



Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

OTDK dolgozat

Vas-volframát (FeWO_4) nanolemezek előállítása hidrotermális eljárással

Készítette: Kovács Teodóra

Vegyésszmérnök Msc, Analitikai és szerkezetvizsgálati szakirány

Témavezetők: Dr. Szilágyi Imre Miklós

Tudományos munkatárs

MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Dr. Lukács István

Tudományos munkatárs

MTA TTK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

2014

Budapest

Tartalomjegyzék

2. Rövidítésjegyzék	4
3. Bevezetés	5
4. Irodalmi rész	7
4.1. Hidrotermális eljárás	7
4.1.1. Hidrotermális eljárás története	7
4.1.2. Hidrotermális előállítás jellemzése	7
4.2. Hexagonális volfrám-oxid	9
4.2.1. Hexagonális volfrám-oxid jellemzése és felhasználása	9
4.2.2. Hexagonális volfrám-oxid hidrotermális előállítása	10
4.3. Köbös volfrám-oxid	11
4.4. Fém-volframátok	11
4.4.1. Fém-volframátok jellemzése	11
4.4.2. Fém-volframátok felhasználása	13
4.4.3. Fém-volframátok előállítása hidrotermális módszerrel	14
4.4.4. Vas-volframát jellemzése és felhasználása	16
4.4.5. Vas-volframát hidrotermális előállítása és morfológiája	17
5. Kísérleti rész	20
5.1. A kutatómunka menete, célkitűzései	20
5.2. Hidrotermális szintézis	22
5.2.1. Eszközök	22
5.2.2. Felhasznált anyagok	22
5.2.3. A hidrotermális reakciók menete	22
5.3. Analitikai vizsgálatokhoz használt készülékek adatai	23
6. Eredmények és értékelésük	25
6.1. Vizsgálatok az oxálsav szerepének felderítésére	25
6.1.1. Oxálsav nélkül, 180 °C (1. minta)	25
6.1.2. Oxálsav, 200 °C (2. minta)	26
6.2. Szulfát segédanyagok szerepének vizsgálata	26
6.2.1. Na ₂ SO ₄ szerepének vizsgálata	26
6.2.1.1 Na ₂ SO ₄ , 180 °C (3. minta)	26

6.2.1.2. Na ₂ SO ₄ , 200 °C (4. minta).....	27
6.2.2. FeSO ₄ szerepe	28
6.2.2.1. FeSO ₄ , 180 °C (5. minta).....	28
6.2.2.2. FeSO ₄ , 200 °C (6. minta).....	29
6.2.3. Mohr-só szerepe.....	29
6.2.3.1. Mohr-só, 180 °C (7. minta)	29
6.2.3.2. Mohr-só, 200 °C (8. minta)	30
6.2.4. Az ammónium-vastimsó szerepének vizsgálata	31
6.2.4.1. Ammónium-vastimsó, 180 °C (9. minta)	31
6.2.4.2. Ammónium-vastimsó, 200 °C (10. minta)	31
6.2.5 A vas(III)-klorid szerepének vizsgálata	32
6.2.5.1. FeCl ₃ , 180 °C (11. minta)	32
6.2.5.2. FeCl ₃ , 200 °C (12. minta)	33
6.3. A hidrotermális reakciók eredményeinek kiértékelése	33
6.3.1. Az oxálsav szerepe.....	33
6.3.2. A Na ₂ SO ₄ és FeSO ₄ szerepe	34
6.3.3. A Mohr-só szerepe	35
6.3.4. Az ammónium-vastimsó szerepe	35
6.3.5. A vas(III)-klorid szerepe	35
6.3.6. Az FeWO ₄ nanolemezeinek kialakulása	35
6.4. A h-WO₃ nanorudak és FeWO₄ nanolemezek részletes jellemzése	37
6.4.1. EDX	37
6.4.2. TEM	39
6.4.3. FT-IR.....	40
6.4.4. Raman	42
6.4.5. UV-Vis.....	43
6.4.6. Fotokatalízis.....	44
7. Összefoglalás	46
8. Köszönetnyilvánítás.....	49
9. Irodalomjegyzék	50

2. Rövidítésjegyzék

Rövidítés	Rövidített kifejezés
BME	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
MFA	Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
XRD	X-ray diffraction
SEM	Scanning electron microscopy
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
TEM	Transmission electron microscopy
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
Raman	Raman spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet-Visible light spectroscopy
ICDD	International Center for Diffraction Data
h-WO ₃	Hexagonális volfrám-oxid
c-WO ₃	Köbös volfrám-oxid
FeWO ₄	Vas-volframát

3. Bevezetés

Az elmúlt években megnőtt az érdeklődés a volfrám-oxidok (WO_{3-x}) iránt, azok kiváló tulajdonságai és sokféle alkalmazhatósága miatt. Felhasználási területeik közé tartozik a félvezetőként való alkalmazásuk fotoanódként fotoelektromkémiai cellákban [1] vagy fotokatalizátorként [2], gázszenzorként [3-4], illetve katalizátorként [5-6]. A volfrám-oxidok legelterjedtebb módosulata a monoklin WO_3 , de jelentős képviselője a hexagonális szerkezetű volfrám-trioxid (h- WO_3) is, aminek sajátos üreges, hatszög alakú csatornás szerkezete van és többek között hatékonyan alkalmazható gázszenzorként [4]. A legritkébb WO_3 módosulat a köbös (c-) WO_3 [4].

Egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert a volfrám fémvegyületei, a fém-volframátok is. A volfrám átmeneti fémekkel alkotott vegyületei, úgymint például a cink-volframát (ZnWO_4), mangán-volframát (MnWO_4) vagy a kalcium-volframát (CaWO_4) sokféle felhasználásban előfordulnak. Alkalmazzák őket például szcintillációs detektorokban, lézerkristályként, mágneses anyagokként, de akár mikrohullámú alkalmazásokban is [7]. Kiemelkedő jelentőségű közülük a vas-volframát (FeWO_4) mágneses és optikai tulajdonságai miatt [8].

A h- WO_3 -at és a FeWO_4 -et számos módon elő lehet állítani. Ezek közül elterjedt módszer a hidrotermális eljárás alacsony hőmérséklete, energiaigénye és egyszerűsége miatt. Mindkét vegyület hidrotermális szintézise nátrium-volframátból (Na_2WO_4) és sósavból indul ki.

A h- WO_3 hidrotermális előállítása során adalékanyagok hozzáadásával befolyásolni lehet a termék morfológiáját, összetételét. Ha a kiindulási reakcióelegyhez alkálifém (pl. Na_2SO_4 , Li_2SO_4) vagy ammónium-szulfátokat adnak, akkor a szulfát só kationjától függően h- WO_3 nanoszálak, nanorudak, nanosünök vagy éppen nanoszalagok is keletkezhetnek. Ha viszont vas-szulfáttal (FeSO_4) végzik el a reakciót, akkor köbös kristályszerkezetű WO_3 (c- WO_3) lesz a termék, nem pedig hexagonális [9]. Az FeWO_4 hidrotermális előállítása során a Na_2WO_4 és HCl elegyéhez általában Mohr-sót, azaz $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t, FeSO_4 -et vagy vas-kloridot (FeCl_3) adtak [8, 11-15].

Felmerül kérdésként, hogy mi az oka, hogy amíg a tiszta vas-szulfát adalékanyag alkalmazása esetén a reakció c-WO₃-at eredményez, addig a Mohr-só adagolása már FeWO₄-et. Vajon a Mohr-só ammónium ionjai okozzák a különbséget? Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy ha (NH₄)₂SO₄-et vagy Na₂SO₄-et adnak a reakcióelegyhez, akkor h-WO₃ lesz a termék.

Kutatómunkám során a különféle kationt tartalmazó szulfátok hatását szerettem volna vizsgálni a Na₂WO₄ és HCl a reakciójára. Tanulmányozni szerettem volna az eltérő minőségű kationok szerepét a keletkező termékek kristályszerkezetének és morfológiájának alakulásában. Így adalékanyagként megvizsgáltam a Na₂SO₄, FeSO₄, Mohr-só [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O], ammónium-vastimsó [NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O] és FeCl₃ hatását is. Így fel tudtam deríteni, hogyan befolyásolja a reakciót, ha a szulfát kationja Fe⁺ és/vagy NH₄⁺, alkálifém ion (Na⁺), Fe²⁺ vagy Fe³⁺, illetve ha a szulfát ion helyett Cl⁻ az anion.

A hidrotermális reakciók érzékenyek a reakcióhőmérséklet változtatására, így ennek hatását is tanulmányozni szerettem volna. A Na₂WO₄ és HCl reakcióját tehát nemcsak 180 °C-on, hanem 200 °C-on is elvégeztem minden szulfát segédanyag felhasználásával.

A 24 órán át tartó reakciókat követően a termékeket szűrés, és mosás után kemencében szárítottam, majd azok kristályos fázisait, szerkezetét röntgen-pordiffrakcióval (XRD), a keletkezett nanostruktúrák alakját, méretét pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópiával (SEM-EDX, TEM) tanulmányoztam. Optikai tulajdonságaik vizsgálatát UV-Vis, kötéseit és szerkezetét pedig FT-IR és Raman spektroszkópiával vizsgáltam. Végül a termékek fotokatalitikus aktivitását mértem.

4. Irodalmi rész

4.1. Hidrotermális eljárás

4.1.1. Hidrotermális eljárás története

Az elmúlt évtizedekben nagy hangsúlyt kapott a kémiai szintézisek terén az ún. lágy kémia (soft chemistry), amely kezdeményezés az 1970-es évek végén indult [16]. A lágy kémia tulajdonképpen kémiai eljárások azon csoportja, amelyeket szilárd anyagok előállítására használnak magas hőmérséklet és nyomás teljes mellőzésével vagy azok minimális szükséges használata mellett. Más szavakkal olyan módszerek alkalmazása, melyek nem igényelnek extrém körülményeket, hanem kivitelezhetők enyhe kísérleti paraméterek mellett is [17].

A lágy kémiai eljárások közé tartoznak általánosan a hidrotermális szintézisek, mikrohullámot felhasználó hidrotermális szintézisek, a különféle oldatokból történő kiváláson alapuló vagy egyéb nedves kémiai eljárások, valamint gőzfázisú hidrolízisek (gőzből való kicsapódáson alapuló reakciók), illetve fémorganikus vegyületek gőz halmazállapotú termikus bomlása [16].

Ezen módszereket ma már széles körben alkalmazzák különféle oxid és kalkogenid nanoporok előállítására. A jelenlegi lágy kémia által kifejlesztett eljárások lehetővé teszik a részecskék kialakulása során azok méretének, illetve kristályossági fokának szabályozását a különböző megoldások segítségével [16].

4.1.2. Hidrotermális eljárás jellemzése

A lágy kémiai eljárások közül a hidrotermális előállítás olyan heterogén kémiai reakcióként definiálható, mely valamely oldószer (vizes vagy nem-vizes oldószer) jelenlétében, szobahőmérséklet feletti hőmérsékleten és 1 atm-tól magasabb nyomáson, zárt rendszerben játszódik le [18]. A vizes közegben lejátszódó reakciókat 'hidrotermális', míg a nem-vizes közegben lejátszódókat 'szolvotermális' szintéziseknek nevezik.

A hidrotermális technológia fontossága nanoporok előállítására vonatkozóan egyre jobban előtérbe kerül, hiszen a nanotechnológiában használt speciális anyagok ilyen módon könnyen előállíthatók. A nanotechnológiában használt anyagok olyan szerves vagy szervetlen anyagok vagy ezek keveréke, melyek megmunkálásával különleges fizikai és kémiai tulajdonságokat érnek el. Ezen anyagok előállításában a hidrotermális eljárás magasfokú tisztaságot és homogenitást, kristályszimmetriát, szűk részecskeméret-eloszlást, metastabil vegyületek képződését stb. biztosít [17].

Előnyei miatt fontos szintézis módszer számos technológiai alkalmazás, úgy mint az elektronika, optoelektronika, katalízis, kerámiák, mágneses adattárolás, orvosbiológia stb. terén. A hidrotermális technika nemcsak a monodiszperz és az igen homogén nanorészecskék előállításában segít, hanem az egyik legelőnyösebb eljárás a nanohibrid rendszerek és nanokompozitok szintézisében is [17].

A hidrotermális körülmények igen magas belső nyomást eredményeznek a zárt rendszerben, ami lehetővé teszi, hogy alacsony forráspontú oldószereket magas hőmérsékletre, a forráspontjuk fölé hevítsék. Így a reakciók magasabb hőfokon is kivitelezhetőek és a kapott termékek általában jól kristályosodottak [19].

A hidrotermális feltételek mellett lejátszódó reakciók kivitelezéséhez szükség van egy nyomástartó edényre, amely ellenáll a korrozív oldószereknek is, és képes a magas hőmérséklet és nyomás tartására. A legmegfelelőbb eszköz erre az autokláv, nyomásálló reaktor, ún. bomba. Egy autoklávnak a következő jellemzőknek kell megfelelnie:

1. Savaknak, lúgoknak, oxidáló anyagoknak ellenálló legyen.
2. Könnyen összeszerelhető/szétszerelhető legyen.
3. Megfelelő ideig tartsa a kívánt hőmérsékletet.
4. Szivárgásmentességet biztosítson.

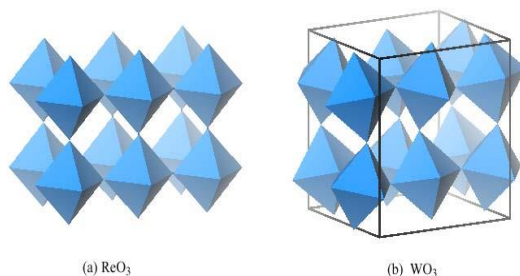
Károsodás nélkül bírja a magas hőmérsékletet és nyomást hosszú ideig is úgy, hogy ne legyen szüksége megmunkálásra vagy kezelésre minden egyes folyamat után. [18]

4.2. Hexagonális volfrám-oxid

4.2.1. Hexagonális volfrám-oxid jellemzése és felhasználása

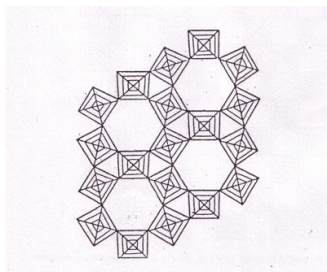
A volfrám-oxidok (WO_{3-x}) magas olvadásponttal (akár $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) és alacsony gőznyomással rendelkező vegyületek. A volfrám atom leggyakoribb oxidációs állapota +6 (bár ez -2 és +6 között változhat), így az oxigénnel általában sztöchiometrikus mennyiségben egyesül (WO_3) [20]. A volfrám-oxid azonban nemcsak sztöchiometrikus mennyiségben tartalmazhat oxigént, hanem akár ettől alacsonyabb, nem-sztöchiometrikus mennyiségben is WO_x összegképlettel jellemezhető formában, ahol $2 < x < 3$. A WO_x vegyületek n-típusú félvezetők, melyek vezetési sávja jellemzően 2,6-2,8 eV [21].

Ahogy a bevezetőben említettem, a hexagonális volfrám-oxid (h- WO_3) fő alkalmazásainak elsődleges oka annak sajátos kristályrendszere. A volfrám-trioxidnak több más szimmetriájú kristálmódosulata is ismert, így például létezik triklin, monoklin, ortorombos, tetragonális, hexagonális és köbös fázis is [22]. A fázisok közötti átmenet a hőmérséklet függvénye. Szobahőmérsékleten egy módosulat van jelen: a monoklin. A legtöbb alacsony és magasabb hőmérsékleten létező kristálmódosulat (triklin/monoklin/ortorombos/tetragonális) szerkezete nagyban hasonlít a monoklinéra. A különbség köztük az, hogy a kristályt alkotó WO_6 oktaéderek közepén lévő W atomok milyen irányban és mértékben vannak eltolódva. Az oktaéderek csúcsain oxigén atomok vannak, és a WO_6 oktaéderek egymáshoz a csúcsaikon keresztül kapcsolódnak. Ez az elrendeződés megfelel az ismert ReO_3 -típusú elrendeződésnek [22]. A kettő összehasonlítását mutatja be a következő ábra (1. ábra), melyen jól látható az ideális (torzítatlan oktaédereket tartalmazó) ReO_3 -elrendeződés és a monoklin WO_3 torzult oktaédereket tartalmazó kristályszerkezete.



1. ábra: A ReO_3 -típusú és a WO_3 monoklin elrendeződése [23]

A metastabil hexagonális volfrám-oxid szerkezete eltér a monoklinétól, mivel benne az oktaéderek úgy kapcsolódnak egymáshoz, hogy a köztük lévő csatornák hatszög, illetve háromszög alakúak lesznek (2. ábra) aminek köszönhető a h-WO₃ egyedisége.



