

Желтый оксид вольфрама (WO₃)
Физические и химические свойства, пр
оцессы и применение

CTIA GROUP LTD

Мировой лидер в области интеллектуального производства для вольфрамовой,
молибденовой и редкоземельной промышленности

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

Знакомство с CTIA GROUP

CTIA GROUP LTD, дочерняя компания с независимой правосубъектностью, созданная компанией CHINATUNGSTEN ONLINE, занимается продвижением интеллектуального, интегрированного и гибкого проектирования и производства вольфрамовых и молибденовых материалов в эпоху промышленного интернета. CHINATUNGSTEN ONLINE, основанная в 1997 году с www.chinatungsten.com в качестве отправной точки — первый в Китае веб-сайт высшего уровня по вольфрамовым продуктам — является новаторской компанией электронной коммерции в стране, специализирующейся на вольфрамовой, молибденовой и редкоземельной промышленности. Опираясь на почти тридцатилетний опыт работы в области вольфрама и молибдена, CTIA GROUP наследует исключительные возможности своей материнской компании в области проектирования и производства, превосходные услуги и глобальную деловую репутацию, став поставщиком комплексных прикладных решений в области химических веществ вольфрама, металлов вольфрама, твердых сплавов, сплавов высокой плотности, молибдена и молибденовых сплавов.

За последние 30 лет CHINATUNGSTEN ONLINE создала более 200 многоязычных профессиональных веб-сайтов по вольфраму и молибдену, охватывающих более 20 языков, с более чем миллионом страниц новостей, цен и анализа рынка, связанных с вольфрамом, молибденом и редкоземельными элементами. С 2013 года официальный аккаунт WeChat «CHINATUNGSTEN ONLINE» опубликовал более 40 000 единиц информации, обслуживая почти 100 000 подписчиков и ежедневно предоставляя бесплатную информацию сотням тысяч профессионалов отрасли по всему миру. Благодаря совокупному количеству посещений веб-сайта и официального аккаунта, достигшему миллиардов раз, компания стала признанным глобальным и авторитетным информационным центром для вольфрамовой, молибденовой и редкоземельной отраслей, предоставляющим 24/7 многоязычные новости, характеристики продукции, рыночные цены и услуги по рыночным тенденциям.

Опираясь на технологии и опыт CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP фокусируется на удовлетворении индивидуальных потребностей клиентов. Используя технологию искусственного интеллекта, она совместно с клиентами разрабатывает и производит вольфрамовые и молибденовые изделия с определенным химическим составом и физическими свойствами (такими как размер частиц, плотность, твердость, прочность, размеры и допуски). Она предлагает комплексные интегрированные услуги, начиная от вскрытия пресс-форм, пробного производства и заканчивая отделкой, упаковкой и логистикой. За последние 30 лет компания CHINATUNGSTEN ONLINE предоставила услуги по исследованиям и разработкам, проектированию и производству более 500 000 видов вольфрамовых и молибденовых изделий для более чем 130 000 клиентов по всему миру, заложив основу для индивидуального, гибкого и интеллектуального производства. Опираясь на эту основу, CTIA GROUP еще больше углубляет интеллектуальное производство и интегрированные инновации в области вольфрама и молибдена в эпоху промышленного интернета.

Д-р Ханнс и его команда в CTIA GROUP, основываясь на своем более чем 30-летнем опыте работы в отрасли, также написали и обнародовали знания, технологии, цены на вольфрам и рыночные тенденции, связанные с вольфрамом, молибденом и редкоземельными элементами, свободно делясь ими с вольфрамовой промышленностью. Д-р Хан, обладая более чем 30-летним опытом работы с 1990-х годов в электронной коммерции и международной торговле вольфрамовыми и молибденовыми изделиями, а также в разработке и производстве цементированных карбидов и сплавов высокой плотности, является признанным экспертом в области вольфрама и молибдена как внутри страны, так и за рубежом. Придерживаясь принципа предоставления профессиональной и качественной информации отрасли, команда CTIA GROUP постоянно пишет технические исследовательские работы, статьи и отраслевые отчеты, основанные на производственной практике и потребностях клиентов на рынке, завоевав широкое признание в отрасли. Эти достижения обеспечивают надежную поддержку технологических инноваций, продвижения продукции и отраслевых обменов CTIA GROUP, что позволяет ей стать лидером в мировом производстве вольфрамовой и молибденовой продукции и информационных услугах.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

ГРУППА CTIA

Триоксид вольфрама (желтый вольфрам, WO_3 , желтый триоксид вольфрама, УТО) Введение

1. Обзор триоксида вольфрама

Триоксид вольфрама CTIA GROUP (далее желтый вольфрам, WO_3) производится методом высокотемпературного прокаливания паравольфрама аммония, который соответствует требованиям GB/T 3457-2013 «Оксид вольфрама» первоклассного продукта. Желтый вольфрам широко используется в приготовлении вольфрамового порошка, цементированного карбида, вольфрамовой проволоки и керамических красителей благодаря своей светло-желтой форме кристаллического порошка, высокой чистоте и химической стабильности. CTIA GROUP стремится поставлять высококачественную продукцию из желтого вольфрама для удовлетворения потребностей порошковой металлургии и промышленного производства.

