub>3</sub> Nanoplates. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1845. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02025-3>.
- (189) Granqvist, C. G. Electrochromic Tungsten Oxide: Review of Progress 1993-1998. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201–262.
- (190) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- (191) Bhosale, N. Y.; Mali, S. S.; Hong, C. K.; Kadam, A. V. Hydrothermal Synthesis of WO<sub>3</sub> Nanoflowers on Etched ITO and Their Electrochromic Properties. *Electrochim. Acta* **2017**, *246*, 1112–1120. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.142>.
- (192) Gimeno-Fabra, M.; Dunne, P.; Grant, D.; Gooden, P.; Lester, E. Continuous Flow Synthesis of Tungsten Oxide (WO<sub>3</sub>) Nanoplates from Tungsten (VI) Ethoxide. *Chem. Eng. J.* **2013**, *226*, 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.094>.
- (193) Buvaneswari, K.; Karthiga, R.; Kavitha, B.; Rajarajan, M.; Suganthi, A. Effect of FeWO<sub>4</sub> Doping on the Photocatalytic Activity of ZnO under Visible Light Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.060>.
- (194) Bhosale, R.; Jain, S.; Vinod, C. P.; Kumar, S.; Ogale, S. A Direct Z-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FeWO<sub>4</sub> Nanocomposite for Enhanced and Selective Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22434>.
- (195) He, G. L.; Chen, M. J.; Liu, Y. Q.; Li, X.; Liu, Y. J.; Xu, Y. H. Hydrothermal Synthesis of FeWO<sub>4</sub>-Graphene Composites and Their Photocatalytic Activities under Visible Light. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 474–479. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.159>.
- (196) Qian, J.; Peng, Z.; Wu, D.; Fu, X. FeWO<sub>4</sub>/FeS Core/Shell Nanorods Fabricated by Thermal Evaporation. *Mater. Lett.* **2014**, *122*, 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.001>.
- (197) Lu, Z.; Kanan, M.; Tripp, C. P. Synthesis of High Surface Area Monoclinic WO<sub>3</sub> Particles Using Organic

- Ligands and Emulsion Based Methods. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 983–989. <https://doi.org/10.1039/b107993j>.
- (198) WU, H. Contribution To The Chemistry of Phosphomolybdic Acids, Phosphotungstic Acids and Allied Substances. *J. Biol. Chem.* **1920**, *43* (1), 189–220.
- (199) Laferty, J. M.; Pa, T. J. Method of Preparing Phosphotungstic Acid, 1966.
- (200) Szilágyi, I. M.; Fórizs, B.; Rosseler, O.; Szegedi, Á.; Németh, P.; Király, P.; Tárkányi, G.; Vajna, B.; Varga-Josepovits, K.; László, K.; et al. WO<sub>3</sub> Photocatalysts: Influence of Structure and Composition. *J. Catal.* **2012**, *294*, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.013>.
- (201) Manciu, F. S.; Enriquez, J. L.; Durrer, W. G.; Yun, Y. Spectroscopic Analysis of Tungsten Oxide Thin Films. *J. Mater. Res.* **2010**, *25* (12), 2401–2406. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0294>.
- (202) Kumar, V. B.; Mohanta, D. Formation of Nanoscale Tungsten Oxide Structures and Colouration Characteristics. *Bull. Mater. Res.* **2011**, *34* (3), 435–442. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0117-1>.
- (203) Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. Crystallographically Oriented Mesoporous WO<sub>3</sub> Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (43), 10639–10649. <https://doi.org/10.1021/ja0111315x>.
- (204) Daniel, M. F.; Desbat, B.; Lassegues, J. C.; Gerand, B.; Figlarz, M. Infrared and Raman Study of WO<sub>3</sub> Tungsten Trioxides and WO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O Tungsten Trioxide Hydrates. *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 235–247. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8).
- (205) Takase, A.; Miyakawa, K. Raman Study on Sol-Gel Derived Tungsten Oxides from Tungsten Ethoxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30* (8B), 1508–1511. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.L1508>.
- (206) Chen, S.; Tang, W.; Fu, X. The Preparation and Characterization of Composite Bismuth Tungsten Oxide with Enhanced Visible Light. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 7943–7950. <https://doi.org/10.1039/c3ce41036f>.
- (207) Yao, S.; Wei, J.; Huang, B.; Feng, S.; Zhang, X.; Qin, X.; Wang, P.; Wang, Z.; Zhang, Q.; Jing, X.; et al. Morphology Modulated Growth of Bismuth Tungsten Oxide Nanocrystals. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 236–239. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.016>.
- (208) Kuśnieruk, S.; Wojnarowicz, J.; Chodara, A.; Chudoba, T.; Gierlotka, S.; Lojkowski, W. Influence of Hydrothermal Synthesis Parameters on the Properties of Hydroxyapatite Nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7* (1), 1586–1601. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.153>.
- (209) Hong, S. J.; Jun, H.; Borse, P. H.; Lee, J. S. Size Effects of WO<sub>3</sub> Nanocrystals for Photooxidation of Water in Particulate Suspension and Photoelectrochemical Film Systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (8), 3234–3242. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.006>.
- (210) Chen, J.; Hua, X.; Mao, C. J.; Niu, H.; Song, J. M. Synthesis of Monodisperse Pancake-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with Prominent Photocatalytic Performances. *Res. Chem. Intermed.* **2018**, *44* (4), 2251–2259. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3226-7>.
- (211) Zargazi, M.; Entezari, M. H. Sonochemical versus Hydrothermal Synthesis of Bismuth Tungstate Nanostructures: Photocatalytic, Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Activities. *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *51*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.010>.
- (212) Adhikari, R.; Trital, H. M.; Rajbhandari, A.; Won, J.; Lee, S. W. Microwave Induced Morphology Evolution of Bismuth Tungstate Photocatalyst: Evaluation of Photocatalytic Activity under Visible Light. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15* (9), 7249–7253. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10576>.
- (213) Ge, M.; Liu, L. Sunlight-Induced Photocatalytic Performance of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Hierarchical Microspheres Synthesized via a Relatively Green Hydrothermal Route. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *25*, 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.12.026>.
- (214) Yang, Z.; Huang, L.; Xie, Y.; Lin, Z.; Fan, Y.; Liu, D.; Chen, L.; Zhang, Z.; Wang, X. Controllable Synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanoplate Self-Assembled Hierarchical Erythrocyte Microspheres via a One-Pot Hydrothermal Reaction with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *403*, 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.187>.
- (215) Zhang, L.; Man, Y.; Zhu, Y. Effects of Mo Replacement on the Structure and Visible-Light-Induced Photocatalytic Performances of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Photocatalyst. *ACS Catal.* **2011**, *1* (8), 841–848. <https://doi.org/10.1021/cs200155z>.
- (216) Yu, J.; Xiong, J.; Cheng, B.; Yu, Y.; Wang, J. Hydrothermal Preparation and Visible-Light Photocatalytic Activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Powders. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (6), 1968–1972.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.04.003>.

