

Efecto del pH, temperatura y volumen del reactor autoclave en la síntesis del h-WO₃ por el método hidrotermal

Effect of pH, temperature and autoclave reactor volume on the synthesis of h-WO₃ by the hydrothermal method

Alitzel González Hernández¹, Leandro García González¹, Nelly Flores Ramírez², Julián Hernández Torres¹ 

¹Universidad Veracruzana, Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología. Bv. Adolfo Ruíz Cortines 455, Costa Verde, 94294, Boca del Río, Veracruz, México.

²Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Morelia, Michoacán, México.

e-mail: alitzelgonzalezhernandez@gmail.com, leagarcia@uv.mx, nelly.flores@umich.mx, julihernandez@uv.mx

RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudió sistemáticamente el efecto del pH sobre la formación de la fase hexagonal del óxido de tungsteno usando el método hidrotermal. Se varió el pH de la solución precursora en 1, 2 y 3 y se usó un reactor autoclave hidrotermal de 50 y 200 ml. Se realizaron tratamientos térmicos post síntesis a 350 °C y 400 °C durante un tiempo de 2 horas. Los resultados de FE-SEM nos muestran el efecto del pH en la morfología, observándose la formación de nanobarras para un pH 1, nanovarillas a un pH 2 y nanotubos a un pH 3. De igual manera, de los resultados de NTA se observa un crecimiento del tamaño de partícula, a cualquier pH, al incrementar la temperatura de tratamiento térmico. De igual manera, al incrementar el volumen del reactor autoclave hidrotermal se observa un incremento en el diámetro de los nanotubos. Del análisis de los resultados de DRX, se observa la formación de la fase hexagonal como una fase predominante en todas las muestras. A pH 1 y 2 se observa también la fase monoclinica y ortorrómbica, respectivamente, y a pH 3 solo la fase hexagonal es presente.

Palabras-clave: Método hidrotermal; WO₃; pH; nanopartícula.

ABSTRACT

In this research work, the effect of pH on the formation of the hexagonal phase of tungsten oxide was systematically studied using the hydrothermal method. The pH of the precursor solution was varied at 1, 2 and 3 and a 50 and 200 ml hydrothermal autoclave reactor was used. Post synthesis heat treatments were performed at 350 °C and 400 °C for a time of 2 hours. The FE-SEM results show the effect of pH on the morphology, observing the formation of nanowhiskers at pH 1, nanorods at pH 2 and nanotubes at pH 3. Similarly, from the NTA results, particle size growth is observed with increasing heat treatment temperature, regardless of the pH value. Similarly, by increasing the volume of the hydrothermal autoclave reactor, an increase in the diameter of the nanotubes is observed. From the analysis of the XRD results, the formation of the hexagonal phase is observed as a predominant phase in all samples. At pH 1 and 2 the monoclinic and orthorhombic phase is also observed, respectively, and at pH 3 only the hexagonal phase is present.

Keywords: Hydrothermal method; WO₃; pH, nanoparticle.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de tungsteno es un semiconductor con un band gap de 2.7-3.6 eV [1]. Cuenta con diferentes fases cristalinas, como son la monoclinica II (ϵ -WO₃), triclinica (δ -WO₃), monoclinica I (γ -WO₃), ortorrómbica (β -WO₃), tetragonal (α -WO₃) y hexagonal(H-WO₃) [2]. Se pueden encontrar algunas fases sub estequiométricas del óxido de tungsteno, esto se debe a que existen vacancias de oxígeno dentro de la estructura cristalina [3]. El óxido de tungsteno es comúnmente utilizado en dispositivos electrocrómicos, fotocatalisis y como sensor

de gas [2–4], es característico por tener alta selectividad en ciertos compuestos orgánicos volátiles como son el formaldehído, la acetona, el etanol y el ciclohexano [5–7]. De manera particular, la estructura con canales abiertos de la fase h-WO₃ [8] la hacen altamente interesante para una amplia variedad de aplicaciones ambientales [9–11].

Aunque existen diferentes métodos para la síntesis de la fase h-WO₃, el método hidrotermal ha sido uno de los más utilizados [9, 12]. El método hidrotermal es un método que ofrece buen control en la homogeneidad, composición química, tamaño de partícula, fases, morfología y terminación de producto [13]. Consiste en un recipiente de teflón y una cubierta de metal, normalmente de Fe, en el cual se dispersa una solución acuosa llevado a temperaturas promedio de 200 °C [14]. El crecimiento de los cristales ocurre de acuerdo con las condiciones de composición, concentración de la solución y de temperatura, presión y las condiciones hidrodinámicas a la que está expuesto el sistema [15]. El método hidrotermal, es considerado un método termodinámicamente ideal para el crecimiento de cristales. En este método, se utiliza agua como solvente, el cual ha sido altamente estudiado por medio de diagramas de fases presión/temperatura. Se sabe que las propiedades del agua bajo condiciones de temperatura y presiones altas pueden cambiar de forma significativa, en estas condiciones la densidad, tensión superficial y viscosidad serán menores, mientras que la presión de vapor y productos iónicos serán mayores [14].