2. ábra: A hexagonális WO₃ szerkezete [24]

4.2.2. Hexagonális volfrám-oxid hidrotermális előállítása

Többféle módszer létezik a h-WO₃ előállítására. Az egyik módszer a hidrotermális eljárás, ahol Na₂WO₄-ból kiindulva előállítható a volfrámsav-hidrát (H₂WO₄·H₂O), melyből több lépéssel h-WO₃ nyerhető [25]. Egyéb előállítási módszer lehet még volfrámfém termikus elpárolgatása és oxidálása [26], a hexagonális ammónium-volfrám-oxidbronz oxidációja [27],[28], vagy ennek ioncserélése [29], WCl₆ spray pirolízise [30] vagy ammónium-polivolframátok termikus oxidációja [31].

A fent említett módszerek közül napjainkban a h-WO₃ előállítására az egyik leggyakrabban alkalmazott eljárás a hidrotermális eljárás.

A szintézis alapja a nátrium-volframát (Na₂WO₄) feloldása, majd az oldat HCl-oldattal történő savanyítása. Ettől a lépéstől kezdve kétféle megoldás létezik. Az egyik út a Na₂WO₄ teljes feloldódása által keletkezett volfrámsav-hidrát [H₂WO₄·H₂O] keresztül vezet, melynek dehidratálásával kristályvizes volfrám-oxidot [WO₃·0,33H₂O] nyernek. A WO₃·0,33H₂O hevítésével pedig előállítható a h-WO₃ [32]. Az eljárás során a Na₂WO₄ és HCl oldatok összekeverése 5 °C-on történt, az így keletkezett sárgás gélszerű anyagot, a H₂WO₄·H₂O-ot, desztillált vízben mosták és centrifugálták. A terméket újra desztillált vízben diszpergálák, 290 °C-on hőkezelték levegő atmoszférában nyomásálló edényben, és a végtermék h-WO₃ lett.

A másik megoldás az, amikor szobahőmérsékleten történik a Na₂WO₄ feloldása, melyhez általában valamilyen alkálifém-szulfátot, legtöbb esetben nátrium-szulfátot (Na₂SO₄)

adnak. A HCl-dal a pH-t $\sim 1-2$ értékre állítják be. Az elegyet ezután autoklávba töltik és 24 órán át tartó $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőkezelésnek vetik alá. Az eredményül kapott terméket centrifugálással választják el az oldattól, majd desztillált vízzel, etanollal mossák, végül levegőn szárítják [33]. Az alkalmazott szulfát szerepe a keletkezett egy dimenziós (1D) h- WO_3 nanokristályok kialakulásában van.

4.3. Köbös volfrám-oxid

A c- WO_3 előállítására is alkalmazható a hidrotermális eljárás. A szintézis menete nagyon hasonló a h- WO_3 szintéziséhez. Na_2WO_4 vizes oldatát HCl-dal savanyították (pH $\sim 1-2$), melynek hatására H_2WO_4 keletkezett. Az oldathoz oxálsavat adtak, így nyertek homogén, átlátszó szölv, amihez FeSO_4 -et adtak és autoklávban, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 24 óráig hőkezelték [9].

4.4. Fém-volframátok

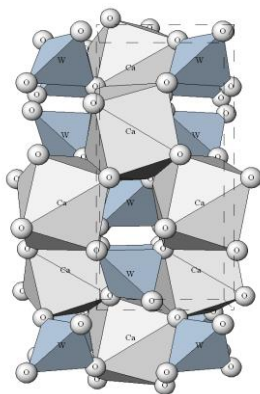
4.4.1. Fém-volframátok jellemzése

A kétértékű fém-volframátok a szervetlen kémiai szerkezeti anyagok egy fontos csoportját alkotják, általános képletük: $\text{A}_x(\text{WO}_4)_y$, ahol „A” a kationt jelenti, ami a leggyakrabban kétértékű. A kationok átmérőjének függvényében kétféle kristálymódosulatuk ismert: a scheelit és a volframit. A legfőbb különbség a két szerkezet között az, hogy míg a scheelit típusú kristályban négy oxigén atom vesz körül egy volfrám atomot, addig a volframit-típusú kristályban hat oxigén teszi meg ugyanezt. Az előbbi csoportba tartoznak Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ionok, vagyis a $0,77\text{ \AA}$ -nál nagyobb átmérőjű ionokkal alkotott vegyületei a volfrámnak, az utóbbiba pedig a Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} és Cd^{2+} , azaz a $0,77\text{ \AA}$ -ot nem meghaladó átmérővel rendelkező ionok [34-36].

A scheelit szerkezet tetragonális elrendeződésű elemi cellákból felépülő kristályszerkezet. Jól látható, hogy a cella egyedi tetraéderekből áll, melyek középpontjában egy volfrám kation ül, a tetraéder négy sarkán pedig 4 oxigén anion. A tetraéderek között helyezkedik el az A^{2+} kation is, a CaWO_4 esetében a Ca^{2+} , melynek koordinációs száma 8. Ez azt jelenti, hogy hány anion, vagyis hány O^{2-} ion található a közelben. Ennek eredménye az

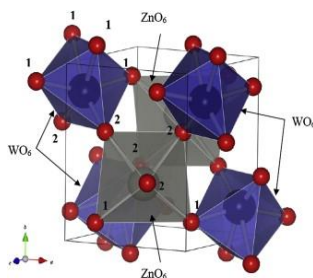
anionok oktaéderes elhelyezkedése a kation körül, melynek hat csúcsa a szomszédos WO_4 tetraéderek egy-egy csúcsával osztozik [34].

A következő kép a scheelit szerkezetet mutatja be a CaWO_4 példáján keresztül (3. ábra).



3. ábra: A CaWO_4 scheelit szerkezete [37]

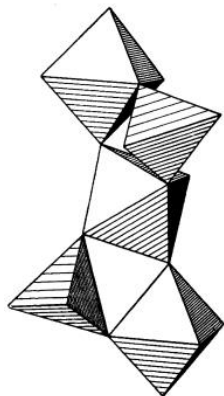
Ezzel szemben a volframit szerkezetben 6-6 oxigén anion veszi körül mind a volfrám-, mind a fém kationt, így oktaédereket hozva létre (4. ábra). A ZnWO_4 példáján szemléltetve láthatjuk, hogy kétféle (WO_6 és ZnO_6) oktaéder van jelen: az egyik központjában a volfrám, a másikon a Zn kation helyezkedik el. Minden szomszédos oktaéder két csúcsa közös. A jelenlévő oktaéderek nem teljesen szabályosak, minden esetben 2-2 W-O és Zn-O kötés hosszúsága eltér a többi kötésétől (ezek a 4. ábrán 2-es indexszel vannak jelölve, a maradék 4 kötés 1-es). A különbség oka az, hogy az 1-essel jelölt oxigének egy cink- és két volfrám iont tartalmazó oktaéder közös csúcsai, míg a 2-essel jelöltek egy volfrám- és két cink-oktaéder közös csúcsa [38].



4. ábra: A ZnWO_4 volframit-típusú felépítése [38]

A kutatómunka során használt nátrium-volfrámát (Na_2WO_4) szerkezete is hasonló. A vegyület csakúgy, mint az ezüst-molibdát (Ag_2MoO_4), ún. spinell kristályszerkezetben kristályosodik [39]. A spinell szerkezetű Na_2WO_4 -re jellemző, hogy nem diszkrét ionok

alkotta tetraéderekből és oktaéderekből áll, hanem olyan komplex ionokból, melyek végtelen láncot alkotnak az a tengely irányában. A végtelen $W_2O_7^{2-}$ -ionokat WO_4 tetraéderek építik fel, amelyek a párhuzamos WO_6 oktaéder-lánccal két oxigénen osztoznak. A nátrium ionokat torzult oktaéderes szerkezetben veszik körbe az oxigének (6 db oxigén) (5. ábra).



5. ábra: A nátrium-volframát spinell szerkezete [39]

4.4.2. Fém-volframátok felhasználása

A fém-volframátok iránti nagy érdeklődés elsősorban azok különleges lumineszcens és szerkezeti tulajdonságaiknak köszönhető. Mindezt bizonyítja sokféle alkalmazásuk is lézerekben, szcintillátorokban, mikrohullámú alkalmazásokban, optikai szálként, nedvességérzékelőként, katalizátorként, továbbá mint mágneses anyagok [36, 40].

Jellemző rájuk, hogy lumineszcens tulajdonságuk aktivátorok jelenléte nélkül, szilárd halmazállapotban is megmutatkozik [41]. A megfigyelt lumineszcens emisszió nem a rácshibák, szennyezők vagy kötés típusok eredménye, hanem az oxid anion egy belső, molekuláris sugárzási relaxációjának következménye [42]. Emellett hatékony aktivátorok a ritkaföldfém-adalékok fluoreszcenciájánál [40].

A volframátok népes családja sok magas fényhozamú, de lassabb szcintillátort foglal magában, mint például a $CaWO_4$, $CdWO_4$ és $SrWO_4$. A szcintillációs detektorban található szcintilláló anyag jellemző sajátása, hogy töltött részecskék becsapódásának hatására felvillanásokat produkál. A $CaWO_4$ volt az első ismert szcintilláló anyag, melyet még mindig használnak a biztonsági rendszerekben, emellett azonban a $PbWO_4$ is gyakran használt anyag ilyen célokra lantánnal adalékolva [35]. Az eddigi vizsgálati eredmények igazolják, hogy a $ZnWO_4$ is egy lehetséges szcintillációs anyag a γ -spektroszkópiában. [43] Kiváló

funkcionális anyag a CdWO_4 is köszönhetően alacsony sugárzási veszteségének, gyenge lumineszcens utánizzásának, magas átlagos törésmutatójának, nagy sűrűségének és röntgen abszorpciós koefficiensének. Következésképpen a CdWO_4 is népszerű szcintillációs anyag a röntgen sugárzással működő eljárásokban [44].

A PbWO_4 , SrWO_4 és BaWO_4 ritkaföldfémekkel adalékolva Raman-lézerekben alkalmazható mint lézerkristály [38]. Erre példa a lantánnal adalékolt CaWO_4 [35]. A PbWO_4 stimulált Raman szórás (SRS) alkalmazása további példa a volframátok ritkaföldfémekkel adalékolt kristályai felhasználására. A volframátok ugyanis figyelemre méltó, Raman spektroszkópiában használható kristályok, amelyek lézer aktív ionokkal, mint például Nd^{3+} , adalékolhatóak, és így öngerjesztő, üregeken belüli Raman tevékenység váltható ki [45]. A szintén scheelit szerkezetű SrWO_4 szobahőmérsékleten lezajló kék vagy zöld lumineszcens emisszója az új elektro-optikai eszközök fejlesztésénél hasznos [46].

További alkalmazásuk kiterjed a nemzetvédelemre, űrrepülésre, elektronikára, motorokra stb. [47].

4.4.3. Fém-volframátok előállítása hidrotermális módszerrel

A különféle fém-volframátok előállítására több lágy kémiai eljárását is kidolgoztak, pl. a mikrohullámú sugárzás energiáját felhasználó szintézis [40] vagy az ún. spray pirolízissel történő eljárást [48]. Fontos lágy kémiai előállítási módszerük a hidrotermális eljárás, amire az alábbiakban több példát is bemutatok.

A CdWO_4 hidrotermális előállításánál alapanyagként kadmium-nitrátot ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) és Na_2WO_4 -ot használtak. A reaktánsokat desztillált vízben oldották fel, az oldatokat ezután összeöntötték és az így keletkezett keveréket, segédanyag hozzáadása nélkül, autoklávba töltötték. A hőkezelés $70\text{ }^\circ\text{C}$ -on zajlott 20 órán át [44].

A kobalt-volframát (CoWO_4) készítésekor hasonló eljárást alkalmaztak. Fém-kloridot használtak (CoCl_2) és Na_2WO_4 -ot. A megvalósítás alapja ugyanaz: a kiindulási anyagok vizes oldatát összeöntve, a kapott elegyet autoklávba töltötték. Eltérés van azonban a reakcióidőben és a hőkezelési hőmérsékletben, mivel a hőkezelés $160\text{ }^\circ\text{C}$ -on és 24 órán át zajlott.

Fontos megemlíteni a fém-volframátok mikrohullámmal történő hidrotermális előállítását is. Az ilyen módon előállított volframátok pl. FeWO_4 , MnWO_4 , ZnWO_4 , PbWO_4 , CaWO_4 ; a felhasznált alapanyagok pedig a fémek nitrátjai és Na_2WO_4 . Az anyagok vizes oldatát az összeöntést követően mikrohullámmal működő kemencébe tették, ahol $150\text{ }^\circ\text{C}$ -on, 1 órán át tartott a hőkezelés [49].

Az eddig felsorolt eljárások mindegyikénél az előállítás menete úgy zajlott, hogy a kiindulás anyagok vizes oldatainak keverékét töltötték az autoklávba, mielőtt csapadék keletkezett volna, és ezután valósult meg a hőkezelés, valamint a termék képződése. A következő példában látni fogjuk egy másik megoldás megvalósulását is, ahol a szobahőmérsékleten összekevert oldatokból keletkezett termék szuszpenziót vetik alá hőkezelésnek.

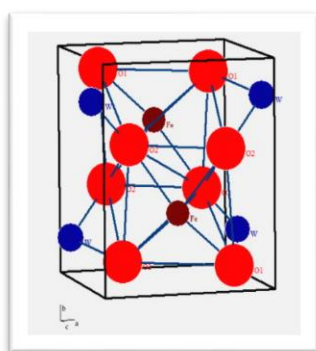
Sagrario és munkatársai mangán-, kobalt-, nikkel- és réz-nitrátot desztillált vízben feloldva és a nátrium-volframát vizes oldatával összekeverve az így keletkezett terméket, annak szárítása után, 15 órán át tartó hőkezelésnek vetették alá [50].

A hidrotermális módszeren belül speciális segédanyagokat is szoktak alkalmazni, melyekkel az előállítandó vegyület egyéb tulajdonságait lehet finomítani. Erre példa a CaWO_4 és PbWO_4 előállítása, ahol Zhang és munkatársai fém-acetátok (ólom- és kalcium-acetátok), illetve a Na_2WO_4 mellett nátrium-citrát ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) és nátrium-dodecilszulfátot (SDS) használtak felületaktív anyagként. A felületaktív anyagoknak a morfológia befolyásolásában volt jelentős szerepük. A cikk szerzői először a fém-acetátot és a nátrium-citrátot oldották fel desztillált vízben és öntötték össze. Az így keletkezett csapadék szuszpenziójához adták hozzá ezt követően az SDS-t, legvégül pedig a nátrium-volframát vizes oldatát. Végül ezt a keverék-suszpenziót hőkezelték autoklávban [51].

A felsorolás végén pedig szeretnék megemlíteni egy olyan szolvotermális szintézist is, ahol nem víz volt az oldószer. Ezt az eljárást SrWO_4 előállítására fejlesztették ki, mikrohullámú sugárzás alkalmazásával kiegészítve. Ebben az esetben az oldószer tehát nem víz volt, ahogy az eddig felsorolt összes esetben, hanem polietilén-glikol. A reaktánsok oldatainak összeöntése után az elegyet 20 percen át mikrohullámú sugárzásnak vetették alá [46].

4.4.4. A vas-volframát jellemzése és felhasználása

A vas-volframát a volframit típusú kristályok közé tartozik, hiszen a Fe^{2+} kation ionátmérője nem haladja meg a 0,77 Å-t, egészen pontosan csak 0,61 Å. Így az FeWO_4 a 4.4.1. fejezetben bemutatott volframit kristálystruktúrát veszi fel. A fém atomok körül 6-6 oxigénatom van. Az oxigének alkotta oktaéderek cikk-cakkos láncai koordinálják a volfrám és a vas kationt is, így kétféle oktaédert hoznak létre (WO_6 és FeO_6). Itt is megtalálhatóak a nem-ekvivalens oxigén atomok (O_1 és O_2), melyek jellemzőek erre a rácstípusra. Két volfrám és egy vas atom helyezkedik el az O_1 közelében, míg két vas és egy volfrám van az O_2 körül (6. ábra).



6. ábra: A vas-volframát kristályszerkezete a nem-ekvivalens oxigének jelölésével (O_1 és O_2) [52]

A vas-volframát felhasználását tekintve igen sokrétű anyag. Kiválóan alkalmas – a többi fém-volframáthoz hasonlóan – szcintillációs detektorokban való alkalmazásra, optikai szálként, fotoelektrokémiai cellákban fotoanódként, nedvességérzékelőként, fázisváltó optikai felvevő készülékként, lézerkristályként, katalizátorként, illetve színezőanyagként [11]. Mindemellett p-típusú félvezető is, tiltott sáv szélessége 2 eV. [52] és emellett fotokatalitikus aktivitással rendelkezik.