- (217) Hui, B.; Li, G.; Zhao, X.; Wang, L.; Wu, D.; Li, J.; Via, B. K. H-MoO<sub>3</sub> Microrods Grown on Wood Substrates through a Low-Temperature Hydrothermal Route and Their Optical Properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28* (4), 3264–3271. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5918-y>.

## Ábra- és táblázatjegyzék

1. ábra: Hidrotermális szintézisekhez általánosan használt autoklávcsalád (General Purpose Vessels, Parr Instruments, engedélyezve) .....	14
2. ábra: Hidrotermális szintézissel előállított: A) rutil $\text{TiO}_2$ nanorudak <sup>9</sup> és B) anatáz $\text{TiO}_2$ nanolemezek <sup>10</sup> .....	15
3. ábra: A hidrotermális módszerrel előállított hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) morfológiája az adalékok mennyiségének függvényében <sup>14</sup> ; $5,5 \times 10^{-4}$ M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ és a) $1 \times 10^{-4}$ M, b) $3,6 \times 10^{-4}$ M, c) $5 \times 10^{-4}$ M, d) $6 \times 10^{-4}$ M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .....	15
4. ábra: Hidrotermálisan szintetizált nanostruktúrák: A) $\text{SnO}_2$ oktaéderek <sup>15</sup> , B) Ag nanoszálak <sup>16</sup> , C) NiS nanovirág <sup>17</sup> .....	15
5. ábra: Különböző kristályrácsok: A) Sakktáblaszerű $\text{ReO}_3$ <sup>19</sup> , B) monoklin $\text{WO}_3$ <sup>22</sup> és C) hexagonális $\text{WO}_3$ <sup>18</sup> ...	17
6. ábra: Adalékanyagok hatása a h- $\text{WO}_3$ morfológiájára: A) nanoszálak $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ , B) nanorudak ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), C) nanoszálak ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), D) sün-forma ( $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ) <sup>63</sup> .....	20
7. ábra: A) Az ideális perovszkit rácsszerkezet <sup>19</sup> , B) A $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -ot felépítő $(\text{WO}_4)^{2-}$ és $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ rétegek <sup>91</sup> .....	23
8. ábra: Különböző pH-n előállított $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : A) pH 6 <sup>133</sup> , B) pH 1, C) pH 7, D) pH 11 <sup>131</sup> .....	25
9. ábra: A $\text{MoO}_3$ polimorfjai: A) ortorombos, $\alpha\text{-MoO}_3$ , B) monoklin, $\beta\text{-MoO}_3$ , C) hexagonális- $\text{MoO}_3$ <sup>139</sup> .....	28
10. ábra: Különböző morfológiával előállított $\text{MoO}_3$ : A) hasábos h- $\text{MoO}_3$ <sup>172</sup> , B) szálak $\alpha\text{-MoO}_3$ <sup>172</sup> , C) hálószerű $\alpha\text{-MoO}_3$ <sup>177</sup> , D) szemcsés $\alpha\text{-MoO}_3$ <sup>177</sup> és E) sünszerű $\alpha\text{-MoO}_3$ <sup>178</sup> .....	30
11. ábra: Az $(\text{COOH})_2$ szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A $\text{WO}_3$ -1-4 minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{WO}_3$ -1, nincs $(\text{COOH})_2$ , 180 °C, b) $\text{WO}_3$ -2, $(\text{COOH})_2$ , 180 °C, c) $\text{WO}_3$ -3, nincs $(\text{COOH})_2$ , 200 °C, d) $\text{WO}_3$ -4, $(\text{COOH})_2$ , 200 °C .....	40
12. ábra: Az $(\text{COOH})_2$ szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A $\text{WO}_3$ -1-4 minták SEM felvételei: $\text{WO}_3$ -1: nincs $(\text{COOH})_2$ , 180 °C, $\text{WO}_3$ -2: $(\text{COOH})_2$ , 180 °C, $\text{WO}_3$ -3: nincs $(\text{COOH})_2$ , 200 °C, $\text{WO}_3$ -4: $(\text{COOH})_2$ , 200 °C .....	41