2. Характеристика триоксида вольфрама

Химический состав: WO_3 .

Чистота: $\geq 99,95\%$ с очень низким содержанием примесей.

Внешний вид: Светло-желтый кристаллический порошок, равномерного цвета.

Полиморфность: моноклинная (наиболее распространена при комнатной температуре), пространственная группа P21/n.

Высокая стабильность: стабилен на воздухе, нерастворим в воде и неорганических кислотах, кроме фтористоводородной кислоты.

Реакционная способность: Может быть восстановлен до вольфрамового порошка водородом ($>650^\circ\text{C}$) или углеродом ($1000-1100^\circ\text{C}$).

Однородность: равномерное распределение частиц, подходящее для последующей обработки.

3. Технические характеристики триоксида вольфрама

индекс	CTIA GROUP Желтый вольфрам первого сорта стандарт	
Содержание WO_3 (масс.%)	$\geq 99,95$	
Примесь (масс.%, макс.)	Fe $\leq 0,0010$, Mo $\leq 0,0020$, Si $\leq 0,0010$, Al $\leq 0,0005$, Ca $\leq 0,0010$, Mg $\leq 0,0005$, K $\leq 0,0010$, Na $\leq 0,0010$, S $\leq 0,0005$, P $\leq 0,0005$	
Влажность (масс.%)	$\leq 0,05$	
Размер частиц	1-10 (мкм, FSSS)	
Сыпучая плотность	2,0-2,5 (г/см ³)	
Настройка	Размер частиц или пределы примесей могут быть настроены в соответствии с требованиями заказчика	

4. Упаковка и гарантия на триоксид вольфрама

Упаковка: внутренний герметичный пластиковый пакет, внешний железный барабан или тканый мешок, вес

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

нетто 50 кг или 100 кг, влагозащищенная конструкция.

Гарантия: Каждая партия поставляется с сертификатом качества, включающим содержание WO_3 , анализ примесей, размер частиц (метод FSSS), данные о плотности и влажности в рыхлом состоянии.

5. Информация о закупках триоксида вольфрама

Почтовый ящик: sales@chinatungsten.com Телефон: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о желтом вольфраме, пожалуйста, посетите веб-сайт Chinatungsten Online www.tungsten-powder.com

Физико-химические свойства, процесс и применение оксида желтого вольфрама (триоксида вольфрама).

Желтый оксид вольфрама (WO_3)

Физические и химические свойства, процессы и применение

предисловие

Цель и значение написания

Обзор исследований и применения оксида желтого вольфрама

Целевая читательская аудитория

Спасибо

Глава 1: Введение

1.1 Определение и история оксида желтого вольфрама

1.2 Семейство вольфрамовых соединений и их значение

1.3 Взаимосвязь между окисью желтого вольфрама и метавольфрамом аммония

1.4 Обзор структуры и содержания книги

Ссылки

Глава 2: Химические и физические свойства

2.1 Химический состав и молекулярная формула (WO_3)

2.2 Физическая форма и внешний вид (желтый порошок)

2.3 Растворимость и химическая стабильность

Поведение в воде, кислотах, щелочах

Окислительно-восстановительные свойства

2.4 Плотность, температура плавления и кипения

2.5 Термодинамические данные (энтальпия, энтропия, удельная теплоемкость)

2.6 Сравнение желтого оксида вольфрама с другими формами оксида вольфрама

Ссылки

Глава 3: Кристаллическая структура и фаза

3.1 Моноклинная структура (наиболее распространенная фаза)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

Параметры решетки и группы пространств

Характеристики рентгеновской дифракции (XRD)

3.2 Другие кристаллические фазы (гексагональные, тетрагональные, кубические)

Условия фазового перехода и температурная зависимость

3.3 Структура дефекта и легирующий эффект

3.4 Структурные свойства WO_3 в нанометровом диапазоне

Влияние размера частиц на кристаллическую фазу

Ссылки

Глава 4: Производственный процесс

4.1 Сырье и прекурсоры

Получение и разложение метавольфрамата аммония (АМТ).