La mayoría de las investigaciones sobre la síntesis de nanoestructuras de h-WO₃ utilizando el método hidrotermal reportan el uso de sulfato de sodio (Na₂SO₄) [16-19], NaCl [20] o Li₂SO₄ [21], así como medios de Na₂WO₄ + HCl o WHCl₆ y tiourea [22, 23]. En estos estudios para la síntesis del óxido de tungsteno, no definen de manera clara el pH utilizado o solo lo hacen a un pH fijo, de igual manera tampoco se define las temperaturas de tratamiento térmico post síntesis [24, 25]. Se ha reportado que el WO₃ es estable entre pH 0 y pH 4, y que en pH 4 no hay formación de algún producto sólido [26], de igual manera arriba de pH 4, el WO₃ se vuelve inestable [27, 28]. En otros casos se ha reportado también que a un pH ajustado alrededor de 2.3 en la solución inicial, no se forma ningún producto después del tratamiento hidrotérmico [9]. Existen pocos estudios en los que presente la influencia de la variación del pH sobre la morfología del WO₃ [28].

Por eso, en este trabajo de investigación se estudió de manera sistemática el efecto del pH, del tratamiento térmico post-síntesis y del volumen hidrotermal sobre la formación de la fase hexagonal metaestable del WO₃ y sobre su morfología.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de las nanopartículas de WO₃

Para la síntesis de las nanoestructuras de óxido de tungsteno se utilizó 3.3 gr de Na₂WO₄·2H₂O en agua desionizada, se agitó durante 30 min a temperatura ambiente, se añadió gota a gota HCl concentrado hasta llegar al pH deseado. Se sintetizaron tres soluciones con pH diferentes, pH 1, pH 2 y pH 3. Cada solución, con un pH diferente, se vertió en un reactor autoclave hidrotermal de 50 ml. Y para observar el efecto del volumen en la formación de las nanoestructuras se usó un reactor autoclave hidrotermal de 200 ml para el pH 3. Posteriormente, cada reactor autoclave hidrotermal se incorporó en una mufla a 180 °C por un tiempo de 12 horas. El producto obtenido del tratamiento térmico se lavó con agua desionizada y etanol para eliminar los iones libres. Una vez lavadas, se dispersaron los polvos hidratados en una capsula de porcelana y se realizaron los tratamientos térmicos.

2.2. Tratamiento térmico post-síntesis

Cada muestra fue dividida en dos, una de las cuales fue tratada térmicamente a una temperatura de 350 y otra a 400 °C, respectivamente, en rampas de 100 °C cada 30 min hasta llegar a la temperatura deseada, y ahí se mantuvo durante dos horas.

2.3. Caracterización

La morfología de las muestras sintetizadas se observó mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM), marca JEOL, modelo JSM-7600F, con un voltaje de aceleración de 5 kV a una distancia de trabajo de 8 mm y una magnificación de 20,000X con un detector de electrones secundarios.

Las estructuras cristalinas se analizaron mediante un equipo de difracción de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance, empleando las condiciones de método de polvos con un tamaño de paso de 0.02 y realizando un barrido de 20° a 70° con una fuente de radiación CuKα = 1.5406 Å. Con ayuda del software X'pertHighScore se determinaron los porcentajes de fases del WO₃ para cada muestra.

El tamaño de partícula de las muestras sintetizadas se calculó usando la técnica de análisis de rastreo de nanopartículas (NTA) con un equipo marca Nanosight, modelo LM20.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

En la Figura 1a-f se muestran las morfologías obtenidas por microscopia electrónica de barrido de las 6 muestras sintetizadas a diferentes pH y temperaturas de tratamientos térmicos post-síntesis usando un reactor autoclave hidrotermal de 50 ml. En esta figura se observa de manera clara como el pH influye de manera significativa en el control de la morfología del producto final. En la Figura 1a, b se presentan las micrografías obtenidas a un pH 1 en la cual se forman estructuras tipo nanobarras, las cuales, al incrementar la temperatura de tratamiento térmico, de 350 a 400 °C, se observa una disminución en su ancho promedio pasando de 33.75 nm a 25.64 nm, respectivamente. Para la muestra con un pH 2, Figura 1c, d, se observa la formación de nanoestructuras en forma de nanovarillas, la cuales tienden a disminuir su diámetro al incrementar la temperatura, siendo de 98.05 nm para 350 °C y 70.88 nm para la muestra tratada a 400 °C. Las estructuras en forma de nanovarillas, son una morfología comúnmente encontrada en la literatura, sintetizadas a un pH 2 [1, 29].