Az FeWO_4 fotokatalízisben való használhatóságát mutatja, hogy nagy mértékben növelte pl. metil-narancs festék bomlását. [8] Ez a tulajdonsága fontos jelentőséget tulajdoníthat a vegyületnek, hiszen a környezetvédelemben fontos szerepet játszik a fotokatalízis jelensége.

4.4.5. Vas-volframát hidrotermális előállítása és morfológiája

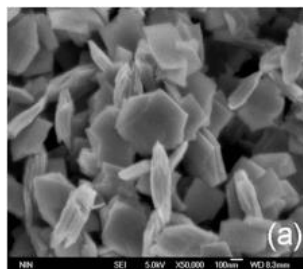
A tudomány és technológia együttes fejlődése az elmúlt időszakban lehetővé tette a különféle vegyületek sokkal kisebb méretekben történő előállítását, vagyis a nanoszerkezetű anyagok létrehozását. Az ilyen apró -10^{-9} méteres nagyságú- szemcsék okozta szerkezeti változások merőben feljavítják az eddig tömbszerűen gyártott vegyszerek tulajdonságait, mint például az optikai és elektromos sajátságokat. Ezt bizonyítja az irántuk megnőtt szakmai érdeklődés, illetőleg a rengeteg próbálkozás a szintézisükre vonatkozóan. Nem kivétel ez alól a vas-volframát sem, hiszen számos eljárást fejlesztettek ki jól kristályosodott vas-volframát nanorészecskék előállítására.

Amikor a kristályméret a makro méretekről lecsökken a nano mérettartományra, a tömbfázis tulajdonságai, legyen szó fémekről, félvezetőkről vagy szigetelőkről, megváltoznak. Például a méretcsökkenés következtében alacsonyabb az olvadáspont, a szinterelési hőmérséklet csökken, a lumineszcens csúcsok eltolódnak alacsonyabb hullámhossz felé, a ferroelektromos és ferromágneses tulajdonságok megszűnhetnek, valamint az elektromos és ionos vezetőképesség változhat [53].

A keletkezett nanoszemcsék kedvező tulajdonságainak mértéke jelentősen függ a kristályok alakjától, a morfológiától is. Jelentős eltérés lehet egy nanorúd és nanoszemcse felhasználását tekintve például gázérzékelés esetén, ahol hatékonyabban használhatóak a rúd alakban nőtt kristályok. A morfológia szerencsére a kiindulási anyagok, a hozzájuk adott katalizátorok és reakciókörülmények megfelelő irányú változtatásával befolyásható. Így elérhető a kívánt szerkezet, mely hatékony biztosítja a nanoanyagok leghatékonyabb felhasználását az ipar számtalan területén.

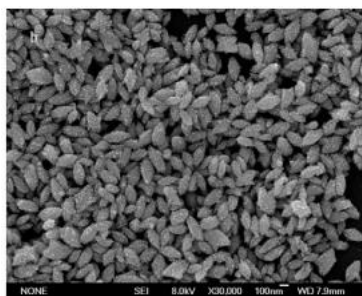
A következőkben néhány példát szeretnék bemutatni a vas-volframátok hidrotermális előállítására vonatkozóan. A reakciókörülményeknél külön kitérek a termékek morfológiájára is.

Yu és munkatársai Mohr-só $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ feloldása után nátrium-volframát vizes oldatát cseppenként adagolták. A pH-t HCl-dal vagy NaOH-dal széles tartományban szabályozták, majd a kapott prekursor szuszpenziót autoklávba töltötték, és 24 órán át 190°C -on hőkezelték. A SEM felvételek alapján látható, hogy pH=2 esetben a szemcsék alakja egy hatszögű lemezre hasonlított, nagyjából egységes mérettel (7. ábra) [11].



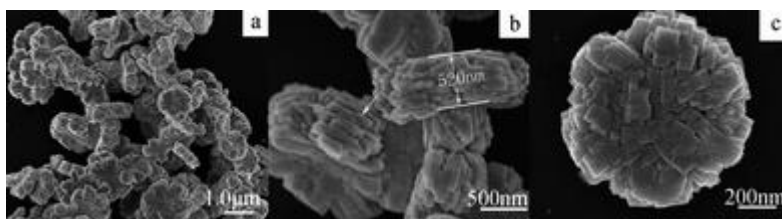
7. ábra: Vas-volframát nanoszemcsék SEM-felvétele (nátrium-volframát, Mohr-só, 190 °C, 24 h), [11]

Szintén hasonló körülmények között, hidrotermális módszerrel állítottak elő vas-volframátot Guo és munkatársai [8]. Az előállításához FeSO_4 -ot, Na_2WO_4 és citromsavat használtak. Az első lépésben a vas-szulfátot és citromsavat oldották fel desztillált vízben és külön a nátrium-volframátot is. A vasat tartalmazó oldathoz adták hozzá a nátrium-volframát vizes oldatát, majd NaOH segítségével 7-es értékre állították be az elegy pH-ját. A homogén oldatot autoklávban 24 órán át tartó 180 °C-os hőkezelésnek vetették alá. A szintézis eredményeként többnyire orsó alakú FeWO_4 nanorészecskék keletkeztek (8. ábra).



8. ábra: Vas-volframátról készült SEM felvétel (nátrium-volframát, vas-szulfát, 180 °C, 24 h) [8]

Fe(II) mellett Fe(III) -at tartalmazó adalékanyagot is használtak FeWO_4 előállítására. A szintézis alapanyagai vas-klorid (FeCl_3), Na_2WO_4 , Na_2EDTA (etilén-diamin tetraecetsav dinátrium sója) és HMT (hexametilén-tetramin) voltak. Az első lépés itt is vas- és volfrám-tartalmú sók külön-külön vízben való feloldása. Az előbbi tartalmazó oldatba ezután a Na_2EDTA -t adták, majd ennek teljes feloldása után a HMT-t. Végül pedig a nátrium-volframát oldatát adagolták cseppenként ehhez a keverékhez. Az elegyet autoklávba töltötték, majd 200 °C-on 8 órán át tartó hőkezelésnek tették ki. Az így keletkezett FeWO_4 lapos szemcsék réteges szerkezetet hoztak létre (9. ábra) [15].



9. ábra: Vas-volframát nanoszemcsék SEM-felvételei (nátrium-volframát, vas-klorid, Na_2EDTA , HMT, 200 °C, 8 h) [47]

5. Kísérleti rész

5.1. A kutatómunka menete, célkitűzései

A hidrotermális reakciókat a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjában, a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetben (MTA-TTK-MFA) végeztem el, Dr. Lukács István közreműködésével és felügyelete mellett. Az eredményül kapott minták SEM-mel és TEM-mel történő elemzésére szintén az MFA-ban került sor. Az XRD, EDX, Raman, FT-IR, UV-Vis és fotokatalízis méréseket a BME-n végeztem Dr. Szilágyi Imre Miklós vezetésével.

Mintanév	Oxálsav	Segédanyag	Reakcióhőmérséklet
1. minta	-	szulfát nélkül	180 °C
2. minta	+	szulfát nélkül	180 °C
3. minta	+	Na ₂ SO ₄	180 °C
4. minta	+	Na ₂ SO ₄	200 °C
5. minta	+	FeSO ₄	180 °C
6. minta	+	FeSO ₄	200 °C
7. minta	+	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (Mohr-só)	180 °C
8. minta	+	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (Mohr-só)	200 °C
9. minta	+	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (ammónium-vastimsó)	180 °C
10. minta	+	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (ammónium-vastimsó)	200 °C
11. minta	+	FeCl ₃	180 °C
12. minta	+	FeCl ₃	200 °C

1. táblázat: Elvégzett reakciók összefoglalása

A kutatómunkám célja az volt, hogy megvizsgáljam, hogy a h-WO₃ és FeWO₄ előállítására gyakorta alkalmazott hidrotermális eljárás során a felhasznált szulfát segédanyagokban található kationok minősége (Na⁺, NH₄⁺, Fe²⁺, Fe³⁺) miképpen befolyásolja a termékösszetételt. A szakirodalom szerint ugyanis a h-WO₃ előállításához Na₂SO₄ vagy (NH₄)₂SO₄ szükséges segédanyagként, c-WO₃-hoz FeSO₄, FeWO₄-hez pedig (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O vagy FeCl₃. Azt is vizsgáltam, hogy mennyire változik a termékek összetétele a hőmérséklet emelésével, ezért 180 °C mellett 200 °C-on is végrehajtottam a reakciókat a különböző vastartalmú adalékanyagok esetén. Az elvégzett reakciók könnyebb áttekintése érdekében a kísérleti paramétereket az 1. táblázatban foglaltam össze.

A szintézis kiinduló anyaga minden esetben a nátrium-volframát (Na₂WO₄·2 H₂O) és sósav (HCl) volt. Xu és munkatársai az FeWO₄ előállításához oxálsavat is felhasználtak [10], így elsőként arról szeretnénk volna információt szerezni, hogy mi az oxálsav szerepe a szintézisben. Így tehát az első szintézisnél (180 °C-on) sem oxálsavat, sem segédanyagot nem adtam az Na₂WO₄ és HCl prekursorokhoz. A második reakcióban azonban oxálsavat már igen, de segédanyagot továbbra sem használtam fel (1. és 2. minták).

A továbbiakban eltérő kationú szulfátoknak a termék összetételében játszott szerepét szeretnénk volna összehasonlítani. Ennek érdekében oxálsav jelenlétében, 180 és 200 °C-on először nátrium-szulfáttal (3-4. minták) végeztem el a szintézist, majd vas-szulfáttal (5-6. minták), ezt követően pedig Mohr-sóval (7-8. minták), ammónium-vastimsóval (9-10. minták) és vas(III)-kloriddal (11-12. minták).

Minden reakció után a minták kristályszerkezetét röntgen-pordiffrakciós (XRD) méréssel azonosítottuk, morfológiájukat pedig pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) tanulmányoztuk. A legjobb minőségű termékeket (h-WO₃ nanorudak és FeWO₄ nanolemezek) ezután tovább vizsgáltuk EDX, FTIR, Raman, UV-Vis, TEM mérésekkel és fotokatalizátorként is teszteltük őket.

5.2. Hidrotermális szintézis

5.2.1. Eszközök

A hidrotermális szintéziseket , 180 és 200 °C-on Heraeus UT6 kemencében végeztük el. A felfűtés sebessége 60 °C/h volt, majd 180, illetve 200 °C-on 24 órán keresztül hőn tartottuk a mintákat. A reakciókhoz rozsdamentes acélból készült, teflonbevonatú autoklávot (Parr Instrument, 302 AC T304) használtunk, melynek térfogata 90 ml volt.

5.2.2. Felhasznált anyagok

Az előállítások kiinduló anyaga kristályvizes nátrium-volframát ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) volt és 3 M-os HCl, melyet 37 %-os HCl-oldatból hígítással nyertünk. Felhasználtam továbbá oxálsavat $[(\text{COOH})_2]$, Molar Chemicals], nátrium-szulfátot ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, Reanal), vas(II)-szulfátot ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Reanal), Mohr-sót $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Reanal], ammonium-vastimsót $[(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Reanal] és vas(III)-kloridot (FeCl_3 , Sigma-Aldrich), oldószerként pedig ioncserélt vizet.

5.2.3. A hidrotermális reakciók menete

A szintézishez 4,1 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -ot (0,0124 mol) mértem ki táramérlegen, majd feloldottam folyamatos mágneses keverés mellett 100 ml ioncserélt vízben, szobahőmérsékleten. Miután az összes anyag feloldódott, a 3 M-os HCl-oldattal 1-1,2 pH értéket állítottam be (ehhez körülbelül 12-14 ml HCl oldat kellett). A sósav hozzáadására halványzöld színű lett az oldat. Ezután hozzáadtam 3,2 g oxálsavat (0,036 mol), mely hatására az eddig halványzöld oldat elszíntelenedett. Amikor az összes oxálsav feloldódott, leállítottam a keverést, majd 60 ml-t mértem ki az elegyből, hogy azt a 90 ml-es autoklávba töltssem. Az autoklávba történő öntés után, mindenféle keverés nélkül adtam az oldathoz az előre kimért 4-4 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,0124 mol), $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (0,0144 mol), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0102 mol), $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0,0083 mol) vagy FeCl_3 (0,0247 mol) adalékanyagokat. Az adalékanyagok bemérésénél azonos tömeget és nem azonos mólarányt alkalmaztunk a

könnyebb és pontosabb tömegmérés kedvéért, de az FeCl_3 kivételével ez közel hasonló molarányokat is eredményezett.

Az autokláv gondos lezárása után egy automata kemencében 180, illetve 200 °C-on 24 órán át tartott a hőkezelés 60 °C/órás felfűtési szakaszt követően. A mintát az autokláv szobahőmérsékletre hűlése után szűrőpapíron leszűrtem, majd ioncserélt vízzel és etanollal felváltva mostam. Végül 60 °C-on 2 óráig szárítottam a termékeket.

5.3. Analitikai vizsgálatokhoz használt készülékek adatai

A röntgendiffrakciós méréseket egy PANanalytical X'Pert Pro MPD röntgendiffraktométerrel végeztük el. A méréshez alkalmazott sugárzás adatai: Cu $K_{\alpha 1,2}$ ($\lambda = 0,15418$ nm). A spektrumok azonosításához az ICDD röntgen-pordiffrakciós adatbázist használtuk fel.

A SEM felvételek készítésére egy LEO 1540 XB készüléket használtunk. A vizsgálat 5 kV-os gyorsító feszültséggel valósult meg, a mintát nem vontuk be vezető réteggel.

Az elemanalízis (EDX – energiadiszperzív röntgenanalízis) mérést egy JEOL JSM 5500-LV SEM készüléken végeztük. A mérés előtt a mintát nem vontuk be semmilyen réteggel.

A TEM felvételek készítését egy Philips (FEI) CM-20 TEM készülékkel végeztük. A méréshez 200 kV gyorsítófeszültséget használtunk. A méréshez a minták etanolos szuszpenzióját cseppentettük a mintatartóra.

A Fourier transzformációs felvételek egy Biorad Excalibur Series FTS 3000 berendezésen készültek, a mérési tartomány $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ volt, a felvételek ismétlésszáma pedig 64. A vizsgálatokat KBr pasztillákon végeztem, melyekben kb. 300 mg KBr-hoz kevertem 1 mg mintát.

A Raman spektrumok felvételéhez egy Olympus BX41 mikroszkóppal csatolt Jobin Yvon Labram típusú mikrospektroszkópot használtunk. Az alkalmazott hullámszám tartomány $130\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ között történt, és a méréshez egy 1 W-os teljesítményű frekvencia-kettőzött Nd-YAG lézer (532 nm) használtunk gerjesztő forrásként. A visszaszórt fotonokat

egy 1800 g/mm osztású rácson bontotta fel a készülék, detektálásuk pedig egy 1024×256 pixel méretű CCD detektorral történt.

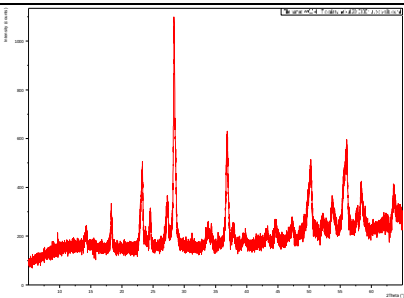
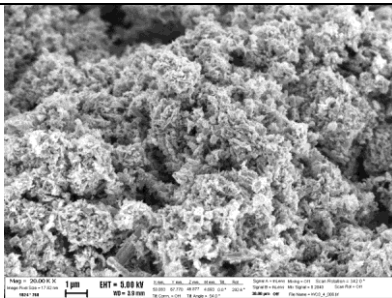
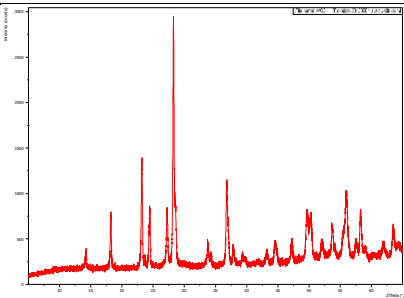
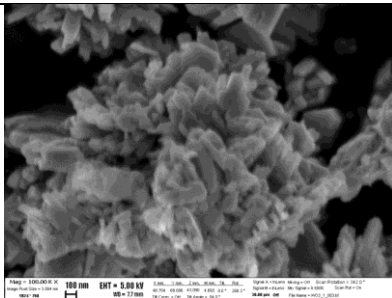
A szilárd fázisú reflexiós UV-Vis felvételek készítését egy Avaspec-2048 típusú spektrofotométerrel végeztük. A reflexiós mérésnél az alkalmazott optikai kábel 45° -os szöget zárt be a felülettel.