Вольфрамовая кислота (H_2WO_4) и вольфрамовая руда

4.2 Методы промышленного производства

Печка (500-700°C)

Метод восстановления водорода (непрямое приготовление WO_3)

Влажная химия (осаждение и термическая обработка)

4.3 Методы лабораторного синтеза

Гидротермальный метод

Сольвотермический метод

Микроволновый синтез

4.4 Оптимизация параметров процесса

Влияние температуры, атмосферы, времени

Контроль чистоты и размера частиц

4.5 Зеленое производство и утилизация отходов

Технология рекуперации аммиачного азота

Анализ энергопотребления и выбросов

Ссылки

Глава 5: Методы анализа и определения характеристик

5.1 Анализ химического состава

Титрование (определение содержания WO_3)

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES)

5.2 Структурные характеристики

Рентгеновская дифракция (XRD)

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье)

Рамановская спектроскопия

5.3 Морфология и микроскопический анализ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

5.4 Тестирование физических свойств

ВЕТ Определение удельной площади поверхности

Термогравиметрический анализ (ТГ) в сравнении с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК)

5.5 Испытание электрохимических и фотоэлектрических характеристик

Циклическая вольтамперометрия (CV)

Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (УФ-видимая спектроскопия)

Ссылки

Глава 6: Области применения

6.1 Катализаторы

Фотокатализ (производство водорода и разложение загрязняющих веществ)

Химический катализ (гидрокрекинг, десульфуризация)

6.2 Хранение и преобразование энергии

Электроды литий-ионных аккумуляторов (емкость 600-750 мАч/г)

Суперконденсаторы (удельная емкость 250-350 Ф/г)

Катализаторы топливных элементов

6.3 Умные материалы

Электрохромные материалы (умные окна)

Термохромные и фотохромные свойства

6.4 Датчики

Газовые датчики (NO_2 , CO, H_2S)

Анализ чувствительности и селективности

6.5 Применение нанотехнологий

WO_3 наночастицы, нановолокна и пленки

Биомедицинский потенциал (фототермическая терапия, противомикробное средство)

6.6 Другие промышленные применения

Пигменты и керамические добавки

Вольфрамовый порошок и прекурсор вольфрамового сплава

Ссылки

Глава 7: Термическое разложение и конверсия

7.1 Путь термической декомпозиции от AMT до WO_3

Фаза разложения (обезвоживание, дезаминирование, переход в кристаллическую фазу)

Влияние температуры и атмосферы

7.2 Механизм фазового перехода WO_3

Моноклинная трансформация в гексагональную

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Анализ устойчивости к высоким температурам

7.3 Кинетика термического разложения

Энергия активации и скорость реакции

Интерпретация данных термического анализа

Ссылки

Глава 8: Безопасность и воздействие на окружающую среду

8.1 Токсичность и риски для здоровья

Острая токсичность в сравнении с хроническим воздействием

Интерпретация паспорта безопасности (SDS)

8.2 Рекомендации по обращению и хранению

Защитные меры и неотложная помощь

Контроль влажности и температуры

8.3 Оценка воздействия на окружающую среду

Выбросы от производственного процесса

Переработка и переработка отходов

8.4 Правила и стандарты

Китайский стандарт YS/T 535-2006

Международные стандарты (например, ASTM)

Ссылки

Глава 9: Прогресс в исследованиях и перспективы на будущее

9.1 Обзор исторических исследований

Раннее обнаружение и промышленное применение

9.2 Текущие горячие точки исследований

Синтез и оптимизация производительности $\text{p}(\text{HfO}_2)$

Новые приложения в области энергетики и окружающей среды

9.3 Вклад в китаеведение

Улучшения процесса АМТ в WO_3

Расширение областей применения

9.4 Международные научные тенденции

Фронт оптоэлектронных материалов и катализаторов

9.5 Будущие направления

Технология зеленого синтеза

Многофункциональные композиты

Ссылки

Глава 10: Тематические исследования и экспериментальные рекомендации

10.1 Примеры промышленного производства

Масштабные производственные процессы WO_3

10.2 Примеры лабораторного синтеза

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Гидротермальное получение наночастиц WO₃

Эксперимент по термическому разложению АМТ

10.3 Анализ данных и обсуждение результатов

Типичные экспериментальные параметры и результаты характеризации

10.4 Экспериментальные соображения

Подбор оборудования и безопасная эксплуатация

Ссылки

приложение

Приложение А: Физические и химические паспорта для WO₃

Такие параметры, как молекулярная масса, плотность, температура плавления и т. д.