Por último, en la Figura 1e, f correspondiente a la muestra sintetizada a pH 3, y tratadas térmicamente a 350 y 400 °C, se observan nanotubos para ambas muestras, sin embargo, en la Figura 1e se observan pequeños nanotubos en formación, no definidas y aglomeradas, con un diámetro promedio de 97.62 nm, mientras que en la Figura 1f se observan nanotubos definidos con un diámetro aproximado de 137.47 nm.

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2a-f se muestran los patrones de difracción de las muestras de WO_3 sintetizadas a pH 1, pH 2 y pH 3 y tratadas térmicamente a 350 y 450 °C. La muestra fabricada a un pH 1 y a una temperatura de 350 °C muestra los picos de difracción característicos de las fases monoclinica (card 00-043-1035) y hexagonal (card 01-075-2187) del WO_3 . La presencia de estas fases cristalinas se mantiene al incrementar la temperatura a 400 °C, pero la intensidad de los picos de la fase monoclinica tiende a incrementar, mostrando una mayor presencia de esta fase. A 350 °C el porcentaje del WO_3 en fase hexagonal es mayor a la fase monoclinica, como se observa en la Tabla 1. Sin embargo, al incrementar la temperatura a 400 °C, la fase hexagonal disminuye al 33% y la monoclinica aumenta al 67%.

Por otro lado, al incrementar el pH de la solución precursora a 2 y tratada térmicamente a una temperatura de 350 °C, se observa la presencia de solo la fase hexagonal del WO_3 . Para la muestra a pH 2 se observa que al incrementar la temperatura a 400 °C aparece también la fase cristalina ortorrómbica (card 01-081-1172), en menor proporción en relación con la fase hexagonal, con un porcentaje de fase del 25% (Tabla 1).

Al incrementar el pH de la solución precursora a 3, se observa la presencia de solo la fase hexagonal del WO_3 , la cual se mantiene al incrementar la temperatura de 350 a 400 °C. En este caso, Figura 2f, se muestra una mejor definición en los picos de difracción, observándose una mayor cristalinidad de la fase presente.

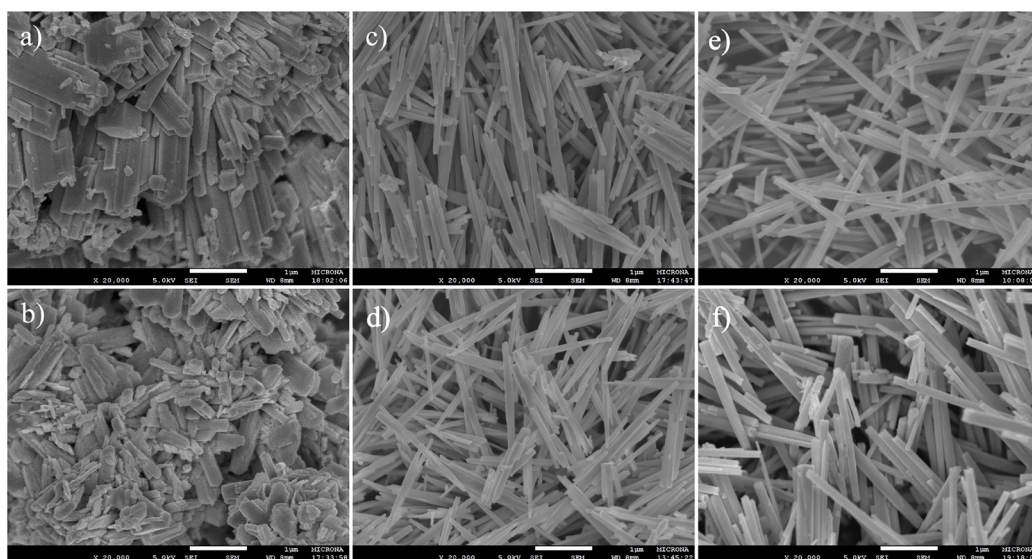


Figura 1: Imágenes FE-SEM de las muestras sintetizadas a diferentes pH: (a) pH 1 a 350 °C, (b) pH1 a 400 °C, (c) pH 2 a 350 °C, (d) pH 2 a 400 °C, (e) pH 3 a 350 °C, y (f) pH 3 a 400 °C.