13. ábra: Az különböző kationú adalékanyagok szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A $\text{WO}_3$ -5-14 minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{WO}_3$ -5, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C, b) $\text{WO}_3$ -6, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 200 °C, c) $\text{WO}_3$ -7, $\text{FeSO}_4$ , 180 °C, d) $\text{WO}_3$ -8, $\text{FeSO}_4$ , 200 °C, e) $\text{WO}_3$ -9, Mohr-só, 180 °C, f) $\text{WO}_3$ -10, Mohr-só, 200 °C, g) $\text{WO}_3$ -11, vastimsó, 180 °C, h) $\text{WO}_3$ -12, vastimsó, 200 °C, i) $\text{WO}_3$ -13, $\text{FeCl}_3$ , 180 °C, j) $\text{WO}_3$ -14, $\text{FeCl}_3$ , 200 °C .....	42
14. ábra: Az különböző kationú adalékanyagok szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A $\text{WO}_3$ -5-14 minták SEM felvételei: $\text{WO}_3$ -5: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C, $\text{WO}_3$ -6: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 200 °C, $\text{WO}_3$ -7: $\text{FeSO}_4$ , 180 °C, $\text{WO}_3$ -8: $\text{FeSO}_4$ , 200 °C, $\text{WO}_3$ -9: Mohr-só, 180 °C, $\text{WO}_3$ -10: Mohr-só, 200 °C, $\text{WO}_3$ -11: vastimsó, 180 °C, $\text{WO}_3$ -12: vastimsó, 200 °C, $\text{WO}_3$ -13: $\text{FeCl}_3$ , 180 °C, $\text{WO}_3$ -14: $\text{FeCl}_3$ , 200 °C .....	43
15. ábra: A $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 1, 24 h) h- $\text{WO}_3$ nanorudak ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C) és $\text{FeWO}_4$ nanolemezek ( $\text{FeSO}_4$ , 200 °C) TEM felvételei .....	44
16. ábra: A $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 1, 24 h) h- $\text{WO}_3$ nanorudak ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C) és $\text{FeWO}_4$ nanolemezek ( $\text{FeSO}_4$ , 200 °C) FT-IR (A), Raman (B) és UV-Vis spektruma (C) .....	46
17. ábra: A különböző anionú adalékanyagok szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A $\text{WO}_3$ -5-6, 15-16 és 19-20 minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{WO}_3$ -5, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C, b) $\text{WO}_3$ -6, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 200 °C, c) $\text{WO}_3$ -15, $\text{NaClO}_4$ , 180 °C, d) $\text{WO}_3$ -16, $\text{NaClO}_4$ , 200 °C, e) $\text{WO}_3$ -19, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ és $\text{NaClO}_4$ , 180 °C, f) $\text{WO}_3$ -20, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ és $\text{NaClO}_4$ , 200 °C .....	47
18. ábra: A különböző anionú adalékanyagok szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 24 h). A $\text{WO}_3$ -5-6, 15-16 és 19-20 minták SEM felvételei. $\text{WO}_3$ -5: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 180 °C, $\text{WO}_3$ -6: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 200 °C, $\text{WO}_3$ -15: $\text{NaClO}_4$ , 180 °C, $\text{WO}_3$ -16, $\text{NaClO}_4$ , 200 °C, $\text{WO}_3$ -19, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ és $\text{NaClO}_4$ , 180 °C, $\text{WO}_3$ -20, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ és $\text{NaClO}_4$ , 200 °C .....	48
19. ábra: Az erősen savas, 0,1-es pH szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 0,1, 180 °C, 24 h). A $\text{WO}_3$ -24-30 minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{WO}_3$ -24, nincs adalék, b) $\text{WO}_3$ -25, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , c) $\text{WO}_3$ -26, $\text{NaClO}_4$ , d) $\text{WO}_3$ -27, 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e) $\text{WO}_3$ -28, 2,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , f) $\text{WO}_3$ -29, 5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , g) $\text{WO}_3$ -30, 7,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	50