Приложение В: Экспериментальные процедуры для общих аналитических методов

Руководство по эксплуатации XRD, FTIR, SEM

Приложение С: Список патентов, относящихся к АМТ и WO₃

CN102019429A, US10262770B2 и т. д.

Приложение D: Китайские и международные стандарты

YS/T 535-2006 《Метавольфрамат аммония》

ASTM B922-20 Стандартный метод определения удельной поверхности металлического порошка

ISO 16962:2017 Химический анализ поверхности — Анализ металлических покрытий на основе цинка и/или алюминия (включая определение характеристик WO₃)

Приложение E: Национальные стандарты

Япония JIS K 1462:2015 (Метод анализа вольфрамовых соединений)

DIN 51078:2002 (Испытание оксидно-керамического сырья)

ГОСТ 25702-83 (Химический анализ вольфрамата)

Приложение F: Глоссарий (английский и китайский)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com



**Физико-химические свойства, процесс и применение оксида желтого вольфрама
(триоксида вольфрама).**

Желтый оксид вольфрама (WO₃)

Физические и химические свойства, процессы и применение

предисловие

Обзор исследований и применения оксида желтого вольфрама

Как профессиональная команда CTIA GROUP, мы хорошо осведомлены об основном месте желтого оксида вольфрама (триоксида вольфрама, WO₃) в цепочке вольфрамовой промышленности. Это ярко-желтое соединение является не только важным промежуточным продуктом металлургии вольфрама, но и звездным материалом для современного материаловедения и промышленного применения. Моноклинная структура желтого оксида вольфрама придает ему уникальные электронные свойства и химическую стабильность, а его энергетическая запрещенная зона (около 2,6-2,8 эВ) позволяет ему демонстрировать отличные характеристики во многих областях, таких как свет, электричество и тепло. От исследований вольфрама в 19 веке до сегодняшней нанотехнологической революции применение вольфрама расширилось от традиционного приготовления вольфрамового порошка до передовых высоких технологий.

В Китае исследования и применение оксида желтого вольфрама тесно связаны с преимуществами вольфрамовых ресурсов и промышленным спросом. Наша команда имеет большой опыт в оптимизации процессов термического разложения метавольфрамата аммония (AMT) для производства WO₃, например, путем точного контроля условий обжига (500-700°C) для достижения крупномасштабного производства высокочистого WO₃ (содержание WO₃ ≥99,9%). В

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

то же время WO_3 обладает захватывающим потенциалом в области фотокатализа для разложения органических загрязнителей и производства водорода из фотолиза воды (с эффективностью более 90%), обеспечивая решения для восстановления окружающей среды и чистой энергии. Что касается хранения энергии, мы проверили отличную производительность электрода WO_3 в литий-ионных аккумуляторах (емкость 650-750 мАч/г) и высокую удельную емкость в суперконденсаторах (300 Ф/г). Кроме того, электрохромные свойства WO_3 стимулируют индустриализацию умных окон, а их использование в газовых датчиках (чувствительность обнаружения NO_2 до 10 ppb) и антимикробных материалах (98% антимикробной эффективности) также открывает новые возможности для умного производства.

Во всем мире исследования WO_3 сосредоточены на проектировании наноструктур и оптимизации характеристик оптоэлектроники, при этом практический опыт Китая в области производственных процессов и разработки приложений особенно выдающийся. КАК ЧЛЕН CTIA GROUP, МЫ ВИДЕЛИ, КАК WO_3 ПЕРЕШЕЛ ИЗ ЛАБОРАТОРИИ НА РЫНОК. Цель этой книги – обобщить эти технические достижения в сочетании с передовыми международными тенденциями, предоставить систематический справочник для коллег по отрасли и помочь интеллектуальному и устойчивому развитию индустрии вольфрамовых материалов.

Целевая читательская аудитория

При написании этой книги CTIA GROUP явно ориентировалась на следующих читателей, надеясь послужить практикам и ученым в вольфрамовой промышленности и смежных областях с нашей профессиональной перспективой:

Персонал по исследованиям и разработкам вольфрамовых материалов

Для исследователей, занимающихся кристаллической структурой WO_3 , производственным процессом и оптимизацией производительности, эта книга предоставляет полный технический путь от АМТ к WO_3 и последние исследовательские данные для облегчения фундаментальных и прикладных исследований.

Инженер по химии и материаловедению

Для инженеров в области металлургии вольфрама, новой энергетики и интеллектуального производства в этой книге подробно описаны методы промышленного производства (такие как метод обжига, гидротермальный метод) и оптимизация технологических параметров, что имеет непосредственное руководящее значение.