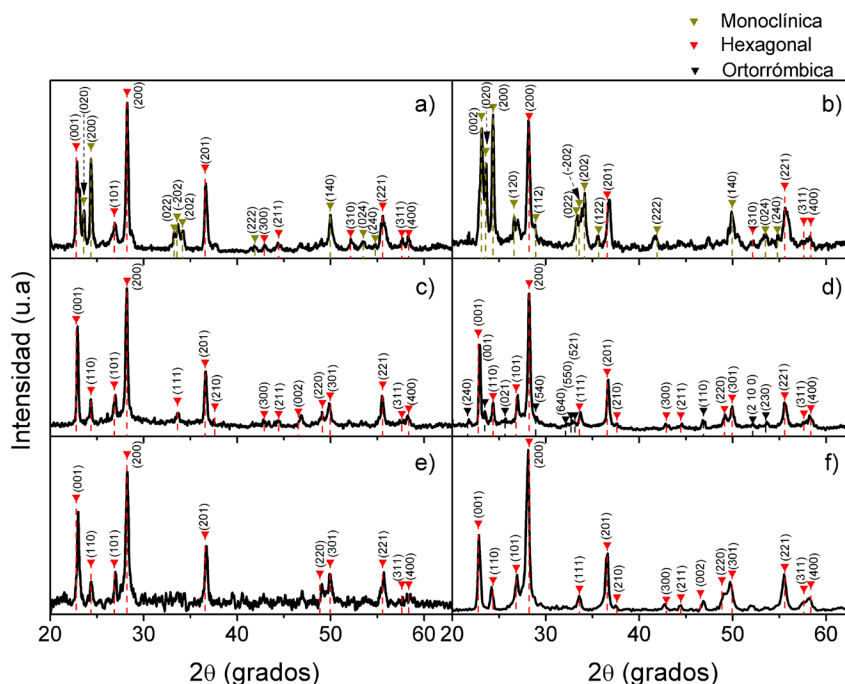


Figura 2: Patrones de difracción de las muestras de WO_3 expuestas a diferentes pH de síntesis y tratamiento térmico, (a) y (b) muestras pH 1 a 350 °C y 400 °C respectivamente, (c) y (d) muestras pH 2 expuestas a 350 y 400 °C tratamiento térmico. (e) y (f) muestras a pH 3 expuestas a 350 y 400 °C.

Tabla 1: Porcentajes de fase cristalinas obtenidos en función del pH y de la temperatura de tratamiento térmico.

| PH | TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO (°C) | FASE CRISTALINA | PORCENTAJE DE FASE |
|----|---|-----------------|--------------------|
| 1 | 350 | Hexagonal | 56% |
| | | Monoclínica | 44% |
| | 400 | Hexagonal | 33% |
| | | Monoclínica | 67% |
| 2 | 350 | Hexagonal | 100% |
| | 400 | Hexagonal | 75% |
| | | Ortorrónica | 25% |
| 3 | 350 | Hexagonal | 100% |
| | 400 | Hexagonal | 100% |

Se observa que la presencia de la fase cristalina hexagonal del WO_3 es la más predominante en todas las muestras sintetizadas, fase reportada en varios trabajos [22, 30, 31]. De igual manera, está presente la fase monoclínica, Figura 3a, b, cuya presencia también se reporta como una fase estable y una de las más encontradas en la síntesis de WO_3 [13]. Por otro lado, se muestra una fase ortorrónica $WO_{2.625}$ (Figura 3d) conocida como sub estequiométrica de WO_3 o fases magnéli [1, 32]. Estas fases son conocidas por tener vacancias de oxígeno generadas durante los tratamientos térmicos [30, 32], los cuales, por estas características de vacancias tienden a tener propiedades eléctricas diferentes a las fases estequiométricas de WO_3 [14, 33, 34].

Como se observa en los resultados anteriores, aun cuando la fase hexagonal del WO_3 es una fase metaestable, el pH de la solución hidrotermal influye en mantener la estabilidad de esta fase, haciendo que al incrementar el pH sobresalga la presencia de la fase hexagonal. Estos resultados son muy similares a lo reportado en la literatura, en donde a valores de pH 3 se obtiene la formación de la fase h- WO_3 [28] y a valores menores a pH 2 se obtiene la mezcla de fases, diferentes a la reportadas en este trabajo. La formación de la fase hexagonal a pH 3 se entiende debido a que un sistema de reacción lenta (alto valor de pH) conduce a la eliminación completa de las moléculas de agua permitiendo la formación de la fase h- WO_3 en condiciones