20. ábra: Az erősen savas, 0,1-es pH szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 0,1, 180 °C, 24 h). A $\text{WO}_3$ -24-30 minták SEM felvételei. $\text{WO}_3$ -24: nincs adalék, $\text{WO}_3$ -25: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{WO}_3$ -26: $\text{NaClO}_4$ , $\text{WO}_3$ -27: 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -28: 2,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -29: 5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -30: 7,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	50
21. ábra: Az 1-es pH szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 180 °C, 24 h). A $\text{WO}_3$ -3, 5, 15, 31-34 minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{WO}_3$ -3, nincs adalék, b) $\text{WO}_3$ -5, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , c) $\text{WO}_3$ -15, $\text{NaClO}_4$ , d) $\text{WO}_3$ -31, 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e) $\text{WO}_3$ -32, 2,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , f) $\text{WO}_3$ -33, 5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , g) $\text{WO}_3$ -34, 7,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	51
22. ábra: Az 1-es pH szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 180 °C, 24 h). A $\text{WO}_3$ -3, 5, 15, 31-34 minták SEM felvételei. $\text{WO}_3$ -3: nincs adalék, $\text{WO}_3$ -5: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{WO}_3$ -15: $\text{NaClO}_4$ , $\text{WO}_3$ -31: 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -32: 2,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -33: 5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -34: 7,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	52
23. ábra: Az erősen savas, 0,1-es pH szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 0,1, 200 °C, 24 h). A $\text{WO}_3$ -35-41 minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{WO}_3$ -35, nincs adalék, b) $\text{WO}_3$ -36, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , c) $\text{WO}_3$ -37, $\text{NaClO}_4$ , d) $\text{WO}_3$ -38, 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e) $\text{WO}_3$ -39, 2,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , f) $\text{WO}_3$ -40, 5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , g) $\text{WO}_3$ -41, 7,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	53
24. ábra: Az erősen savas, 0,1-es pH szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 0,1, 200 °C, 24 h). A $\text{WO}_3$ -35-41 minták SEM felvételei. $\text{WO}_3$ -35: nincs adalék, $\text{WO}_3$ -36: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{WO}_3$ -37: $\text{NaClO}_4$ , $\text{WO}_3$ -38: 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -39: 2,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -40: 5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -41: 7,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	54
25. ábra: Az 1-es pH szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 200 °C, 24 h). A $\text{WO}_3$ -4, 6, 16 és 42-45 minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{WO}_3$ -4, nincs adalék, b) $\text{WO}_3$ -6, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , c) $\text{WO}_3$ -16, $\text{NaClO}_4$ , d) $\text{WO}_3$ -42, 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e) $\text{WO}_3$ -43, 2,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , f) $\text{WO}_3$ -44, 5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , g) $\text{WO}_3$ -45, 7,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	55
26. ábra: Az 1-es pH szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában (pH 1, 200 °C, 24 h). A $\text{WO}_3$ -4, 6, 16 és 42-45 minták SEM felvételei: $\text{WO}_3$ -4: nincs adalék, $\text{WO}_3$ -6: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{WO}_3$ -16: $\text{NaClO}_4$ , $\text{WO}_3$ -42: 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -43: 2,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -44: 5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{WO}_3$ -45: 7,5 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	56
27. ábra: A $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 0,1, 180 °C, 24 h) mintákról készült TEM felvételek. $\text{WO}_3$ -25: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{WO}_3$ -26: $\text{NaClO}_4$ , $\text{WO}_3$ -27: 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	57
28. ábra: A $\text{Na}_2\text{WO}_4$ és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 0,1, 180 °C, 24 h) minták jellegzetes FT-IR (A), Raman (B) és UV-Vis (C) spektrumai. $\text{WO}_3$ -25: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{WO}_3$ -26: $\text{NaClO}_4$ , $\text{WO}_3$ -27: 1,25 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	59
29. ábra: A különböző hőmérsékleten előállított $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -1, 150 °C, 24 h, b) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -2, 170 °C, 24 h, c) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3, 200 °C, 24 h, d) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -4, 200 °C, 12 h, e) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5, 200 °C, 6 h .....	60
30. ábra: A különböző hőmérsékleten előállított $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ minták SEM felvételei. $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -1: 150 °C, 24 h, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -2: 170 °C, 24 h, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3: 200 °C, 24 h, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -4: 200 °C, 12 h, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5: 200 °C, 6 h .....	60
31. ábra: A különböző prekursor-oldat pH-val előállított $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ minták XRD diffraktogramjai (200 °C, 24 h): a) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -6, pH 0,6, b) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7, pH 1,25, c) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -8, pH 2,5, d) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9, pH 5,5, e) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -10, pH 7,5, f) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -11, pH 9,5, g) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -12, pH 11,5, h) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -13, pH 13,5 .....	62
32. ábra: A különböző prekursor-oldat pH-val előállított $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ minták SEM felvételei (200 °C, 24 h). $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -6: pH 0,6, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7: pH 1,25, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -8: pH 2,5, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9: pH 5,5, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -10: pH 7,5, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -11: pH 9,5, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -12: pH 11,5, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -13: pH 13,5.....	63
33. ábra: A $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , $\text{HNO}_3$ és $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ hidrotermális reakciójában különböző hőmérsékleten előállított (pH 0,3, 24 h) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ minták TEM felvételei .....	64
34. ábra: A $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , $\text{HNO}_3$ és $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ hidrotermális reakciójában különböző hőmérsékleten előállított (pH 0,3, 24 h) $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ minták FT-IR (A), Raman (B) és UV-Vis (C) spektrumai .....	65
35. ábra: A különböző hőmérsékleten és reakcióidővel előállított $\text{MoO}_3$ minták XRD diffraktogramjai: a) $\text{MoO}_3$ -1, 90 °C, 3 h, b) $\text{MoO}_3$ -2, 90 °C, 6 h, c) $\text{MoO}_3$ -3, 210 °C, 3 h, d) $\text{MoO}_3$ -4, 210 °C, 6 h, e) $\text{MoO}_3$ -5, 240 °C, 3 h, f) $\text{MoO}_3$ -6, 240 °C, 6 h .....	66
36. ábra: A különböző hőmérsékleten és reakcióidővel előállított $\text{MoO}_3$ minták SEM felvételei. $\text{MoO}_3$ -1: 90 °C, 3 h, $\text{MoO}_3$ -2: 90 °C, 6 h, $\text{MoO}_3$ -3: 210 °C, 3 h, $\text{MoO}_3$ -4: 210 °C, 6 h, $\text{MoO}_3$ -5: 240 °C, 3 h, $\text{MoO}_3$ -6: 240 °C, 6 h .....	67