A minták fotokatalitikus aktivitásának teszteléséhez metil-narancs bomlását vizsgáltuk UV fényben. 3 mg pormintát raktunk 3 ml 0,0133 mg/ml koncentrációjú metil-narancs oldatot tartalmazó kvarc küvettákba. A fotokatalízishez a megvilágítást 2 egymással párhuzamos UV fénycső (Osram 18 W blacklight) biztosította, és közéjük helyeztük be mintákat. A lámpák bekapcsolása előtt 20 percet vártunk, hogy beálljon a porminták és a festék közötti adszorpciós egyensúly. Ezután a 30 percenként felvettük az UV-VIS spektrumokat egy Jasco V-550 típusú kétfényutas UV-VIS spektrofotométerrel. A metil-narancs legnagyobb csúcsánál (464 nm) vizsgáltuk az abszorbancia csökkenését. Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében a relatív abszorbancia értékeket ábrázoltuk az idő függvényében (A/A_0 , ahol A az adott időpontban mért abszorbancia, A_0 a lámpák bekapcsolása előtti kiindulási abszorbancia).

6. Eredmények és kiértékelésük

A következőkben mintánként ismertetem az eredményeket, illetve az ezekből nyert információkat. A kísérletek során a reakciókörülmények hatását tanulmányoztuk az Na_2WO_4 + HCl reakcióra. Azt derítettük fel, hogyan befolyásolja a termékek kristályos fázisát, morfológiáját az oxálsav jelenléte vagy hiánya (6.1. fejezet), a szulfát segédanyagok kationjainak minősége és a hőmérséklet emelése (6.2.-6.5. fejezetek). A reakciótermékek XRD és SEM méréseinek eredményeit a 2-8. táblázatokban foglaltam össze. A kiválasztott h-WO_3 és FeWO_4 minták TEM, EDX, Raman, FTIR, UV-Vis és fotokatalízis vizsgálatainak eredményeit a 6.6-6.12 fejezetek tartalmazzák.

6.1. Vizsgálatok az oxálsav szerepének felderítésére

Minta	XRD felvételek	SEM felvételek
1. minta (Na_2WO_4 , HCl, 180 °C)		
2. minta (Na_2WO_4 , HCl, $(\text{COOH})_2$, 180 °C)		

2. táblázat. Az oxálsav szerepe a Na_2WO_4 + HCl hidrotermális reakcióban

6.1.1. Oxálsav nélkül, 180 °C (1. minta)

Az. 1. mintát hidrotermális úton állítottuk elő 180 °C-on úgy, hogy sem oxálsav, sem semmilyen szulfát nem került az előállítás során a reakcióelegybe.

Az így elkészített mintát XRD-vel vizsgáltuk (2. táblázat), majd az ICDD adatbázisban szereplő referencia-diffraktogramokkal való összehasonlítás alapján a $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, ortorombos kristályszerkeztű volfrám-oxid-hidrát fázissal azonosítottuk (ICDD 00-087-1203). A felvételen szereplő keskeny, éles csúcsok jól kristályosodott fázisra utalnak, melyek mind a $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ -hoz tartoznak, semmilyen szennyezésnek tulajdonítható csúcs nincs a felvételen, tehát a termék tiszta $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$.

A mintáról készült SEM felvételen (2. táblázat) látszik, hogy a keletkezett szabálytalan alakú nanoszemcsék 50-100 nm nagyságúak, és aggregálódva vannak.

6.1.2. Oxálsav, 180 °C (2. minta)

A 2. minta előállítása során továbbra sem adtam semmilyen szulfátot a reakcióelegyhez, viszont oxálsavat igen (3,2 g). A hőkezelés hőmérséklete ugyanúgy 180 °C volt.

Az XRD-felvétel (2. táblázat). jelen esetben is az ortorombos $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ fázist mutatta (ICDD 00-087-1203). A minta SEM-felvételén látható, hogy a termék erősen aggregálódott, 100-300 nm nagyságú, rendezettebb, hosszúkás nanoszemcsék halmaza

6.2. Szulfát segédanyagok szerepének vizsgálata

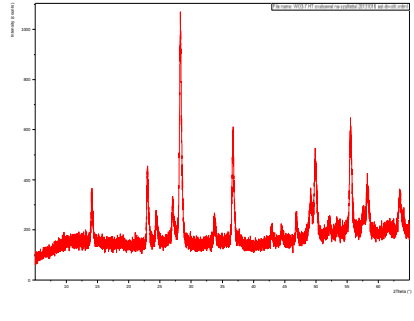
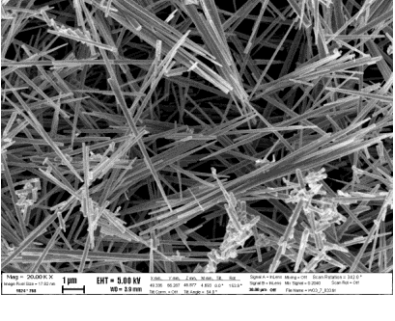
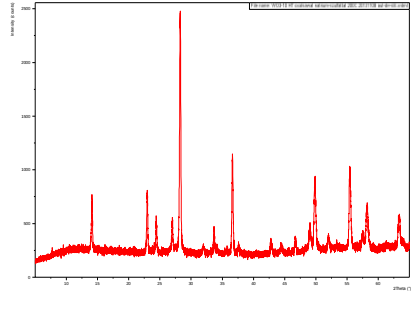
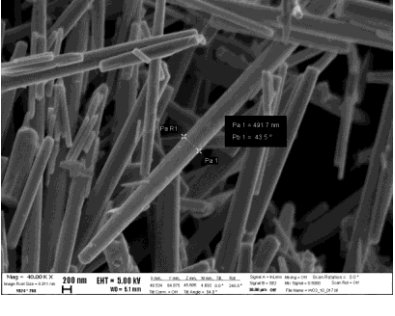
6.2.1. Na_2SO_4 szerepének vizsgálata

6.2.1.1. Na_2SO_4 , 180 °C (3. minta)

A 3. mintát oxálsav és nátrium-szulfát felhasználásával készítettem el. A hőkezelés (180 °C) paraméterein nem változtattunk.

Az így szintetizált mintát szintén XRD vizsgálattal azonosítottuk (3. táblázat). A diffraktogramon keskeny, éles csúcsok láthatók, amik jól kristályosodott mintáról tesznek tanúbizonyságot. A mintát a 00-033-1387 számú ICDD kártyával azonosítottuk, ami a

hexagonális-WO₃ kártyája. A diffraktogramon nincsen nyoma szennyeződéshez tartozó csúcshoz, vagyis a minta tiszta fázisú h-WO₃.

Minta	XRD felvételek	SEM felvételek
3. minta (Na ₂ WO ₄ , HCl, Na ₂ SO ₄ , (COOH) ₂ , 180 °C)		
4. minta (Na ₂ WO ₄ , HCl, Na ₂ SO ₄ , (COOH) ₂ , 200 °C)		

3. táblázat. A Na₂SO₄ és a hőmérséklet szerepe a Na₂WO₄ + HCl hidrotermális reakcióban

A minta SEM-felvétele (3. táblázat) tanúsítja, hogy a keletkezett anyag a szakirodalomnak megfelelően nanorudak formájában kristályosodott [2]. Az 50-300 nm vastag nanorudak láthatóan több szálból épülnek fel, így rendeződnek kötegekké. A legtöbb rúd hosszú, 5-10 µm-es, ugyanakkor több helyen látható, hogy a rudak el vannak töredezve.

6.2.1.2. Na₂SO₄, 200 °C (4. minta)

A szintézis minden lépése megegyezik a 3. minta minta esetén bemutatottal, annyi különbséggel, hogy a reakcióhőmérséklet 20 °C-al magasabb, 200 °C lett.

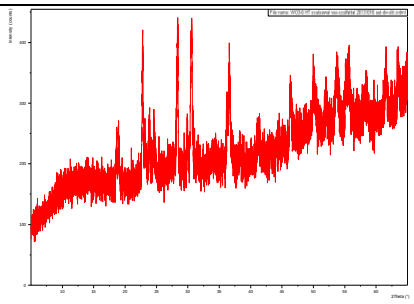
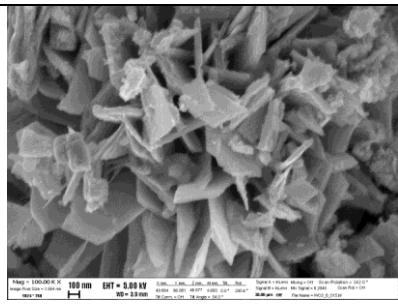
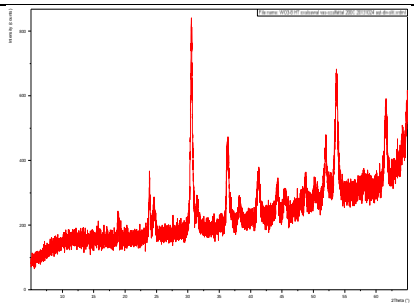
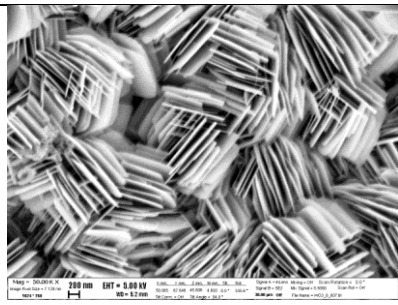
A termék XRD diffraktogramján (3. táblázat) található csúcsok a 3. mintához képest még keskenyebbek, ami jobb kristályosodottságot jelez. A mintát a referenciaspektrumok alapján a tiszta h-WO₃ fázis ICDD azonosítókártyájával azonosítottuk (ICDD kártyaszáma: 00-033-1387).

Az így előállított WO_3 részecskék a $180\text{ }^\circ\text{C}$ -on tapasztaltakhoz hasonlóan (3. minta) rúd alakot vettek fel (3. táblázat), melyek hossza ugyanúgy $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$, de valamivel vastagabbak voltak ($150\text{--}500\text{ nm}$).

6.2.2. FeSO_4 szerepe

6.2.2.1. FeSO_4 , $180\text{ }^\circ\text{C}$ (5. minta)

A következő minta elkészítése a 3. mintáétól annyiban tér el, hogy Na_2SO_4 helyett FeSO_4 került a reakcióelegybe ($180\text{ }^\circ\text{C}$).

Minta	XRD felvételek	SEM felvételek
5. minta (Na_2WO_4 , HCl , FeSO_4 , (COOH) $_2$, $180\text{ }^\circ\text{C}$)		
6. minta (Na_2WO_4 , HCl , FeSO_4 , (COOH) $_2$, $200\text{ }^\circ\text{C}$)		

4. táblázat. Az FeSO_4 és a hőmérséklet szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$ hidrotermális reakcióban

Az így előállított termék XRD-felvételén (4. táblázat) több éles csúcs jelenik meg, amelyek azonban nem egy fázishoz tartoznak. A minta azonosítása során csak több anyag referenciakártyája alapján tudtuk az összes csúcsot beazonosítani: h-WO_3 (ICDD 00-033-1387), Fe_2O_3 (ICDD 00-039-1346), FeWO_4 (ICDD 01-074-1100).

A mintáról készített SEM felvételen (4. táblázat) több eltérő formájú és méretű szemcsét találtunk, amik feltehetőleg a különböző kristályos fázisokhoz tartoztak. Az egyik

jellemző forma a 20-30 nm vastag, 0,5-10 μm nagyságú nanolemez. Emellett találtunk nagyobb (1-2 μm) és kisebb (50-100 nm) szemcséket is.

6.2.2.2. FeSO_4 , 200 °C (6. minta)

A következő kísérlet lépései részint megegyeznek az 5. mintáéval, mert itt is vas-szulfátot és oxálsavat alkalmaztam segédanyagként. A lényeges különbség itt a hőkezelés hőmérséklete volt (200 °C).

A 6. minta XRD felvételéről (4. táblázat) látszik, hogy a csúcsok keskenyek és élesek, amelyek jól kristályosodott fázisra utalnak. A felvételt a 01-074-1100 számú ICDD kártyával tudtuk megfelelően azonosítani, ami tiszta fázisú FeWO_4 -et jelent. Más fázisra utaló jelet nem találtunk.

A mintáról készített SEM kép (4. táblázat) nagyon szép, egységes nanolemez morfológiát mutat. A párhuzamosan álló nanolemezek egymáshoz képest eltérő szögben álló tömböket alkotnak.

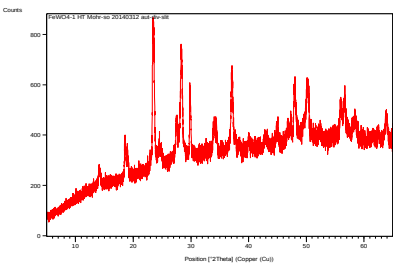
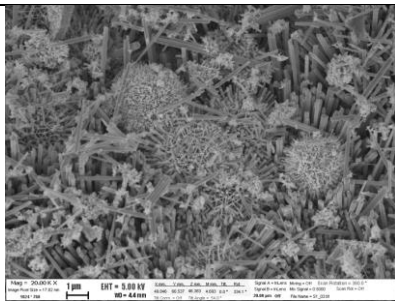
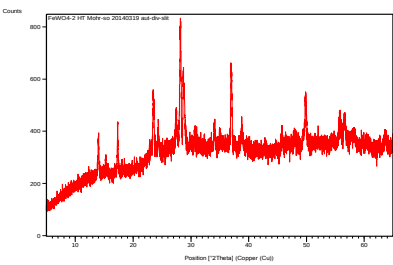
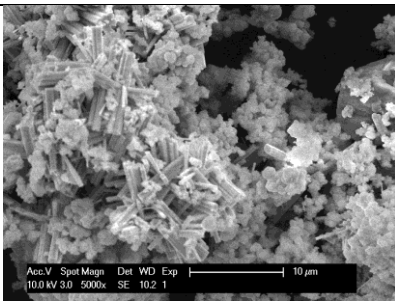
6.2.3. Mohr-só szerepe

6.2.3.1. Mohr-só, 180 °C (7. minta)

A 7. minta ugyanúgy készült, mint az 5. minta, azzal a kivétellel, hogy FeSO_4 helyett Mohr-só $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ volt a vastartalmú adalékanyag (180 °C).

A 7. minta diffraktogramja (5. táblázat) bizonyítja, hogy a termék kristályos, ezt jelzi az éles, intenzív csúcsok jelenléte. Az elemzés azt mutatta, hogy a termék összetétele nem egységes, többféle kristályos fázis van jelen. A főalkotók hexagonális WO_3 (ICDD 00-033-1387) és $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 00-044-0363) voltak, de emellett még más vegyületek jelenléte is valószínűsíthető. A mintában nem volt FeWO_4 .

A termékről készített SEM felvételen (5. táblázat) látszanak a hexagonális WO_3 jellegzetes rúd alakú kristályai, emellett a többi kristályos fázis eltérő morfológiájú szemcséi is.

Minta	XRD felvételek	SEM felvételek
7. minta (Na_2WO_4 , HCl, Mohr-só, (COOH) ₂ , 180 °C)		
8. minta (Na_2WO_4 , HCl, Mohr-só (COOH) ₂ , 200 °C)		

5. táblázat. A Mohr-só $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ és a hőmérséklet szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$ hidrotermális reakcióban

6.2.3.2. Mohr-só, 200 °C (8. minta)

A 8. minta esetén a 7. mintához képest a reakció hőmérséklete változott csak (200 °C).

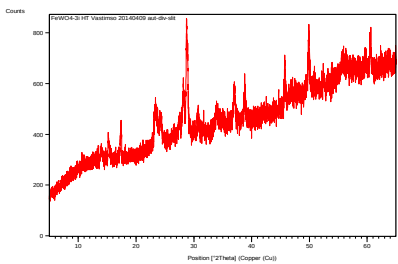
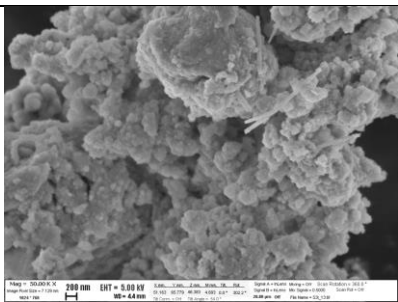
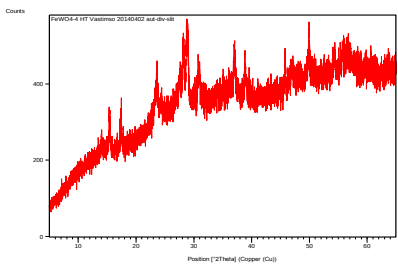
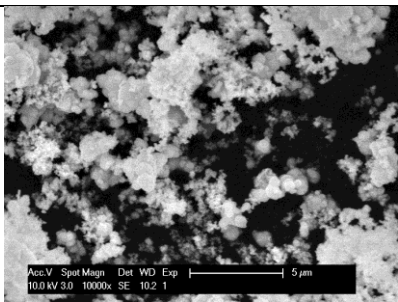
A termék szintén kristályos (5. táblázat), de összetételét tekintve ugyancsak nem homogén, több vegyület alkotja. A hexagonális WO_3 -at sikerült beazonosítani (ICDD: 00-033-1387), ill. feltételezhető egy Fe^{3+} iont tartalmazó vegyület is ($\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ICDD 04-017-4425).