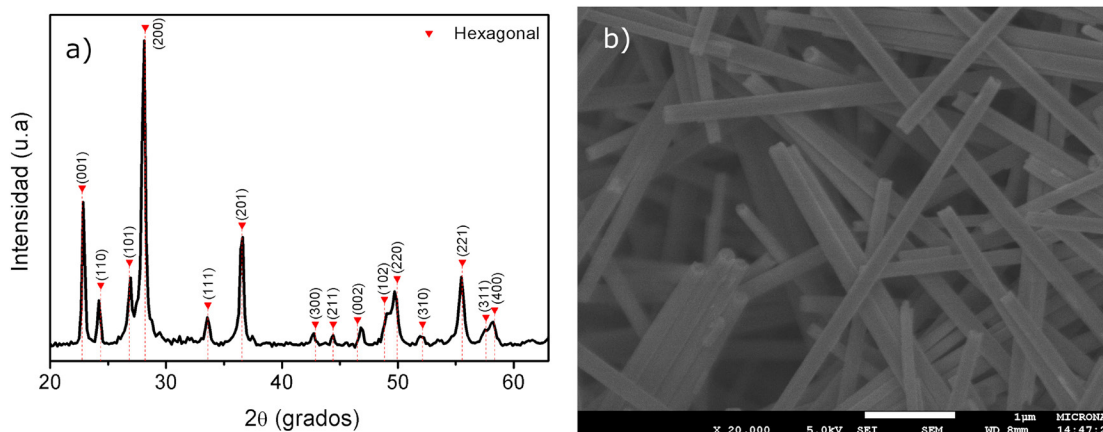


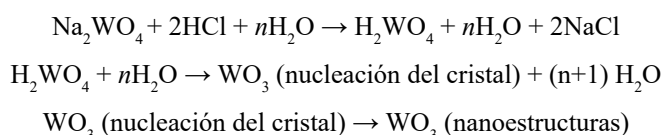
Figura 3: Muestra sintetizada en un reactor autoclave hidrotermal de 200 ml, con un pH 3 y tratada térmicamente a una temperatura de 400 °C: (a) Patrones de difracción de rayos X, (b) morfología obtenida por microscopía electrónica de barrido.

Tabla 2: Tamaños aproximados de las nanoestructuras obtenidas por FE-SEM y NTA de las muestras sintetizadas en un reactor autoclave hidrotermal de 50 ml.

| PH | TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO (°C) | MORFOLOGÍA OBTENIDA | ANCHO O DIÁMETRO DE PARTÍCULA (FE-SEM) | TAMAÑO DE PARTÍCULA (NTA) |
|----|---|---------------------|--|---------------------------|
| 1 | 350 | nanobarras | 33.75 nm | 173 nm |
| | 400 | nanobarras | 25.64 nm | 203 nm |
| 2 | 350 | nanovarillas | 98.05 nm | 163 nm |
| | 400 | nanovarillas | 70.88 nm | 168 nm |
| 3 | 350 | nanotubos | 97.62 nm | 219 nm |
| | 400 | nanotubos | 135.47 nm | 236 nm |

hidrotermales. Cabe mencionar que en este trabajo reportan haber utilizado además de la solución precursora, Na₂SO₄ como agente director del crecimiento de los cristales [28], el cual concluyen favorece la obtención de diversas morfologías en las nanoestructuras al variar la concentración de este, obteniendo microesferas, microdiscos y nanobarras a pH 1, 2 y 3, respectivamente. En nuestro caso, la obtención de la misma fase se realiza en ausencia del agente director controlando el valor del pH, de igual manera se observa que la fase hexagonal se mantiene, aún a temperaturas de 350 y 400 °C.

El mecanismo de formación de las nanoestructuras obtenidas se muestra en el siguiente proceso de reacción:



La Tabla 2, muestra el resumen del análisis de FE-SEM para la determinación de los tamaños de las nanoestructuras, en donde solo se tomó en cuenta el ancho o diámetro dependiendo del tipo de nanoestructuras, así como el tamaño de partícula obtenida usando la técnica de análisis de rastreo de nanopartículas (NTA).