37. ábra: A különböző hőmérsékleten, reakcióidővel és adalékanyaggal előállított MoO <sub>3</sub> minták XRD diffraktogramjai: a) MoO <sub>3</sub> -7, 240 °C, 3 h, CTAB, b) MoO <sub>3</sub> -8, 240 °C, 6 h, CTAB, c) MoO <sub>3</sub> -9, 240 °C, 3 h, CrCl <sub>3</sub> , d) MoO <sub>3</sub> -10, 240 °C, 6 h, CrCl <sub>3</sub> .....	68
38. ábra: A különböző hőmérsékleten, reakcióidővel és adalékanyaggal előállított MoO <sub>3</sub> minták SEM felvételei. MoO <sub>3</sub> -7: 240 °C, 3 h, CTAB, MoO <sub>3</sub> -8: 240 °C, 6 h, CTAB, MoO <sub>3</sub> -9: 240 °C, 3 h, CrCl <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> -10: 240 °C, 6 h, CrCl <sub>3</sub> .....	69
39. ábra: Az előállított különböző MoO <sub>3</sub> fázisok FT-IR (A), Raman (B) és UV-Vis (C) spektrumai. MoO <sub>3</sub> -1: 90 °C, 3 h, hexagonális fázis, MoO <sub>3</sub> -8: 240 °C, 6 h, CTAB, ortorombos fázis, MoO <sub>3</sub> -11: 240 °C, 6 h, CrCl <sub>3</sub> , monoklin fázis.....	71
1. táblázat: A Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> és HCl különböző adalékanyagokkal és hőmérsékleteken elvégzett hidrotermális reakcióinak paraméterei (pH 1 és 24 h).....	33
2. táblázat: A Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> és HCl különböző pH-kon és adalékokkal elvégzett hidrotermális reakcióinak körülményei (24 h).....	34
3. táblázat: A Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> és Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> hidrotermális reakcióinak körülményei .....	35
4. táblázat: Az AHM és HNO <sub>3</sub> hidrotermális reakcióinak körülményei.....	35
5. táblázat: A Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 1, 24 h) h-WO <sub>3</sub> nanorudak (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 180 °C) és FeWO <sub>4</sub> nanolemezek (FeSO <sub>4</sub> , 200 °C) EDX eredményei .....	45
6. táblázat: A Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> és HCl hidrotermális reakciójában különböző adalékkal előállított (pH 0,1, 180 °C, 24 h) minták fajlagos felület méretének (S <sub>BET</sub> ) és EDX eredményei. WO <sub>3</sub> -25: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub> -26: NaClO <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub> -27: 1,25 ml CH <sub>3</sub> COOH.....	58
7. táblázat: A Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> és Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> hidrotermális reakciójában különböző hőmérsékleten előállított (pH 0,3, 24 h) Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> minták fajlagos felület (S <sub>BET</sub> ), kristallitméret és EDX eredményei .....	64
8. táblázat: Az előállított különböző MoO <sub>3</sub> fázisok fajlagos felület méret (S <sub>BET</sub> ) és EDX eredményei. MoO <sub>3</sub> -1: 90 °C, 3 h, hexagonális fázis, MoO <sub>3</sub> -8: 240 °C, 6 h, CTAB, ortorombos fázis, MoO <sub>3</sub> -11: 240 °C, 6 h, CrCl <sub>3</sub> , monoklin fázis.....	70