A SEM képeken (5. táblázat) láthatóak szintén a h- WO_3 nanorúd kristályai, és a többi jelenlévő fázis szemcséje.

6.2.4. Az ammónium-vastimsó szerepének vizsgálata

6.2.4.1. Ammónium-vastimsó, 180 °C (9. minta)

A 180 °C-on végrehajtott reakció prekursorai Na_2WO_4 , HCl , $(\text{COOH})_2$ és ammónium-vastimsó $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ voltak.

Minta	XRD felvételek	SEM felvételek
9. minta (Na_2WO_4 , HCl , ammónium-vastimsó, $(\text{COOH})_2$, 180 °C)		
10. minta (Na_2WO_4 , HCl , ammónium-vastimsó, $(\text{COOH})_2$, 200 °C)		

6. táblázat. Az ammónium-vastimsó $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ és a hőmérséklet szerepe a $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$ hidrotermális reakcióban

A 9. minta diffraktogramján (6. táblázat) azonosítható a hexagonális- WO_3 (ICDD:00-033-1387), emellett feltételezhető a $\text{Na}_{0,24}(\text{H}_3\text{O})_{0,76}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ képletű vegyület is (ICDD:04-015-8173). A termékben további nem azonosított fázis jelenléte is valószínű.

A SEM képeken (6. táblázat) látszanak a h- WO_3 jellegzetes rúd alakú kristályai, illetve a többi kristályos fázis szabálytalan alakú szemcséi.

6.2.4.2. Ammónium-vastimsó, 200 °C (10. minta)

A 9. mintához képest a 10. minta 20 °C-al magasabb hőmérsékleten készült (200 °C), egyébként a reakciókörülmények megegyeztek.

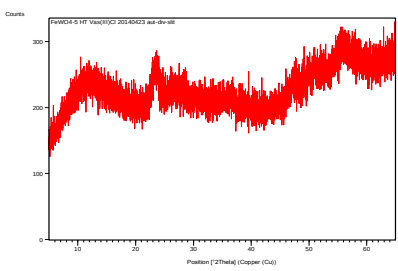
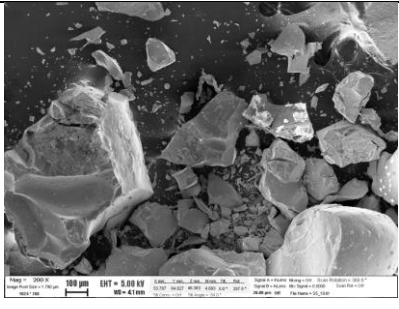
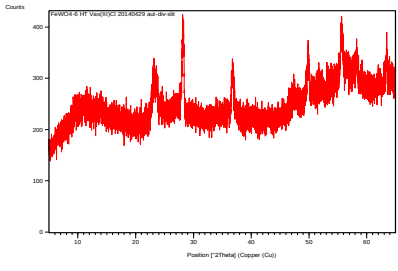
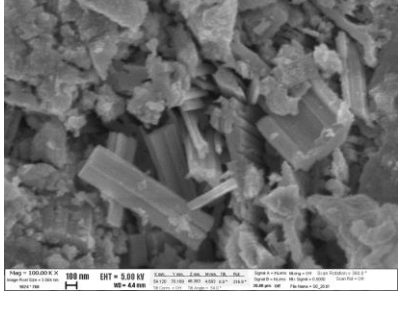
A minta diffraktogramján (6. táblázat) látható, hogy megjelenik a hexagonális-WO₃ (ICDD 00-033-1387) jellegzetes, 14° 2θ körül megjelenő csúcsa. Feltételezett további kristályos fázisok: Na_{0,24}(H₃O)_{0,76}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ (ICDD 04-015-8173), Fe₂(WO₄)₃·10,7H₂O (ICDD 00-023-0309).

A SEM képeken (6. táblázat) megjelenő kristályalakzatok pehelyszerűek, a h-WO₃ jellegzetes nanorúdjai kevésbé látszódnak.

6.2.5. A vas(III)-klorid szerepének vizsgálata

6.2.5.1. FeCl₃, 180 °C (11. minta)

A 11. minta 180 °C-on készült Na₂WO₄, HCl, (COOH)₂ és FeCl₃ reaktánsok jelenléte mellett.

Minta	XRD felvételek	SEM felvételek
11. minta (Na ₂ WO ₄ , HCl, FeCl ₃ , (COOH) ₂ , 180 °C)		
12. minta (Na ₂ WO ₄ , HCl, FeCl ₃ , (COOH) ₂ , 200 °C)		

7. táblázat. Az FeCl₃ és a hőmérséklet szerepe a Na₂WO₄ + HCl hidrotermális reakcióban

A minta diffraktogramjáról (7. táblázat) az látszik, hogy a termék szinte teljesen amorf. A kevés diffúz csúcs alapján nem lehetett megmondani a minta összetételét.

Ezt bizonyítja a róla készült SEM felvétel (7. táblázat) is: mindenféle irányultságot nélkülöző a keletkezett szemcsék alakja.

6.2.5.2. FeCl₃, 200 °C (12. minta)

A minta 180 °C helyett 200 °C-on készült, egyébként a többi előállítási paramétere megegyezett a 11. mintáéval.

A minta diffraktogramja (7. táblázat) alapján az amorf rész aránya kisebb, mint a 11. mintában. A minta feltételezett főalkotója a Fe₂(WO₄)₃·10,7H₂O (ICDD 00-023-0309) volt.

A SEM felvételen (7. táblázat) jól láthatóak a szabályosan nőtt, rúd alakú kristályok, emellett pedig a további fázisok aggregálódott szemcséi.

6.3. A hidrotermális reakciók eredményeinek kiértékelése

6.3.1. Az oxálsav szerepe

A 1. és 2. minták összehasonlításával nyerhetünk információt az oxálsav szerepéről az előállítások során.

Az XRD-felvételek mindkét esetben az ortorombos, egyharmad kristályvizes volfrám-oxid, WO₃·0,33H₂O keletkezését bizonyítják, így levonhatjuk azt a fontos következtetést, hogy az oxálsav jelenléte vagy hiánya alapvetően nem befolyásolja a keletkezett termék kristályos fázisát. Ugyanakkor hatással van a minta rendezettségére, kristályosságra: a 2. minta diffraktogramján élesebb és keskenyebb csúcsok vannak, amik a kristályosodottság fokának javulását jelzik, tehát az oxálsav hatására kristályosabb lesz a minta.

Változás figyelhető meg a morfológiában is. A SEM képek összehasonlításával arra a következtetésre juthatunk, hogy az oxálsav jelenlétében (2. minta) rendezettebb alakú, inkább hosszúkás nanokristályok jelennek meg. Tehát a morfológia is mutatja, hogy az oxálsav jelenléte esetében jobban kristályosodott a minta.

6.3.2. A Na_2SO_4 és FeSO_4 szerepe

A 3. és 5. minták szintézise a hozzáadott szulfát minőségében különbözik. A 3. minta esetén a nátrium-szulfát alkalmazása a szakirodalomnak megfelelően h-WO_3 keletkezésével járt, míg a vas-szulfát alkalmazása (5. minta) keverék fázist eredményezett (FeWO_4 , Fe_2O_3 és h-WO_3). Látható tehát, hogy a végtermék szempontjából nem mindegy, hogy a szulfát kationja Na^+ vagy Fe^{2+} . Érdekes megjegyezni, hogy Xu és munkatársai [10] az 5. mintával megegyező reakciókörülmények között teljesen más terméket azonosítottak. Ott a h-WO_3 és Fe_2O_3 mellett nem FeWO_4 , hanem köbös (c-) WO_3 jelenlétéről számoltak be. Ellenőrizve az általuk közölt por XRD felvételeket azonban náluk is FeWO_4 jelenléte valószínűsíthető, amit ők tévesen c- WO_3 -nak néztek. A két fázis egyes csúcsai átfednek, és ez lehet a téves azonosításuk oka.

A Na^+ és Fe^{2+} ionok morfológiára való hatása közti különbség is óriási volt. A nátrium-szulfát hatására (3. minta) szép, egységes nanorudak alakultak ki. Ezzel szemben a vas-szulfát alkalmazásakor (5. minta) leginkább nanolemezek, nano- és mikro szemcsék jelentek meg. A nanolemezek feltehetően az FeWO_4 -hez, a nanoszemcsék a h-WO_3 -hoz, míg a mikroszemcsék az Fe_2O_3 -hoz tartoztak. A formák pontos kialakulásának menete még mindig nem tisztázott. A jellemző kristálynövekedési mechanizmus függ a szulfátok és a kristályfelületek közötti kölcsönhatástól. Talán a kationok átmérőjének jut szerep abban, hogy milyen ez a kölcsönhatás, aminek végeredményeként eltérő morfológia születik [9].

Az alkalmazott hőkezelés hőmérséklete, mely 180 és 200 °C volt, nem okozott jelentős változást a nátrium-szulfáttal készült minták végeredményén (3. és 4. minták). Mind a 180 °C-os, mind a 200 °C-os előállítás h-WO_3 -ot eredményezett, egységes, több μm hosszú nanorudak formájában. A különbség a nanorudak vastagságában van, alacsonyabb hőmérsékleten keskenyebbek (50-300 nm) lettek, mint 200 °C-on (150-500 nm).

Ezzel szemben a vas-szulfáttal végzett reakció végkimenetelében nagy szerepet kapott a 20 °C-os hőmérsékletkülönbség. Míg 180 °C-on (5. minta) az FeWO_4 a h-WO_3 és Fe_2O_3 mellett volt jelen, addig a 6. mintánál 200 °C-on tiszta fázisban keletkezett az FeWO_4 . A vas-volframát előállításánál tehát fontos a hőkezelési reakció megválasztása, mert alacsonyabb hőfokon csak mellékalkotóként, addig magasabb hőfokon főalkotóként állítható elő.

6.3.3. A Mohr-só szerepe

A Mohr-só felhasználása a reakcióban sem 180, sem 200 °C-on nem eredményezett FeWO_4 -et. Habár a termék kristályos volt, de nem homogén, mivel több fázis alkotta mindkét hőmérsékleten (h-WO_3 , $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$). A heterogenitás ugyancsak jól megfigyelhető a SEM felvételeken, ahol a megjelenő sokféle alakzat is a sokféle kristályos fázisra utal. A nanorúd alakú kristályok a hexagonális- WO_3 fázishoz tartoztak.

6.3.4. Az ammónium-vastimsó szerepe

Az ammónium-vastimsó alkalmazásakor szinte ugyanaz a helyzet, mint a Mohr-sónál volt: a keletkezett termékek kristályosak voltak mindkét hőmérsékleten, de keverékből álltak (h-WO_3 , $\text{Na}_{0,24}(\text{H}_3\text{O})_{0,76}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 10,7\text{H}_2\text{O}$). FeWO_4 továbbra sem képződött, csak a háromértékű vas kristályvizes volframátjának kismértékű jelenléte volt sejthető. A kristályos fázisok sokfélesége a SEM felvételeken szintén megfigyelhető volt.

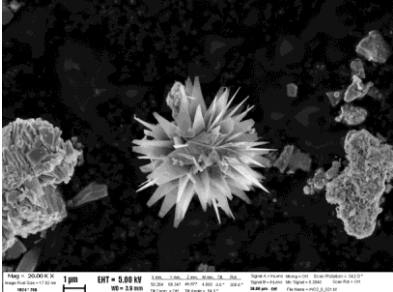
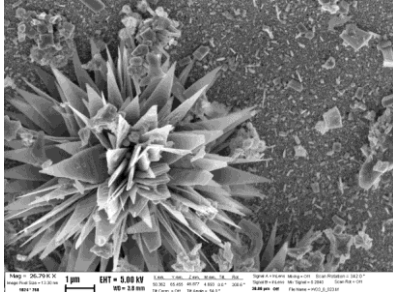
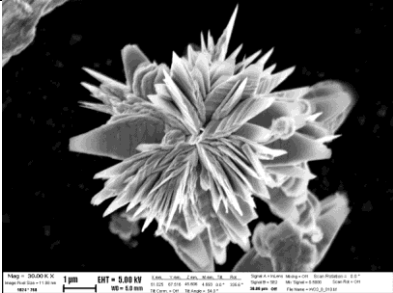
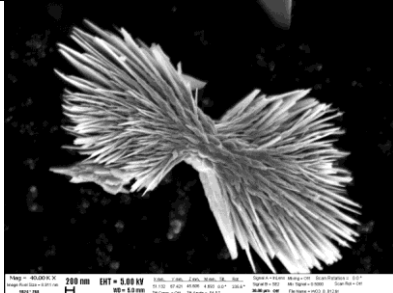
6.3.5. A vas(III)-klorid szerepe

A vas(III)-klorid az előző vegyületekkel ellentétben nem tartalmaz NH_4^+ és SO_4^{2-} iont sem, de javulás a termék homogenitására nézve nem történt itt sem. Sőt, a 180°C-on keletkezett termék döntően amorf volt, amit a róla készült SEM felvétel is mutatott. Annyi változás történt 200 °C, hogy a kapott termék kristályosabb volt ugyan, de továbbra sem homogén (ahogy láttuk a Mohr-só és az ammónium- vastimsó esetében is). A főalkotója a háromértékű vasat tartalmazó $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ volt. Azonban a XRD és különösen a SEM felvételek itt is egy keveréket mutattak.

6.3.6. Az FeWO_4 nanolemezeinek kialakulása

Az 6. mintánál jól látszódott, hogy az általunk hidrotermális reakcióval előállított FeWO_4 nanolemezekből állt. Ezek a lemezek párhuzamosan helyezkedtek el, és számos párhuzamos lemez blokkokat alkotott. A blokkok egymáshoz képest kissé elfordulva helyezkedtek el. Kérdéses volt, hogyan alakultak ki a nanolemezek a reakció során. Ennek

megválaszolását segíthetik olyan FeWO_4 lemezekről készült felvételek, amelyek esetén nem jött teljesen létre a párhuzamos nanolemezek rendszere (8. táblázat).

Minta	SEM felvételek	
5. minta (Na_2WO_4 , HCl, FeSO_4 , (COOH) ₂ , 180 °C)		
6. minta (Na_2WO_4 , HCl, FeSO_4 , (COOH) ₂ , 200 °C)		

8. táblázat: Az FeWO_4 nanolemezek kialakulása FeSO_4 adalékanyag jelenléte esetén

Az 5. és 6. mintánál az FeWO_4 nanolemezek néhol speciális alakzatot vettek fel. Az 5. minta esetén “tüskés” nanovirágokat is találtunk. A virág alakzat feltételezhetően onnan ered, hogy sok lemezke egy közös pontból kiindulva növekedett (8. táblázat).

A 6. minta nanolemezei között is különleges formákkal találkozhatunk: az 5. mintából már ismert nanovirágok mellett nanomasnik is megjelentek. Ebből feltételezhetjük, hogy az 5. mintánál látott nanovirágok és nanolemezek is a mintában lévő FeWO_4 -et mutatták. A 8. táblázat alakzatai arra utalnak, hogy az FeWO_4 nukleációja egy pontban történhetett minden esetben az Fe^{2+} ion jelenléte esetén. Ha a kristálynövekedés nem volt ideális, akkor nem négyszöges lemezek nőttek, hanem a gócpontból háromszög alakú lemezek emelkedtek ki sugárirányban (8. táblázat, 5. és 6. minta, nanovirágok). Kedvezőbb esetben három- ill. négyszöges lemezek nőttek egymással párhuzamosan a gócpontból kiindulva ellentétes irányban (8. táblázat, 6. minta, nanomasni). A legmegfelelőbb kristálynövekedéskor csak négyszöges lemezek nőttek (4. táblázat, 6. minta). Bár a SEM képeken nem láttuk egyértelműen, de feltételezhető, hogy ezek a lemezek is egy gócpontból indultak ki.