De los resultados de NTA se observa que, para todos los valores de pH el tamaño de la nanopartícula tiende a incrementar al aumentar la temperatura de 350 a 400 °C. Se sabe que termodinámicamente, a mayor temperatura se obtiene mayor tamaño de los cristales, esta razón explica el crecimiento volumétrico que se obtuvo en la caracterización de NTA [35]. Sin embargo, para el caso de pH 1 y 2, los tamaños obtenidos por FE-SEM muestran una disminución en el tamaño o diámetro de las nanoestructuras al aumentar la temperatura. Una explicación a esto es la influencia del cambio o combinación de fases que se muestra en los difractogramas de rayos X obtenidos de las muestras a 400 °C (Figura 2), teniendo una fase completa y otra con vacancias de

oxígeno. Para el caso de pH 3 los tamaños obtenidos por FE-SEM muestran un incremento en el diámetro de los nanotubos conforme aumenta la temperatura, un comportamiento similar a lo obtenido por NTA y caso contrario a pH 1 y 2, aquí solo se presenta la presencia de la fase h-WO₃ a 350 y 400 °C.

3.3. Efecto del volumen del reactor autoclave hidrotermal

Para observar el efecto del volumen del reactor autoclave hidrotermal en la formación de las nanoestructuras, se tomó como referencia que la temperatura post-síntesis de 400 °C es ideal para el crecimiento de las nanoestructuras con buena formación y buen tamaño, de igual manera se tomó aquella con mejor cristalinidad y aquella que solo mostrara la fase hexagonal del WO₃, es decir la que se sintetizó con pH 3, pero ahora en un reactor autoclave hidrotermal de 200 ml.

En la Figura 3a se presentan los patrones de difracción de rayos X de la muestra obtenida en un reactor autoclave hidrotermal de 200 ml, en la que se observa solo la presencia de la fase hexagonal del WO₃. En este caso, los picos de difracción son muy bien definidos y con una mayor intensidad, mostrando una mejor cristalinidad en relación con la muestra obtenida en un reactor autoclave hidrotermal de 50 ml.

En la Figura 3b se observa que la muestra sintetizada en un reactor autoclave hidrotermal de 200 ml presenta una morfología similar a lo obtenido para un reactor autoclave hidrotermal de 50 ml, la formación de nanotubos. Sin embargo, el diámetro promedio incrementa de 94.36 nm para un reactor autoclave hidrotermal de 50 ml a 199.69 nm para un reactor autoclave hidrotermal de 200 ml. El aumento de volumen de la solución facilita el crecimiento de los tamaños de las nanoestructuras, esto es por la sobresaturación de la solución que existe durante el proceso, que tiende a ser menor a comparación de volúmenes pequeños [30]. La ley de Boyle juega un papel importante en este caso, el cual establece que en un sistema con mayor volumen la presión es menor, permitiendo así el crecimiento de las nanoestructuras cuando se encuentran en condiciones de mayor volumen de solución y tamaño del reactor autoclave hidrotermal.

4. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar nanoestructuras de h-WO₃ con diferentes morfologías usando un método hidrotermal simple, ajustando el pH de la solución precursora y sin usar Na₂SO₄. Se obtienen nanoestructuras definidas a un pH específico, variando de nanobarras, nanovarillas y nanotubos. Estos núcleos de cristal crecen como una mezcla de fases cristalinas, para pH de 1 y 2, y como una sola fase de h-WO₃ para pH 3 con una morfología definida en forma de nanotubos, la cual se mantiene aun cuando es sintetizada en un reactor autoclave hidrotermal con un volumen mayor, de 200 ml. El cambio de volumen en el reactor autoclave hidrotermal modifica directamente el tamaño de las nanopartículas, creando en algunas regiones pequeñas aglomeraciones. En conclusión, se observa el efecto del pH de la solución precursora sobre la morfología y estructura del WO₃, observándose la presencia de la fase h-WO₃ a un pH 3, sin importar el tratamiento térmico o el volumen del reactor autoclave hidrotermal utilizado.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación de Micro y Nanotecnología (MICRONA) de la Universidad Veracruzana, a la Facultad de Ciencia e Ingeniería de la Madera de la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo y a CONAHCyT por la beca de maestría otorgada.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MIGAS, D.B., SHAPOSHNIKOV, V.L., RODIN, V.N., et al., “Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃”, *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 9, pp. 093713, 2010. doi: <http://doi.org/10.1063/1.3505688>.
- [2] ZHENG, H., OU, J.Z., STRANO, M.S., et al., “Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications”, *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 12, pp. 2175–2196, 2011. doi: <http://doi.org/10.1002/adfm.201002477>.
- [3] MARDARE, C.C., HASSEL, A.W., “Review on the versatility of tungsten oxide coatings”, *Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science*, v. 216, n. 12, pp. 1900047, 2019. doi: <http://doi.org/10.1002/pssa.201900047>.
- [4] CARVALHO NETO, A.G.V., RISSATO, S.R., VIEIRA DE CARVALHO, H.A., et al., “Synthesis, characterization and evaluation of the photocatalytic properties of WO₃ obtained through the polyol method”, *Revista Matéria*, v. 26, n. 4, e13095, 2021. <http://doi.org/10.1590/s1517-707620210004.1395>.