## A doktori értekezés tézispontjai

1. Elsőként vizsgáltam a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában a  $\text{FeSO}_4$  és  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  hatását, 180 és 200 °C-on. A  $\text{FeSO}_4$  adalék 180 °C-on keverék ( $\text{h-WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeWO}_4$ ), 200 °C-on pedig tiszta  $\text{FeWO}_4$ -ot eredményezett, eddig egyedülálló módon nanolemezes morfológiával. A  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  esetében keverék fázisú termék keletkezett. [1]
2. Elsőként tanulmányoztam összetett anionú adalékanyagok, vagyis a  $\text{NaClO}_4$  és  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , illetve a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaClO}_4$  együttes hatását a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában, 180 és 200 °C-on. A  $\text{NaClO}_4$  négyszöges megjelenésű  $\text{o-WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ -t eredményezett, míg a  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  esetén, vízoldható foszfovolframátok képződése miatt nem képződött szilárd fázisú termék. A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaClO}_4$  együttes alkalmazásakor nanorudas  $\text{h-WO}_3$  keletkezett, bizonyítva a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  meghatározó szerepét a kristálynövekedésben. [2]
3. Elsőként állítottam elő  $\text{m-WO}_3$ -ot adalék nélküli, egylépéses hidrotermális módszerrel és tisztáztam az erősen savas, 0,1-es pH szerepét a  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  és  $\text{HCl}$  hidrotermális reakciójában. [3]
4. Vizsgáltam a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hidrotermális előállításában a teljes pH tartomány hatását beleértve az erősen savas ( $\text{pH} < 1$ ) és erősen lúgos ( $\text{pH} > 13$ ) tartományt is, amelyre eddig még nem volt példa a szakirodalomban. Kimutattam, hogy az erősen savas tartományban is minden esetben lemezes  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  keletkezik, amely erősen lúgos tartományban teljesen kocka- és oktaéderszerű  $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$  fázissá alakul. [4]
5. A  $\text{MoO}_3$  hidrotermális előállítása során elsőként vizsgáltam a  $\text{CrCl}_3$  adalék hatását 240 °C-on egylépéses reakcióban. Megállapítottam, hogy eddig egyedülálló módon, metastabil, nanolemezes  $\beta\text{-MoO}_3$  fázist eredményez, amelyet elsőként sikerült előállítani egylépéses hidrotermális módszerrel. [5]