Az Fe^{2+} ionok jelenléte mindenképpen döntő abban, hogy FeWO_4 és nem h-WO_3 alakul ki, mint a Na_2SO_4 esetében. A nanolemezes morfológiáért az Fe^{2+} és az SO_4^{2-} ionok

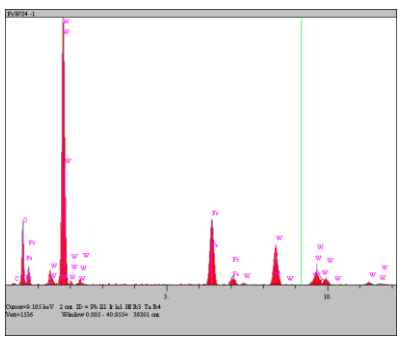
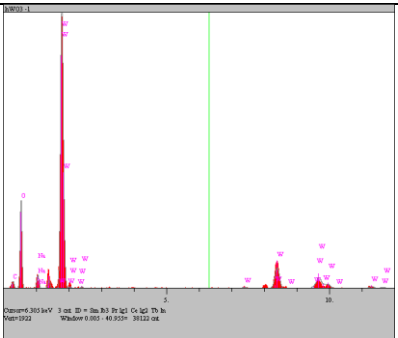
együttesen lehetnek felelősek, de szerepet játszhat a megfelelő pH, reaktánsok és koncentrációviszonyok is. Korábban is sikerült FeSO_4 adalékanyag esetén FeWO_4 -et előállítani, de ott a Na_2WO_4 és FeSO_4 esetén citromsavat használtak, és NaOH-val semleges pH-t állítottak be, amivel orsó alakú FeWO_4 nanorészecskéket kaptak 190 °C-on [8]. Ezzel szemben mi az Na_2WO_4 és FeSO_4 mellett oxálsavat alkalmaztunk, a pH-t HCl-lel 1 körüli értékre állítottuk be, és 200 °C-on végeztük el a reakciót. Ezzel nekünk sikerült először az FeWO_4 -et nanolemezes formában előállítani.

6.4. A h- WO_3 nanorudak és FeWO_4 nanolemezek részletes jellemzése

A hidrotermális reakciók során a legjobb minőségű tiszta termékek a h- WO_3 nanorudak (3-4. minták) és az FeWO_4 nanolemezek (6. minta) voltak. Ezért ezek összetételét, szerkezetét, morfológiáját és fotokatalitikus aktivitását tovább tanulmányoztuk. A h- WO_3 nanorudak a 3. minta esetén vékonyabbak, és így feltehetően nagyobb fajlagos felületűek voltak, ezért a h- WO_3 minták közül csak a 3. mintát vizsgáltuk.

6.4.1. EDX

A h- WO_3 nanorudak (3. minta) és a FeWO_4 nanolemezek (6. minta) EDX spektrumai a 9. táblázatban láthatóak, és a számolt elemi összetételek a 10. és 11. táblázatban.

Minta	3. minta (Na_2WO_4 , HCl, Na_2SO_4 , $(\text{COOH})_2$, 180 °C)	6. minta (Na_2WO_4 , HCl, FeSO_4 , $(\text{COOH})_2$, 200 °C)
EDX felvétel		

9. táblázat: A h- WO_3 nanorudak (3. minta) és a FeWO_4 nanolemezek (6. minta) EDX spektrumai

A h-WO_3 nanorudak (3. minta) főalkotói a W és O voltak, de mellettük Na-t is tudtunk detektálni. A nátrium jelenléte nem a mosás elégtelenségét mutatja. Ha a mosás nem lett volna megfelelő, akkor S-t is látnunk kellett volna az EDX spektrumban. A Na^+ ionok a metastabil hexagonális WO_3 szerkezetének stabilizálásához szükségesek, és a h-WO_3 hexagonális csatornáiban foglalnak helyet. A WO_3 szobahőmérsékleten termodinamikailag stabil módosulata a monoklin WO_3 . A h-WO_3 szerkezete csak akkor tud stabilizálódni, ha a hexagonális csatornáiban kis mennyiségben alkálifém vagy NH_4^+ ionok vannak [54]. Meglepő módon a W:O arány a sztöchiometrikus 1:3-hoz képest jelentősen eltért, sokkal több oxigént mutatott az EDX mérés. A legvalószínűbb az, hogy a hidrotermális reakció során jelentős mennyiségű vizet köthetett meg a h-WO_3 a felületén olyan erősen, hogy még a SEM készülék vákuumában sem távoztak el a felületről.

Az FeWO_4 mintában az Fe:W:O aránya jól közelített a várható sztöchiomerikus 1:1:4 arányhoz.

	3. minta					
Mérési pontok	W		O		Na	
	Atom %	m/m %	Atom %	m/m %	Atom %	m/m %
1	12,77	62,34	83,97	35,67	3,25	1,38
2	14,23	66,57	82,13	33,43	3,64	0,38
3	16,97	71,11	79,24	28,89	3,79	0,41
Átlag	14,66	66,67	81,78	32,67	3,56	0,73
Szórás	2,13	4,38	2,38	3,45	0,28	0,57

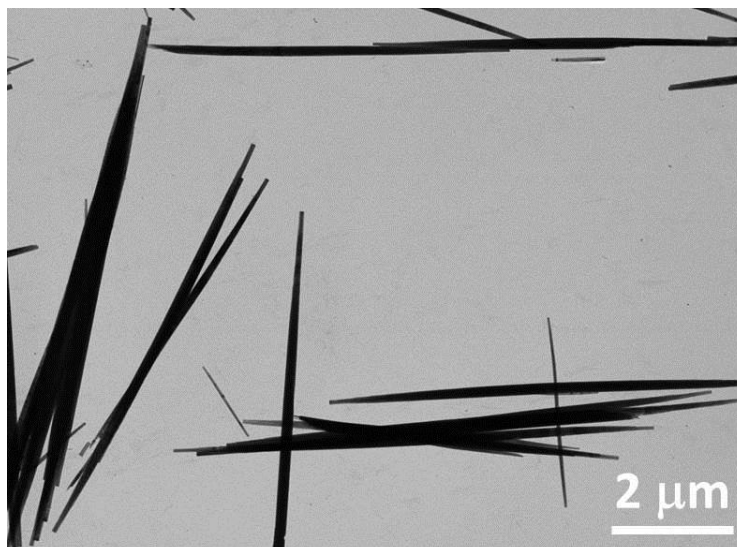
10. táblázat: A h-WO_3 nanorudak (3. minta) EDX mérési eredményei

	6. minta					
Mérési pontok	Fe		W		O	
	Atom %	m/m %	Atom %	m/m %	Atom %	m/m %
1	19,41	20,21	17,82	61,08	62,76	18,72
2	15,87	18,91	14,62	57,35	69,51	23,73
3	15,59	19,06	13,98	56,27	70,43	24,67
Átlag	16,96	19,39	15,48	58,23	67,57	22,37
Szórás	2,13	0,71	2,06	2,52	4,19	3,20

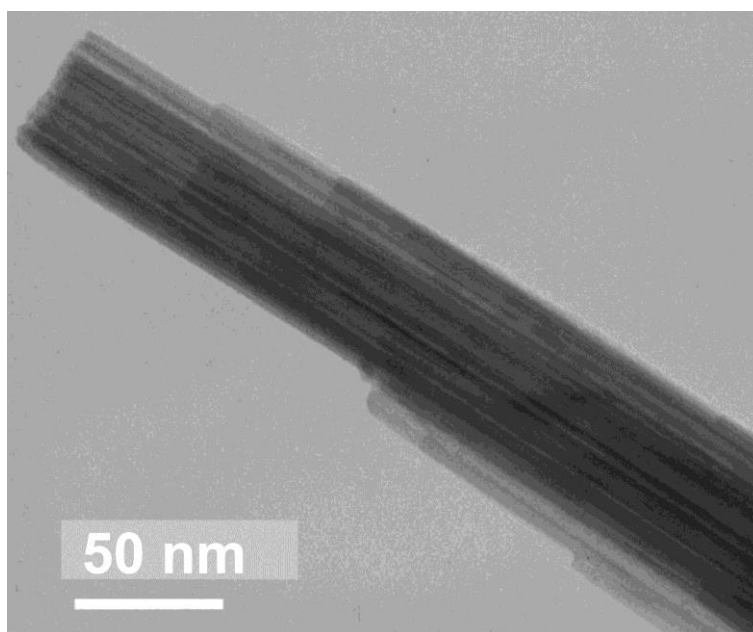
11. táblázat: Az FeWO_4 nanolemezek (6. minta) EDX mérési eredményei

6.4.2. TEM

A h-WO_3 nanorudak és FeWO_4 nanolemezek morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) mellett transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) is megvizsgáltuk.



10. ábra: A h-WO_3 nanorudak (3. minta) TEM felvétele

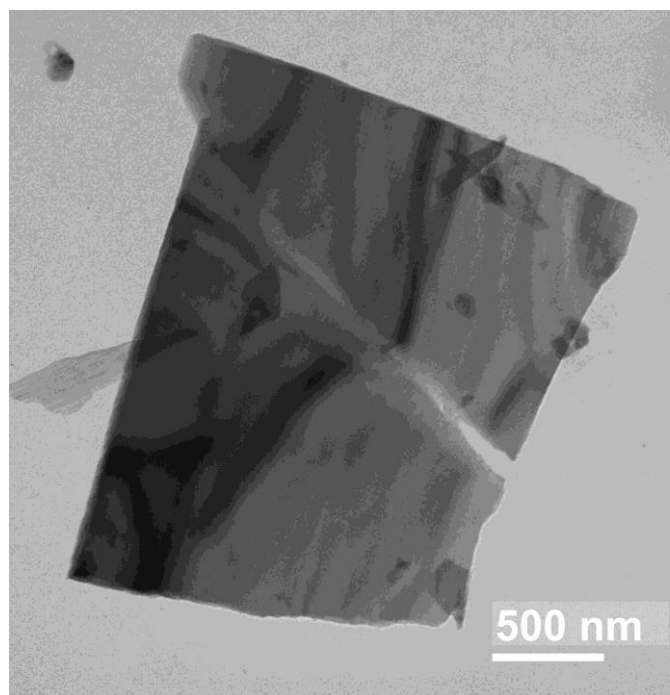


11. ábra: A h-WO_3 nanorudak (3. minta) TEM felvétele

A 10. ábrán jól látszódnak az 50-300 nm vastag és 5-10 μm hosszú h-WO_3 nanorudak. Az XRD felvételek mellett a TEM mérések is arról tanúskodtak, hogy a nanorudak kristályosak voltak, amit jól mutat a 11. ábra. A h-WO_3 nanorudak vékonyabb

rudak kötegeiből álltak. Ez a SEM képen is látszódott (3. táblázat), de a TEM képeken sokkal egyértelműbb. A 10. ábrán az látszik, hogy a nanorudak vastagsága eltérő, a végük felé általában vékonyabbak. Egyes esetekben már itt is látható, hogy egy-egy hosszabb rúd több vékonyabb rúdból áll össze. Ez még jobban látszik a 11. ábrán, ahol a fő rúd több, kisebb, átlapoló rúd összenövéséből keletkezett, ami hidrotermális reakcióknál nem szokatlan jelenség.

Egy FeWO_4 nanolemezeről készült TEM felvétel a 12. ábrán kerül bemutatásra. Jól látszódik, hogy a lemez egy rétegtől áll. Az alsó, törött széle mutatja a vastagságát (20-30 nm), ami egybevág a SEM felvétellel (4. táblázat). Hasonlóan a h-WO_3 nanorudakhoz, az FeWO_4 nanolemezek is kristályos voltak, ami a 12. ábrán lévő lemez jobb felső sarkán vagy az alján is látszódik, de még jobban mutatja ezt a lemeztől balra lévő kisebb törött lemez darab.

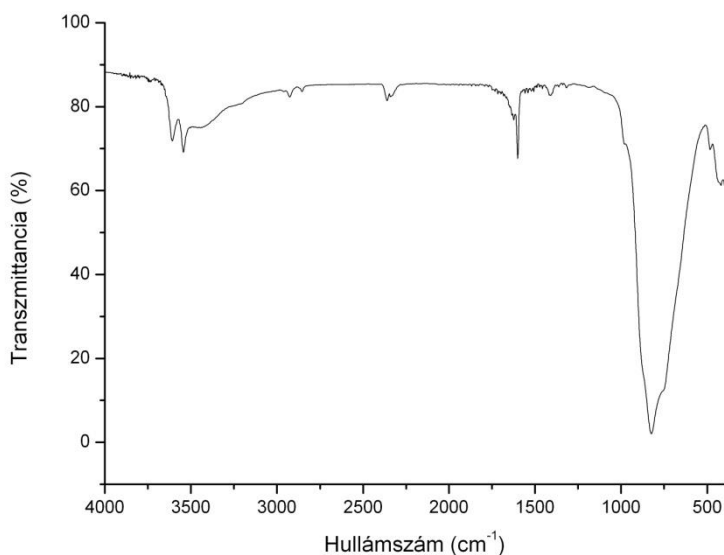


12. ábra: Az FeWO_4 nanolemez (6. minta) TEM felvétele

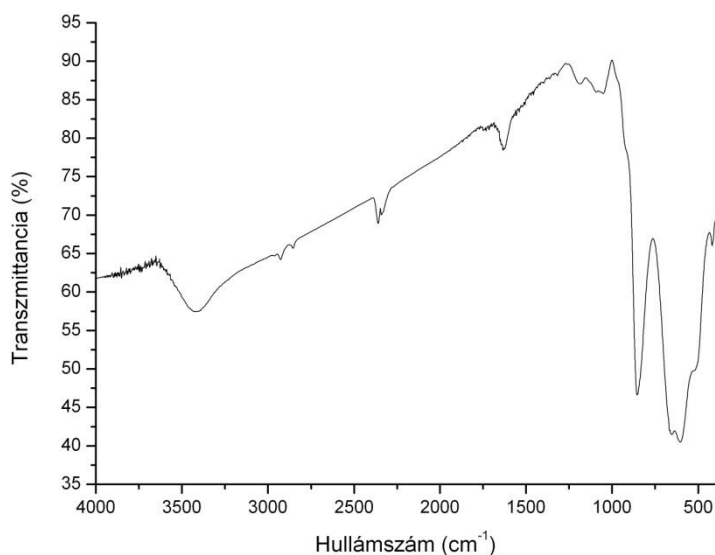
6.4.3. FT-IR

A 13. ábrán látható a h-WO_3 nanorudakról készült FT-IR felvétel. A spektrumban a legerősebb csúcs (820 cm^{-1} , illetve a hozzá tartozó váll 740 cm^{-1} -nél) a W-O rezgésektől származott [55]. A felületi és szerkezeti OH-csoportok és vízmolekulák jelenlétére utalnak az $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ közötti deformációs és $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ közötti vegyérték OH rezgések. A h-

WO₃-nak nemcsak felületén, hanem a szerkezetében, a hexagonális csatornáknak is lehetnek vízmolekulák, a Na⁺ ionok mellett [54]. A vízmolekulák és OH csoportok nagyszámú jelenlétét a hidrotermális reakció magyarázza.



13. ábra: A h-WO₃ nanorudak (3. minta) FT-IR spektruma



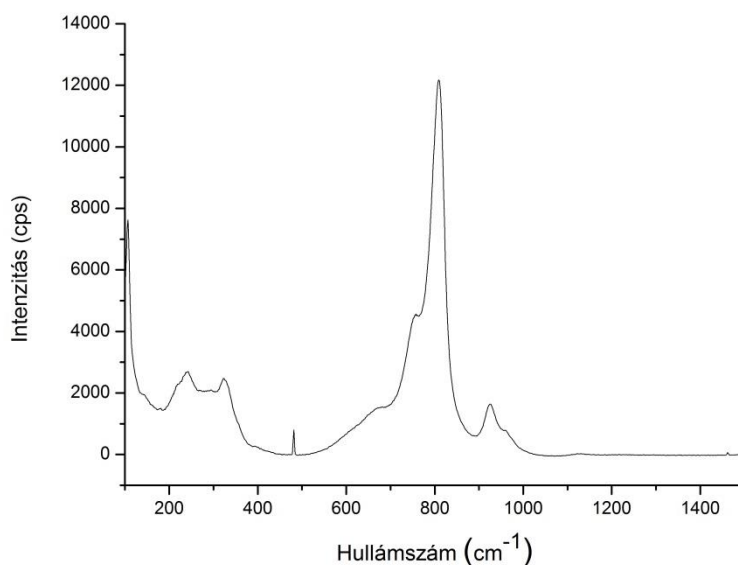
14. ábra: Az FeWO₄ nanolemezek (6. minta) FT-IR spektruma

A 14. ábra a FeWO₄ nanolemezek FT-IR felvételét mutatja. A spektrumon jól láthatóak az FeWO₄ jellegzetes sávjai 1000 cm⁻¹ alatt: 652 cm⁻¹-nél a W-O nyújtási, 856 cm⁻¹-nél pedig az O-W-O deformációs rezgés csúcsai [56]. Ez a két csúcs egyértelműen

megkülönbözteti a fém-volfrámátokat a WO_3 -tól. A hidrotermális reakcióból származó felületi OH-csoportok és vízmolekulák deformációs és vegyérték OH rezgései itt is jól látszódnak $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ és $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ között.