- [5] ZHENG, F., ZHANG, M., GUO, M., “Controllable preparation of WO₃ nanorod arrays by hydrothermal method”, *Thin Solid Films*, v. 534, pp. 45–53, 2013. doi: <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.102>.
- [6] AN, F., ZHOU, A.F., FENG, P.X., “Effect of tungsten oxide nanostructures on sensitivity and selectivity of pollution gases”, *Sensors*, v. 20, n. 17, pp. 4801, 2020. doi: <http://doi.org/10.3390/s20174801>. PubMed PMID: 32858789.
- [7] BOATENG, E., THIND, S.S., CHEN, S., *et al.*, “Synthesis and electrochemical studies of WO₃-based nanomaterials for environmental, energy and gas sensing applications”, *Electrochemical Science Advances.*, v. 2, n. 5, e2100146, 2022. doi: <http://doi.org/10.1002/elsa.202100146>.
- [8] HAN, W., HIBINO, M., KUDO, T., “Synthesis of the hexagonal form of tungsten trioxide from peroxopolytungstate via ammonium paratungstate decahydrate”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 71, n. 4, pp. 933–937, 1998. doi: <http://doi.org/10.1246/bcsj.71.933>.
- [9] ZAKHAROVA, G.S., Podval'naya, N.V., GORBUNOVA, T.I., *et al.*, “Morphology-controlling hydrothermal synthesis of h-WO₃ for photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 938, pp. 168620, 2023. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168620>.
- [10] KANG, M., LIANG, J., WANG, F., *et al.*, “Structural design of hexagonal/monoclinic WO₃ phase junction for photocatalytic degradation”, *Materials Research Bulletin*, v. 121, pp. 110614, 2020. doi: <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110614>.
- [11] LEE, T., LEE, Y., JANG, W., *et al.*, “Understanding the advantage of hexagonal WO₃ as an efficient photoanode for solar water splitting: a first-principles perspective”, *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, v. 4, n. 29, pp. 11498–11506, 2016. doi: <http://doi.org/10.1039/C6TA03659G>.
- [12] SU, J., FENG, X., SLOPPY, J.D., *et al.*, “Vertically aligned WO₃ nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis and photoelectrochemical properties”, *Nano Letters*, v. 11, n. 1, pp. 203–208, 2011. doi: <http://doi.org/10.1021/nl1034573>. PubMed PMID: 21114333.
- [13] CAO, S., ZHAO, C., HAN, T., *et al.*, “Hydrothermal synthesis, characterization and gas sensing properties of the WO₃ nanofibers”, *Materials Letters*, v. 169, pp. 17–20, 2016. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.053>.
- [14] LI, J., WU, Q., WU, J., “Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods”, In: Aliofkhaeai, M. (ed), *Handbook of nanoparticles*, Switzerland, Springer International Publishing, pp. 295–328, 2015. doi: http://doi.org/10.1007/978-3-319-13188-7_17-1.
- [15] ADSCHIRI, T., HAKUTA, Y., ARAI, K., “Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 12, pp. 4901–4907, 2000. doi: <http://doi.org/10.1021/ie0003279>.
- [16] XIAO, W., LIU, W.T., MAO, X.H., *et al.*, “Na₂SO₄-assisted synthesis of hexagonal-phase WO₃ nanosheet assemblies with applicable electrochromic and adsorption properties”, *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, v. 1, n. 4, pp. 1261–1269, 2013. doi: <http://doi.org/10.1039/C2TA00545J>.
- [17] PENG, T., KE, D., XIAO, J., *et al.*, “Hexagonal phase WO₃ nanorods: hydrothermal preparation, formation mechanism and its photocatalytic O₂ production under visible-light irradiation”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 194, pp. 250–256, 2012. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.016>.
- [18] ZENG, W., MIAO, B., LI, T., *et al.*, “Hydrothermal synthesis, characterization of h-WO₃ nanowires and gas sensing of thin film sensor based on this powder”, *Thin Solid Films*, v. 584, pp. 294–299, 2015. doi: <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.037>.
- [19] PHURUANGRAT, A., YAYAPAO, O., THONGTEM, T., *et al.*, “Hydrothermal synthesis of hexagonal WO₃ nanowires with high aspect ratio and their electrochemical properties for lithium-ion batteries”, *Russian Journal of Physical Chemistry A. Focus on Chemistry*, v. 91, n. 12, pp. 2441–2447, 2017. doi: <http://doi.org/10.1134/S0036024417120019>.
- [20] PARK, C.Y., SEO, J.M., JO, H., *et al.*, “Hexagonal tungsten oxide nanoflowers as enzymatic mimetics and electrocatalysts”, *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, pp. 40928, 2017. doi: <http://doi.org/10.1038/srep40928>. PubMed PMID: 28128306.
- [21] GU, Z., MA, Y., YANG, W., *et al.*, “Self-assembly of highly oriented one-dimensional h-WO₃ nanostructures”, *Chemical Communications*, v. 2005, n. 28, pp. 3597–3599, 2005. doi: <http://doi.org/10.1039/b505429j>. PubMed PMID: 16010336.