## A doktorjelölt publikációs listája

- [1] Teodóra Nagyné Kovács, György Pokol, Fanni Gáber, Dávidné Nagy, Tamás Igricz, István Endre Lukács, Zsolt Fogarassy, Katalin Balácsi, Imre M. Szilágyi, Preparation of Iron Tungstate ( $\text{FeWO}_4$ ) nanosheets by hydrothermal method, *Materials Research Bulletin* 95 (2017) 563–569, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.08.03  
(IF 2018: 3,355, független idézők: 9)
- [2] Teodóra Nagyné-Kovács, Adrienn Malik, Arshak Szenkovits, István Endre Lukács, Imre M. Szilágyi, György Pokol, Effects of different anions upon the  $\text{WO}_3$  morphology and structure, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 19 (2019) 498-501, doi: 10.1166/jnn.2019.15790  
(IF 2018: 1,334, független idézők: -)
- [3] Teodóra Nagyné-Kovács, István Endre Lukács, Anna Szabó, Klara Hernadi, Tamás Igricz, Krisztina László, Imre M. Szilágyi, György Pokol, Effect of pH in the hydrothermal preparation of monoclinic tungsten oxide (előkészületben)
- [4] Teodóra Nagyné-Kovács, Gubakhanim Shahnazarova, István Endre Lukács, Anna Szabó, Klara Hernadi, Tamás Igricz, Krisztina László, Imre M. Szilágyi, György Pokol, Effect of pH in the hydrothermal preparation of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanostructures, *Materials*, 12 (2019), 1728, doi: 10.3390/ma12111728  
(IF 2018: 2,972, független idézők: -)
- [5] Teodóra Nagyné-Kovács, Levente Studnicka, István Endre Lukács, Tamás Igricz, Krisztina László, Imre M. Szilágyi, György Pokol, Preparation of monoclinic  $\text{MoO}_3$  nanosheets by hydrothermal method (előkészületben)

### *Disszertációhoz szorosan nem kapcsolódó publikációk*

1. Tatjana Dedova, Ilona Oja Acik, Zengjun Chen, Atanas Katerski, Kirill Balmassov, Inga Gromoko, Teodóra Nagyné-Kovács, Imre M. Szilágyi, Malle Krunks, Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanorods by surface treatment with  $\text{HAuCl}_4$ : Synergic effects through an electron scavenging, plasmon resonance and surface hydroxylation (előkészületben)

2. Teodóra Nagyné-Kovács, Boglárka Mészáros, Mónika Molnár, Mária Tolner, István Endre Lukács, Imre M. Szilágyi, György Pokol, Hydrothermal synthesis of Sr-doped hydroxyapatite and its antibacterial activity, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, elfogadva (2019)  
(IF 2018: 1,382, független idézők: -)
3. Tünde Dudás, Teodóra Nagyné Kovács, Imre Miklós Szilágyi, Ferenc Mester, Measuring the changes in the quantity of silver in silver-enabled textiles by a newly developed portable device, *AATCC Journal of Research* 19 (2019) 22-29, doi: 10.14504/ajr.6.4.4  
(IF: -, független idézők: -)
4. Teodóra Nagyné-Kovács, Levente Studnicka, Annamária Kincses, Gabriella Spengler, Mónika Molnár, Mária Tolner, István Endre Lukács, Imre M. Szilágyi, György Pokol, Synthesis and characterization of Sr and Mg-doped hydroxyapatite by a simple precipitation method, *Ceramics International*, 4 (2018) 22976-22982, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.096  
(IF 2018: 3,450, független idézők: -)
5. Cristina Maria Vladut, Susana Mihaiu, Imre M. Szilágyi, Teodóra Nagyné Kovács, Irina Atkinson, Oana Cătălina Mocioiu, Simona Petrescu, Maria Zaharescu, Thermal investigations of the Sn–Zn–O gels obtained by sol–gel method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7641-9  
(IF 2018: 2,471, független idézők: -)
6. Ragács Nikoletta, Nagyné Kovács Teodóra, Szilágyi Imre Miklós, Kerekes Zsuzsanna, Hőszigetelők Termoanalitikai Vizsgálata Környezetszennyezés Szempontjából, *Védelem Tudomány*, 2018, 3 (2) 35-50  
(IF: -, független idézők: -)
7. Imre Miklós Szilágyi, Teodóra Nagyné Kovács, Dávid Hunyadi, Alex Leandro Andrade De Lucena, Thermal decomposition of ammonium molybdates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124 (2016) 1013–1021, doi: 10.1007/s10973-015-5201-0  
(IF 2018: 2,471, független idézők: 21)
8. Stefan I. Boyadjiev, Teodóra Nagy-Kovács, István Lukács, Imre M. Szilágyi, Photocatalytic properties of h-WO<sub>3</sub> nanoparticles obtained by annealing and h-WO<sub>3</sub>

nanorods prepared by hydrothermal method, AIP Conference Proceedings, 1722 (2015),  
140003-1–140003-4, doi: 10.1063/1.4944193