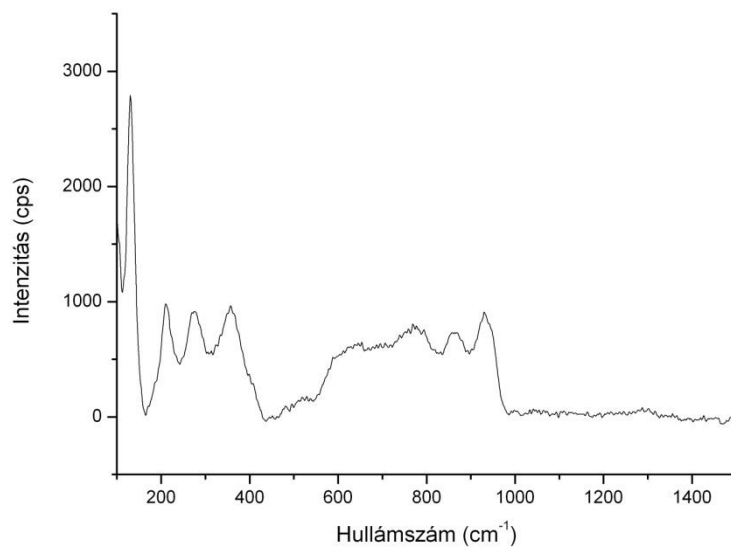
6.4.4. Raman

A h- WO_3 nanorudak Raman spektrumát a 15. ábra mutatja. Jól látható a hexagonális WO_3 -ra jellemző O-W-O vegyértékrezgések lépcsőzetes hármas csúcsa ($810, 754, 681\text{ cm}^{-1}$). Ezek a tömbfázisú h- WO_3 hasonló rezgéseikhez képest némileg magasabb hullámszám értékek felé tolódtak el, amit a nanotű morfológia magyarázhat. A 924 és 966 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsok a felületi W=O vegyértékrezgésekhez tartoznak [57]. Ez a felületen kötött vízmolekulákra utal, amik jelenlétét a hidrotermális reakció magyarázza.



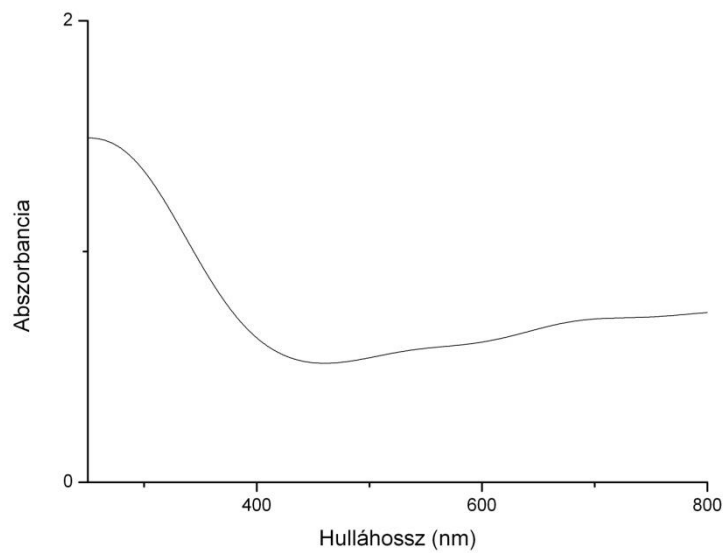
15. ábra: A h- WO_3 nanorudak (3. minta) Raman spektruma

A 16. ábra az FeWO_4 nanolemezek Raman felvételét mutatja. A h- WO_3 -hoz hasonlóan a 933 cm^{-1} -nél lévő csúcs felületi W=O vegyértékrezgéshez tartozik [57] (felületen kötött vízmolekulák a hidrotermális reakcióból). A 864 cm^{-1} -nél megjelenő sáv a ν_1 szimmetrikus A_g rezgéshez tartozik, míg a 770 és 691 cm^{-1} -nél lévő csúcsok a ν_3 antiszimmetrikus rezgéshez. 655 cm^{-1} -nél a B_g^* rezgés csúcsa látható. A 355 és 277 cm^{-1} -nél a volfrámát anion ν_2 és ν_4 deformációs rezgéseinek sávjai helyezkednek el. 211 cm^{-1} -nél a A_g rezgés sávja jelenik meg. A 130 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs rácsrezgés [58],[59].



16. ábra: Az Fe-WO_4 nanolemezek (6. minta) Raman spektruma

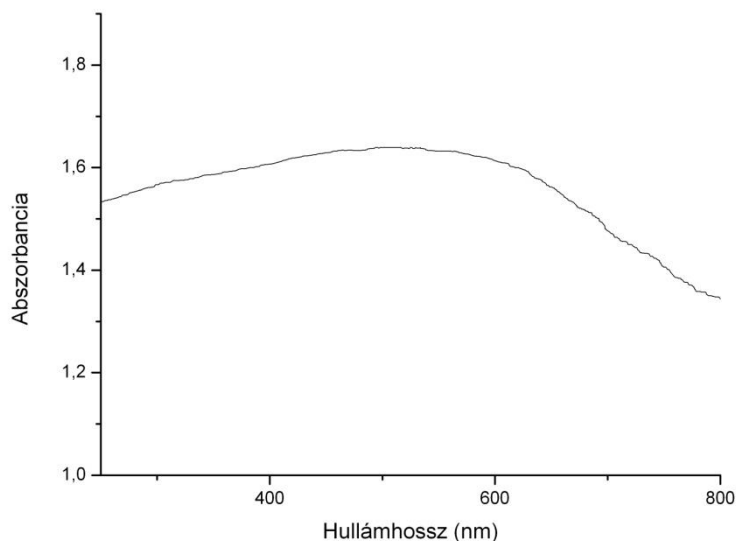
6.4.5. UV-Vis



17. ábra: H-WO_3 nanorudak (3. minta) UV-Vis spektruma

A h-WO_3 nanorudak és FeWO_4 nanolemezek diffúz reflektancia UV-Vis spektruma a 17-18. ábrákon látható. A h-WO_3 nanorudak halványsárga színű voltak, és ennek megfelelően az abszorpciós élük 448 nm-nél volt. Az FeWO_4 nanolemezek sötétbarna színűek voltak, és ezt az UV-Vis spektrumuk is tükrözte. Az abszorbciónak csak 600 nm fölött kezdett

el csökkenni. A diffúz reflektancia UV-Vis spektrumokból az ún. Kubelka-Munk függvények segítségével megbecsülhető a tiltott sáv szélessége (E_{bandgap}) [15]. Ez a h-WO_3 nanorudaknál 3,05 eV lett, az FeWO_4 nanolemezek esetén pedig 1,73 eV. A h-WO_3 -nál ez az irodalmi értékek átlaga (2,6-2,8 eV) felett van valamivel [57], az FeWO_4 esetén pedig alatta (2,0-2,2 eV) [15].



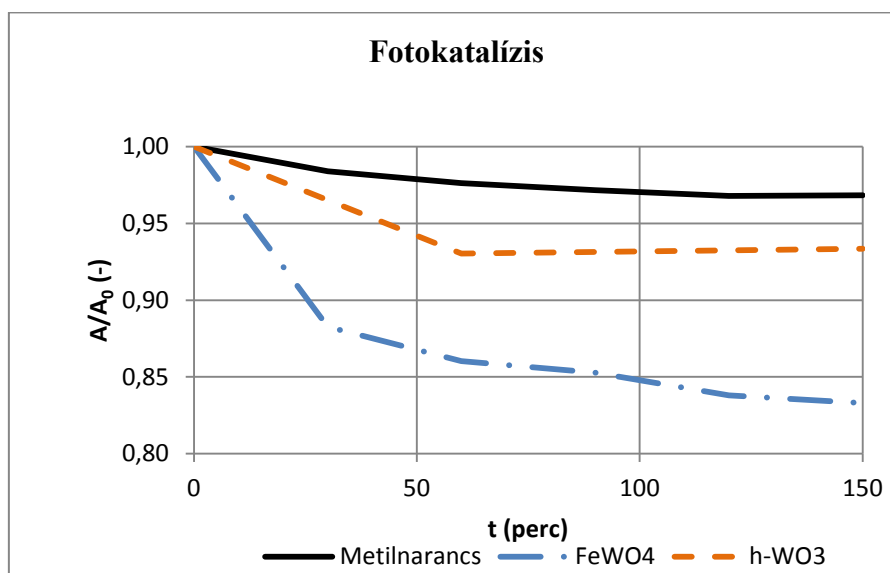
18. ábra: Az Fe-WO_4 nanolemezek (6. minta) UV-Vis spektruma

6.4.6. Fotokatalízis

A 19. ábrán látható a fotokatalízis kísérletek eredménye. Először nem helyeztünk fotokatalizátort a küvetába, és ekkor a metil-narancs UV fotolízisét tudtuk mérni. Két és fél óra után a metil-narancs relatív abszorbanciája (és azzal egyenesen arányosan a koncentrációja) kb. 3,5 %-ot csökkent. Ha 3 mg h-WO_3 nanorúd port helyeztünk a 3 ml metil-narancs oldatba, akkor a metil-narancs erőteljesebben bomlott, ami egyértelműen mutatja a h-WO_3 nanorudak fotokatalitikus hatását. 60 perc alatt a metil-narancs koncentrációja 7 %-ot csökkent, utána pedig már alig változott. Az elsőrendű reakciókinetika jellemző a fotokatalitikus reakciókra. A h-WO_3 nanorudakhoz hasonlóan az FeWO_4 nanolemezek fotokatalitikus aktivitása is a reakció elején volt a leggyorsabb, majd az idő előrehaladtával valamelyest lassult. Azonban az FeWO_4 nanolemezek lényegesen hatékonyabb fotokatalizátoroknak bizonyultak, hiszen esetükben 150 perc után a metil-narancs koncentrációja 17 %-ot csökkent.

A h-WO_3 nanorudak kisebb fotokatalitikus aktivitására egy lehetséges magyarázat az, hogy túl nagy volt a tiltott sávjának szélessége az egyébként szokásoshoz képest. Az FeWO_4 esetén pedig ez az érték az irodalmi átlag alatt volt, ami a lényegesen nagyobb aktivitására lehet magyarázat.

A volfrám-oxidokat elterjedten alkalmazzák fotokatalizátorként, közülük is döntő többségben a monoklin WO_3 -at. A közelmúltban összehasonlították a monoklin és hexagonális WO_3 nanoszemcsék fotokatalitikus hatását, és az m-WO_3 fotokatalitikus aktivitása kb. 20 %-al volt nagyobb a h-WO_3 -nál [57]. Ehhez képest a kísérleteink során a h-WO_3 nanorudaknál az FeWO_4 nanolemezek kb. két és félszer hatékonyabb fotokatalizátornak bizonyultak, ezért igen ígéretes a használatuk a fotokatalízisben.



19. ábra: A h-WO_3 -nanorudak és FeWO_4 nanolemezek (3. és 6. minta) fotokatalízise

7. Összefoglalás

A hexagonális volfrám-oxid (h-WO_3) és a FeWO_4 hidrotermális előállítása hasonló, mindkét esetben nátrium-volframát (Na_2WO_4) és sósav a kiindulási anyag. A kísérletek során tanulmányoztam, hogyan befolyásolják a Na_2WO_4 és HCl hidrotermális reakciójában a termékek kristályosságát és morfológiáját az eltérő minőségű kationokat (Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+}) tartalmazó szulfát adalékanyagok (Na_2SO_4 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3) és az oxálsav. Továbbá a reakcióhőmérséklet (180 vagy $200\text{ }^\circ\text{C}$) hatását is vizsgáltam.

Először az oxálsav szerepét hatását derítettem fel (1-2. minták). Kimutattam, hogy oxálsav jelenlétében a kapott fázisok kristályosabbak lesznek.

Majd az alkalmazott szulfát segédanyagok szerepének felderítésére (oxálsav jelenlétében) nátrium-szulfátot adtam a reakcióelegyhez $180\text{ }^\circ\text{C}$ -on és $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on (3-4. minták). Tiszta $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ -es h-WO_3 nanorudak keletkeztek. Alacsonyabb hőmérsékleten a rudak keskenyebbek ($50\text{--}300\text{ nm}$) lettek, mint $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on ($150\text{--}500\text{ nm}$).

A vas-szulfát alkalmazásakor $180\text{ }^\circ\text{C}$ -on keverék fázist kaptunk, melyben megjelent a h-WO_3 , Fe_2O_3 és FeWO_4 is (5. minta). A szintézist $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on is elvégezve a termék ezúttal tiszta FeWO_4 lett (6. minta), mely $20\text{--}30\text{ nm}$ vastag, $0,5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ nagyságú nanolemezekől állt.

Ezt követően $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ és NH_4^+ tartalmú segédanyagok hatását tanulmányoztam 180 és $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on (7-10. minták). Mohr-só $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ és ammónium-vastimsó $[(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ alkalmazásakor is a termékek keverékek lettek, melyben megjelent a h-WO_3 , és egyéb Fe^{3+} ionokat tartalmazó vegyületek is (pl. $\text{Na}_{0,24}(\text{H}_3\text{O})_{0,76}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$) is.

Végül FeCl_3 használatát is vizsgáltam 180 és $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on (11-12 minták). Ekkor is a minták keverékek lettek, és jelentős részük amorf volt. A kristályos rész főalkotója $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ volt.

Még nem egyértelmű, hogy miért eredményez az FeSO_4 felhasználásával végzett reakció FeWO_4 -et $180\text{ }^\circ\text{C}$ -on keverékfázisban, $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on pedig tiszta fázisban, míg Mohr-só, ammónium-vastimsó és vas(III)-klorid esetében egyáltalán nem. Az adalékanyagok közti

különbség csak annyi, hogy ugyanolyan minőségű anionok (SO_4^{2-}) mellett Mohr-só esetén NH_4^+ ionok is jelen vannak az oldatban, de a vas továbbra is +2 oxidációs állapotú. Az ammónium-vastimsónál az NH_4^+ ionok mellett +3 oxidációs állapotú vas-ionok vannak. A vas(III)-kloridban is Fe^{3+} -ionok vannak jelen, az anion itt azonban Cl^- ion. Feltehető, hogy a NH_4^+ ionok valamiféle blokkoló hatást válthatnak ki. Az Fe^{3+} ion pedig talán a kisebb ionátméretője révén nem lesz domináns a reakcióban a Na^+ -hoz képest, így a termékek fő fázisa a h- WO_3 lesz, az Fe^{3+} egyéb vastartalmú fázisokat alkot, de nem FeWO_4 -et.

Összefoglalva, a korábbiakkal ellentétben kizárólag FeSO_4 adalékanyag használata mellett kaptunk Fe(II)WO_4 -et. Minden más esetben vagy tiszta h- WO_3 keletkezett, vagy $\text{Fe(III)}_2(\text{WO}_4)_3$, vagy pedig egyéb fázisok keveréke. Kutatómunkám eredményeként elsőként sikerült az FeWO_4 -et nanolemezek formájában előállítani, melyek vastagsága 20-30 nm, hosszúsága és szélessége 0,5-10 μm volt.

A hidrotermális reakciók során a legjobb minőségű tiszta termékek a h- WO_3 nanorudak (3-4. minták) és az FeWO_4 nanolemezek (6. minta) voltak. Ezért ezek összetételét, szerkezetét, morfológiáját és fotokatalitikus aktivitását tovább tanulmányoztuk. A h- WO_3 nanorudak a 3. minta esetén voltak vékonyabbak, ezért a h- WO_3 minták közül csak a 3. mintát vizsgáltuk részletesen.

Az EDX elemanalízis a sztöchiometrikusnál több oxigént mutatott ki a h- WO_3 -ban, ami feltehetően a felszínén és a szerkezetében lévő víztől és OH csoportoktól származhatott (ezek eredetét a hidrotermális reakció magyarázza). Az FeWO_4 sztöchiometrikus összetételű volt.

A TEM képek is alátámasztották a SEM eredményeket. A h- WO_3 nanorudak 50-300 nm vastagok voltak, és 5-10 μm hosszúak, az FeWO_4 nanolemezek pedig 20-30 nm vastagok voltak. A TEM felvételeken mindkét minta kristályrácsa látszódott, tehát jó minőségűek és kristályosak voltak a minták, ami egybevágt az XRD eredményekkel.