- [22] SANTHOSH, M.V., DEVAKY, K.S., JAYARAJ, M.K., “Hydrothermal synthesis of WO₃ nanoparticles: characterization and sonocatalytic study”, *Materials Today: Proceedings*, v. 25, pp. 183–185, 2020. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.418>.
- [23] LU, J., XU, C., CHENG, L., et al., “Acetone sensor based on WO₃ nanocrystallines with oxygen defects for low concentration detection”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 101, pp. 214–222, 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.05.038>.
- [24] TEHRANI, F.S., AHMADIAN, H., ALIANNEZHADI, M., “High specific surface area micro-mesoporous WO₃ nanostructures synthesized with facile hydrothermal method”, *The European Physical Journal Plus*, v. 136, n. 1, pp. 38, 2021. doi: <http://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00977-6>.
- [25] AHMADIAN, H., TEHRANI, F.S., ALIANNEZHADI, M., “Hydrothermal synthesis and characterization of WO₃ nanostructures: Effects of capping agent and pH”, *Materials Research Express*, v. 6, n. 10, pp. 105024, 2019. doi: <http://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3826>.
- [26] LU, C.H., HON, M.H., KUAN, C.Y., et al., “Preparation of WO₃ nanorods by a hydrothermal method for electrochromic device”, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 6S, pp. 06JG08, 2014. doi: <http://doi.org/10.7567/JJAP.53.06JG08>.
- [27] POURBAIX, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, New York, Pergamon Press, p. 436, 1966.
- [28] WANG, L., HUANG, M., CHEN, Z., et al., “pH-controlled assembly of three-dimensional tungsten oxide hierarchical nanostructures for catalytic oxidation of cyclohexene to adipic acid”, *CrystEngComm*, v. 18, n. 44, pp. 8688–8695, 2016. doi: <http://doi.org/10.1039/C6CE01940D>.
- [29] TEHRANI, F.S., AHMADIAN, H., ALIANNEZHADI, M., “Hydrothermal synthesis and characterization of WO₃ nanostructures: effect of reaction time”, *Materials Research Express*, v. 7, n. 1, pp. 015911, 2020. doi: <http://doi.org/10.1088/2053-1591/ab66fc>.
- [30] NANCOLLAS, G.H., REDDY, M.M., TSAI, F., “An autoclave for the study of crystal growth and dissolution in aqueous solution at high temperature”, *Journal of Physics. E, Scientific Instruments*, v. 5, n. 12, pp. 1186–1188, 1972. doi: <http://doi.org/10.1088/0022-3735/5/12/016>.
- [31] SINGH, V.K., TIWARI, R.S., SRIVASTAVA, A., “Growth of highly crystalline bundles of WO₃ nanorod under facile hydrothermal condition”, *International Journal of Material Science*, v. 12, n. 1, pp. 108–111, 2017.
- [32] SHEN, Z., ZHAO, Z., WEN, J., et al., “Role of oxygen vacancies in the electrical properties of WO₃-x nano/microrods with identical morphology”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2018, pp. 7802589, 2018. doi: <http://doi.org/10.1155/2018/7802589>.
- [33] KARIMI, E., DABBAGH, G.R., GHORASHI, S.M.B., et al., “Electrical simulation of the function of tungsten oxide in polymeric solar cells”, *Materials Research Express*, v. 6, n. 12, pp. 126335, 2020. doi: <http://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5e9d>.
- [34] LEE, J., JUNG, Y., SUNG, S.H., et al., “High-performance gas sensor array for indoor air quality monitoring: The role of Au nanoparticles on WO₃, SnO₂, and NiO-based gas sensors”, *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, v. 9, n. 2, pp. 1159–1167, 2021. doi: <http://doi.org/10.1039/D0TA08743B>.
- [35] RIMAN, R.E., SUCHANEK, W.L., LENCKA, M.M., “Hydrothermal crystallization of ceramics”, *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, v. 27, n. 6, pp. 15–36, 2002. doi: [http://doi.org/10.1016/S0151-9107\(02\)90012-7](http://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)90012-7).