( IF: -, független idézők: -)

## Konferencia előadások, poszterek

1. Teodóra Nagyné Kovács, Nanoszerkezetű volfrám-oxidok és volframátok hidrotermális előállítása, Oláh György XVI. Oláh György Doktori Iskola PhD Konferencia, 2019.01.31., Budapest (előadás)
2. Teodóra Nagyné Kovács, Dávid Hunyadi, Alex Leandro Andrade De Lucena, Imre Miklós Szilágyi, Pokol György, Thermal decomposition of ammonium molybdates, ESTAC12, 2018.08.27-30., Brasov, Románia (poszter)
3. Teodora Nagyne Kovacs, Levente Studnicka, Gubakhanim Shahnazarova, Imre Miklos Szilágyi, Istvan Lukacs, Gyorgy Pokol, Preparation of photocatalytic tungsten and molybdenum oxides and tungstates by hydrothermal method, EMRS Spring meeting, 2018.06.18-22., Strasbourg, Franciaország (poszter)
4. Nagyné Kovács Teodóra, Studnicka Levente, Spengler Gabriella, Pokol György, Szilágyi Imre Miklós, Stronciummal és magnéziummal adalékolt hidroxapatitok előállítása és vizsgálata, MKE Analitikai Napok, 2018.04.23-24., Balatonszemes (előadás)
5. Teodóra Nagyné Kovács, Dávid Hunyadi, Alex Leandro Andrade De Lucena, Imre Miklós Szilágyi, Thermal decomposition of ammonium molybdates, Oláh György XV. Oláh György Doktori Iskola PhD Konferencia, 2018.02.01., Budapest (poszter)
6. Nagyné Kovács Teodóra, Studnicka Levente, Spengler Gabriella, Pokol György, Szilágyi Imre Miklós, Stronciummal és magnéziummal adalékolt hidroxapatitok előállítása és vizsgálata, PhD hallgatók anyagtudományi napja XVII., 2017.12.04., Pannon Egyetem, Veszprém (előadás)
7. Nagyné Kovács Teodóra, Studnicka Levente, Spengler Gabriella, Pokol György, Szilágyi Imre Miklós, Stronciummal és magnéziummal adalékolt hidroxapatitok előállítása és vizsgálata, XL. Kémiai Előadói Napok, 2017.10.16-18., Szeged (előadás)
8. Nagyné Kovács Teodóra, Imre Miklós Szilágyi, István Lukács, György Pokol, Preparation of iron tungstate ( $\text{FeWO}_4$ ) nanosheets by hydrothermal method, YUCOMAT 2017, 2017.09.04-08., Herceg Novi, Montenegró (előadás)
9. Teodóra Nagyné Kovács, Dávid Hunyadi, Alex Leandro Andrade de Lucena, Imre Miklós Szilágyi, György Pokol, Thermal decomposition of ammonium molybdates, 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 (Joint Czech-

Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, 2017.06.06-09., Budapest (poszter)

10. Nagyné Kovács Teodóra, Imre Miklós Szilágyi, István Lukács, György Pokol, Preparation of iron tungstate ( $\text{FeWO}_4$ ) nanosheets by hydrothermal method, Oláh György XIV. Oláh György Doktori Iskola PhD Konferencia, 2017.02.02., Budapest (poszter)
11. Nagyné Kovács Teodóra, Imre Miklós Szilágyi, István Lukács, György Pokol, Preparation of iron tungstate ( $\text{FeWO}_4$ ) nanosheets by hydrothermal method, International Conference of Physical Chemistry, 2016.09.21-24., Galati, Románia (előadás)
12. Kovács Teodóra, Ammónium-molibdátok termikus bomlása, MKE Termoanalitikai Szeminárium, 2015.11.27., Pécs (előadás)
13. Kovács Teodóra, Vas-volframát ( $\text{FeWO}_4$ ) nanolemezek előállítása hidrotermális eljárással, XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, 2015.10.26-28., Szeged (előadás)
14. Kovács Teodóra, Vas-volframát ( $\text{FeWO}_4$ ) nanolemezek előállítása hidrotermális eljárással, XXXII. OTDK Konferencia, Kémiai és Vegyipari Szekció, 2015.04.09-11., Pannon Egyetem Mérnöki Kar, Veszprém (előadás)
15. Kovács Teodóra, Vas-volframát ( $\text{FeWO}_4$ ) nanolemezek előállítása hidrotermális eljárással, BME-VBK TDK konferencia, Anyagtudomány és Polimerkémia Szekció, 2014.11.11., Budapest, 2. helyezés (előadás)