Az FTIR és Raman spektrumok is alátámasztották az XRD diffraktogramokat: a két minta szerkezete h- WO_3 és FeWO_4 volt. Továbbá a minták szerkezetében és/vagy felületén lévő, a hidrotermális reakcióból származó H_2O molekulák és OH csoportok jelenlétét is kimutatták.

Az UV-Vis spektrumok szerint a halványsárga színű h- WO_3 448 nm-ig nyelt el. Ezzel szemben a sötétbarna színű FeWO_4 -nek 600 nm-ig folyamatosan intenzív volt az

abszorpciója, ami csak utána kezdett el csökkenni. Az UV-Vis eredményekből kiszámoltuk mindkét minta tiltott sávjainak a szélességét is (E_{bandgap}).

Mind a h-WO_3 nanorudak, mind az FeWO_4 nanolemezek fotokatalitikusan aktívak voltak. Azonban az FeWO_4 minta két és félszer hatékonyabb fotokatalizátornak bizonyult, ezért rendkívül ígéretes fotokatalitikus alkalmazások számára.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazon kedves kollégámnak, aki valamilyen módon segített kutatómunkám során és így hozzájárult a dolgozat megírásához.

Köszönettel tartozom Dr. Szilágyi Imre Tanár úrnak a témavezetésért és azért, hogy mindvégig támogatott a munka folyamán, tanácsokkal látott el és készségesen követte nyomon a folyamatokat. Hálás vagyok Tanár úrnak a sok lehetőségért, hogy önállóan dolgozhattam, tanulhattam - akár a hibáimból is - és így sok gyakorlatot szerezhettem ilyen téren is. Végül köszönet illeti Tanár urat azért is, hogy megtanított az XRD, SEM-EDX, UV-Vis és fotokatalízis mérési technikákkal való munkára.

Hálás vagyok Dr. Lukács Istvánnak is, aki Szilágyi Imre Tanár úrral témavezetőm volt. Köszönöm a sok segítséget a szintézisek kivitelezésében, a SEM képek felvételében.

A szintéziseket önállóan végeztem el és a mérések jelentős részét is, ugyanakkor több alkalmommal hozzáértő kollégák segítségét is igénybe vettük. Az eredmények kiértékelését minden esetben Tanár urakkal közösen végeztük el, és ezért is köszönettel tartozom.

Végül szeretnék újra köszönetet mondani - és felsorolni - minden kollégát, oktatót, doktoránst, hallgatótársat és laboránst, akik segítségemre voltak:

Arias-Sotóné Faragó Csillának, a szintézisek során a laboreszközök biztosításáért,

Hunyadi Dávidnak az EDX és FT-IR mérésekért,

Firkala Tamásnak és Igricz Tamásnak a Raman felvételekért,

Fogarassy Zsoltnak a TEM képekért,

és Gáber Fanninak a diffúz reflektancia UV-Vis képek készítéséért.

9. Irodalomjegyzék

- [1] Clara Santato, Marek Odziemkowski, Martine Ulmann, Jan Augustynski. Crystallographically Oriented Mesoporous WO_3 Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10639-10649.
- [2] Takeo Arai, Masatoshi Yanagida, Yoshinari Konishi, Yasukazu Iwasaki, Hideki Sugihara, Kazuhiro Sayama. Efficient Complete Oxidation of Acetaldehyde into CO_2 over $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ Composite Photocatalyst under Visible and UV Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry.* 111 (2007) 7574-7577.
- [3] Sobia Ashraf, Christopher S. Blackman, Robert G. Palgrave and Ivan P. Parkin. Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition of WO_3 Thin Films Using Polyoxometallate Precursors and Their Gas Sensing Properties. *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 1063-1070.
- [4] Csaba Balázs, Katarína Sedláčková, Eduard Llobet, Radu Ionescu. Novel Hexagonal WO_3 Nanopowder with Metal Decorated Carbon Nanotubes as NO_2 Gas Sensor. *Sensors & Actuators B* 133 (2008) 151-155.
- [5] R. Gao, X. Yang, W.L. Dai, Y. Le, H. Li, K. Fan. High-Activity, Single-Site Mesoporous WO_3 -MCF Materials for the Catalytic Epoxidation of Cycloocta-1,5-Diene with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Journal of Catalysis* 256 (2008) 259-267.
- [6] T. Huang, X. Lin, J. Xing, W. Wang, Z. Shan, F. Huang. Photocatalytic Activities of Hetero-Junction Semiconductors $\text{WO}_3/\text{SrNb}_2\text{O}_6$. *Materials Science and Engineering B* 141 (2007) 49-54.
- [7] Purnendu Parhi, T.N. Karthik, V. Manivannan. Synthesis And Characterization of Metal Tungstates by Novel Solid-State Metathetic Approach. *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 380–386.
- [8] Jinxue Guo, Xiaoyu Zhou, Yibin Lu, Xiao Zhang, Shaoping Kuang, Wanguo Hou. Monodisperse Spindle-Like FeWO_4 Nanoparticles: Controlled Hydrothermal Synthesis and Enhanced Optical Properties. *Journal of Solid State Chemistry* 196 (2012) 550-556.

- [9] Zhanjun Gu, Tianyou Zhai, Bifen Gao, Xiaohai Sheng, Yaobing Wang, Hongbing Fu, Ying Ma, Jiannian Yao. Controllable Assembly of WO_3 Nanorods/Nanowires into Hierarchical Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 23829-23836.
- [10] Zhanglian Xu, Isao Tabata, Kazumasa Hirogaki, Kenji Hisada, Tao Wang, Sheng Wang, Teruo Hori. Preparation of Platinum-Loaded Cubic Tungsten Oxide: A Highly Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst. *Materials Letters* 65 (2011) 1252–1256.
- [11] Fang Yu, Liyun Cao, Jianfeng Huang, Jianpeng Wu. Effects of pH on the Microstructures and Optical Property of FeWO_4 Nanocrystallites Prepared via Hydrothermal Method. *Ceramics International* 39 (2013) 4133–4138.
- [12] S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Yu. Khyzhun, Yahia Djaoued, J. Robichaud, D. Mangalaraj. Hydrothermal Synthesis and Electronic Properties of FeWO_4 and CoWO_4 Nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* 493 (2010) 340–345.
- [13] Yu-Xue Zhou, Hong-Bin Yao, Qiao Zhang, Jun-Yan Gong, Shu-Juan Liu, Shu-Hong Yu. Hierarchical FeWO_4 Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1082-1090.
- [14] Jian Zhang, Yan Zhang, Jing-Yi Yan, Shi-Kuo Li, Hai-Sheng Wang, Fang-Zhi Huang, Yu-Hua Shen, An-Jian Xie. A Novel Synthesis of Star-Like FeWO_4 Nanocrystals via a Biomolecule-Assisted Route. *J Nanopart Res* (2012) 14:796.
- [15] Jian Zhang, Yang Wang, Shikuo Li, Xiufang Wang, Fangzhi Huang, Anjian Xie, Yuhua Shen. Controlled Synthesis, Growth Mechanism and Optical Properties of FeWO_4 Hierarchical Microstructures. *CrystEngComm* 13 (2011) 5744-5750.
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Soft_chemistry
- [17] Eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1239
- [18] K. Byrappa, T. Adschiri. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Progress in*
- [19] C.N.R. Rao, Ved Varun Agrawal, Kanishka Biswas, Ujjal K. Gautam, Moumita Ghosh, A. Govindaraj, G.U. Kulkarni, K.P. Kalyanikutty, Kripasindhu Sardar, S.R.C. Vivekchand. Soft Chemical Approaches to Inorganic Nanostructures. *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 1619–1650.

- [20] <http://pt.chemicalstore.com/W%20-%20Tungsten.html>
- [21] M. Perchthaler, T. Ossiander, V. Juhart, J. Mitzel, C. Heinzl, C. Scheu, V. Hacker. Tungsten Materials as Durable Catalyst Supports for Fuel Cell Electrodes. *Journal of Power Sources* 243 (2013) 472-480. *Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117-166.
- [22] Y. Xu, S. Carlson, R. Norrestam. Single Crystal Diffraction Studies of WO_3 at High Pressures and the Structure of a High-Pressure WO_3 Phase. *Journal Of Solid State Chemistry* 132 (1997) 123-130.
- [23] <http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab-Mar/lab-3.html>
- [24] <http://china-dart.blogspot.hu/2012/07/tungsten-and-oxygen8.html>
- [25] B. Gérard, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz: Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry* (1979) 29, 429-434.
- [26] Y. Wu, Z. Xi, G. Zhang, J. Yu, D. Guo: Growth of hexagonal tungsten trioxide tubes. *Journal of Crystal Growth* (2006) 292, 143-148.
- [27] B. Schlasche, R. Schollhorn, *Revue de Chimie Minerale* (1982) 19, 534-544.
- [28] K. H. Cheng, A. J. Jacobson, M. S. Whittingham: Hexagonal tungsten trioxide and its intercalation chemistry. *Solid State Ionics* (1981) 5, 355-358.
- [29] M.S. Whittingham, J. Li, J.D. Guo, P. Zavalij: Hydrothermal synthesis of new oxide materials using the tetramethyl ammonium ion. *Materials Science Forum* (1994) 152-153, 99-108.
- [30] J.M. Ortega, A.I. Martinez, D.R. Acosta, C.R. Magana: Structural and electrochemical studies of WO_3 films deposited by pulsed spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2006) 90, 2471-2479.
- [31] J. Oi, A. Kishimoto, T. Kudo, M. Hiratani: Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-polytungstate and reversible lithium electro-intercalation into its framework. *Journal of Solid State Chemistry* (1992) 96, 13-19.

- [32] C. Balázsi, J. Pfeifer: Development of tungsten oxide hydrate phases during precipitation, room temperature ripening and hydrothermal treatment. *Solid State Ionics* (2002) 151, 353-358.
- [33] Tianyou Peng, Dingning Ke, Jiangrong Xiao, Li Wang, Jun Hu, Ling Zan. Hexagonal Phase WO_3 Nanorods: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism and Its Photocatalytic O_2 Production Under Visible-Light Irradiation. *Journal of Solid State Chemistry* 194 (2012) 250–256.
- [34] Sung Hun Yoon, Dong-Wan Kim, Seo-Yong Cho, Kug Sun Hong. Investigation of the Relations Between Structure and Microwave Dielectric Properties of Divalent Metal Tungstate Compounds. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2051–2054.
- [35] Aleksandar Golubovic, Rados Gajic, Zorana Dohcevic-Mitrovic, Slobodanka Nikolic. Nd Induced Changes in IR Spectra of CaWO_4 Single Crystals. *Journal of Alloys and Compounds* 415 (2006) 16–22.
- [36] Shu-Hong Yu, Biao Liu, Mao-Song Mo, Jian-Hua Huang, Xian-Ming Liu, Yi-Tai Qian. Generalk Synthesis os Single Crystal Tungstate Nanorods-Nanowires. *Adv. Funct. Mater.* 13 (2008) 639-647.
- [37] <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/japanese/itscgallery.html>
- [38] M.G. Brik, V. Nagirnyi, M. Kirm. Ab-Initio Studies of the Electronic and Optical Properties of ZnWO_4 and CdWO_4 Single Crystals. *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 1113-1120.
- [39] Ingvar Lindqvist. Crystal Structure on Anhydrous Sodium Molybdates and Tungstates. *Acta Chemica Scandinavica* 4 (1950) 1066-1074.
- [40] Purnendu Parhi, T.N. Karthik, V. Manivannan. Synthesis and Characterization of Metal Tungstates by Novel Solid-State Metathetic Approach. *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 380–386.
- [41] Nobuhiro Saito, Noriyuki Sonoyama, Tadayoshi Sakata. Analysis of the Excitation and Emission Spectra of Tungstates and Molybdates. *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 69 (1996) 2191-2194.
- [42] S. P. McGly, T. Azumi, D. Kumar. Color Phenomenon In Post-Transition-Metal Salts. *Chem. Rev.* 81 (1981) 475-489.

- [43] H. Grassmann, H.G. Moser. Scintillation Properties of ZnWO_4 . *Journal of Luminescence* 33 (1985) 109-113.
- [44] Yonggang Wang, Junfeng Ma, Jiantao Tao, Xiaoyi Zhu. Hydrothermal Synthesis and Characterization of CdWO_4 Nanorods. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2980–2982.
- [45] Weibiao Chen, Yuji Inagawa, Takashige Omatsu, Mitsuhiro Tateda, Nobuo Takeuchi, Yoshiyuki Usuki. Diode-Pumped, Self-Stimulating, Passively Q-switched Nd^{3+} : PbWO_4 Raman laser. *Optics Communications* 194 (2001) 401-407.
- [46] Titipun Thongtem, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem. Microwave-assisted Synthesis and Characterization of SrMoO_4 and SrWO_4 Nanocrystals. *J Nanopart Res* 12 (2010) 2287–2294.
- [47] Ye Gao, Jingzhe Zhao, Yanchao Zhu, Shanshan Ma, Xiaodan Su, Zichen Wang. Wet Chemical Process of Rod-Like Tungsten Nanopowders with Iron(II) as Reductive Agent. *Materials Letters* 60 (2006) 3903– 3905.
- [48] Somchai Thongtem, Surangkana Wannapop, Titipun Thongtem. Characterization of CoWO_4 Nano-Particles Produced Using the Spray Pyrolysis. *Ceramics International* 35 (2009) 2087–2091.
- [49] J. Theo Kloprogge, Matt L. Weier, Loc V. Duong, Ray L. Frost. Microwave-Assisted Synthesis and Characterisation of Divalent Metal Tungstate Nanocrystalline Minerals: Ferberite, Hübnerite, Sanmartinite, Scheelite and Stolzite. *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 438–443.
- [50] Sagrario M. Montemayor, Antonio F. Fuentes. Electrochemical Characteristics of Lithium Insertion in Several 3D Metal Tungstates (MWO_4 , $\text{M}=\text{Mn, Co, Ni and Cu}$) Prepared by Aqueous Reactions. *Ceramics International* 30 (2004) 393–400.
- [51] Qiao Zhang, Wei-Tang Yao, Xianyu Chen, Liwei Zhu, Yibing Fu, Guobin Zhang, Liusi Sheng, Shu-Hong Yu. Nearly Monodisperse Tungstate MWO_4 Microspheres ($\text{M}=\text{Pb, Ca}$): Surfactant-Assisted Solution Synthesis and Optical Properties. *Crystal Growth & Design*. 7 (2007) 1423-1431.

- [52] S. Rajagopal, V.L. Bekenev, D. Nataraj, D. Mangalaraj, O.Yu. Khyzhun. Electronic Structure of FeWO_4 and CoWO_4 Tungstates: First-principles FP-LAPW Calculations and X-ray Spectroscopy Studies. *Journal of Alloys and Compounds* 496 (2010) 61–68.
- [53] V. Vinothini, Paramanand Singh, M. Balasubramanian. Synthesis of Barium Titanate Nanopowder Using Polymeric Precursor Method. *Ceramics International* 32 (2006) 99–103.
- [54] I.M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S.Saukko, J. Mizsei, A.L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits: Stability and Controlled Composition of Hexagonal WO_3 , *Chem. Mater.* 20 (2008) 4116–4125.
- [55] Imre Miklós Szilágyi, János Madarász, György Pokol, Ferenc Hange, Gábor Szalontai, Katalin Varga-Josepovits, Attila L. Tóth: The Effect of K^+ Ion Exchange on the Structure and Thermal Reduction of Hexagonal Ammonium Tungsten Bronze. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 97 (2009) 1, 11–18.
- [56] J. Juliet Josephine Joy, N. Victor Jaya: Structural, magnetic and optical behavior of pristine and Yb doped CoWO_4 nanostructure. *J Mater Sci: Mater Electron* (2013) 24:1788–1795.
- [57] Imre M. Szilágyi, Balázs Fórizs, Olivier Rosseler, Ágnes Szegedi, Péter Németh, Péter Király, Gábor Tárkányi, Balázs Vajna, Katalin Varga-Josepovits, Krisztina László, Attila L. Tóth, Péter Baranyai, Markku Leskelä: WO_3 photocatalysts: Influence of structure and composition. *Journal of Catalysis* 294, 119-127.
- [58] Jingwen Qian, Zhijian Peng, Dianzhong Wu, Xiuli Fu: FeWO_4/FeS core/shell nanorods fabricated by thermal evaporation. *Materials Letters* 122 (2014) 86–89.
- [59] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, S. Lopez-Moreno, J. Gonzalez, O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjon, A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Friedrich, I. A. Tupitsyna, L. L. Nagornaya: High-pressure Raman spectroscopy and lattice-dynamics calculations on scintillating MgWO_4 : Comparison with isomorphic compounds. *Physical Review* 83, 214112 (2011) 8.