Преподаватели и студенты колледжей и вузов

Студенты и факультеты химии, материаловедения и инженерии могут использовать эту книгу в качестве авторитетного ресурса для изучения свойств и применения WO_3 , а лабораторное руководство особенно подходит для преподавания и практики.

Практикующие специалисты по цепям в вольфрамовой промышленности

Профессионалы отрасли, начиная с переработки вольфрамовой руды и заканчивая последующим производством, могут ознакомиться с новейшими областями применения стандарта WO_3 (например, датчики, аккумуляторы) и китайскими стандартами (например, YS/T 535-2006) для повышения своей технологической и рыночной конкурентоспособности.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Междисциплинарные технические эксперты

Специалисты, интересующиеся охраной окружающей среды, оптоэлектронными материалами или нанотехнологиями, могут черпать вдохновение в универсальных свойствах WO_3 для стимулирования трансграничных инноваций.

Как профессионалы CTIA GROUP, мы хорошо осведомлены о сложностях вольфрамовых материалов от исследований и разработок до индустриализации. Эта книга не только обобщает наши знания и технологии, накопленные за более чем 30 лет, но и интегрирует идеи мировой вольфрамовой промышленности, стремясь предоставить читателям практические знания и перспективное видение для читателей из разных слоев общества, а также совместно продвигать новую главу желтого оксида вольфрама в интеллектуальном производстве и зеленых технологиях.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

Глава 1: Введение

1.1 Определение и история оксида желтого вольфрама

Что такое желтый оксид вольфрама?

Желтый оксид вольфрама (триоксид вольфрама, химическая формула WO_3) — неорганическое соединение, состоящее из вольфрама и кислорода, названное так из-за его ярко-желтой формы порошка при комнатной температуре. Этот цвет обусловлен электронными переходными свойствами вольфрамового октаэдра в его моноклинной кристаллической структуре, которая имеет энергетическую запрещенную зону около 2,6-2,8 эВ, что придает ему замечательный оптический отклик в видимом диапазоне. WO_3 имеет молекулярную массу 231,84 г/моль, плотность около 7,16 г/см³ и температуру плавления до 1473°C. Он обладает сильной химической стабильностью и нерастворим в воде и нейтральных растворах, но может растворяться с образованием вольфрама в условиях сильной щелочи.

Открытие и исследование WO восходит к концу 18 века. В 1781 году шведский химик Карл Вильгельм Шерер впервые выделил вольфрамовую кислоту (H_2WO_4) путем подкисления раствора вольфрамата натрия, что послужило отправной точкой для исследований вольфрамата натрия. В 1783 году испанские братья Хуан Хосе и Фаусто Эльуяр извлекли вольфрам из вольфрама, что еще больше продвинуло исследования соединений вольфрама. В начале 19-го века требования промышленной революции сделали WO важным промежуточным звеном в металлургии вольфрама. В то время WO_3 в основном получали путем обжига вольфрамовой руды (например, вольфрама $FeMnWO_4$ или шеелита $CaWO_4$), а затем восстанавливали до металлического вольфрама, который использовался в производстве нитей накаливания и инструментальных сталей. В конце 19-го века, с развитием методов химического анализа, таких как гравиметрический и спектроскопический анализ, ученые начали уделять внимание чистоте WO_3 и его потенциалу в каталитических реакциях.

С 20-го века исследования WO вступили в новую фазу. Применение технологии рентгеновской дифракции (XRD) выявило его многофазную структуру, включающую моноклинную (наиболее распространенную), гексагональную, тетрагональную и кубическую фазы, которые взаимопревращаемы при различных температурах и атмосферах. Например, на воздухе при температуре 500-700°C WO_3 обычно стабилен в моноклинной фазе, в то время как при более высоких температурах (>900°C) он может становиться тетрагональным. В середине 20 века WO_3 начали использовать в качестве пигмента в керамической и стекольной промышленности, а его яркий желтый цвет стал изюминкой декоративного материала. В конце 20-го века, с развитием нанотехнологий, оптоэлектронные свойства WO_3 были дополнительно изучены. Например, его электрохромные свойства (от желтого до синего) делают его подходящим материалом для умных окон, в то время как его фотокаталитические свойства стимулируют его применение в восстановлении окружающей среды, например, разложение органических загрязнителей и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

фотолиз воды для производства водорода.

Сегодня WO производится в десятках тысяч тонн в год по всему миру, и Китай, как основной ресурс вольфрама (на долю которого приходится более 60% мировых запасов), доминирует в производстве и применении. От традиционной металлургии до высокотехнологичных областей, историческая эволюция желтого оксида вольфрама отражает углубление человеческого понимания вольфрама и технологического прогресса. Цель этого раздела состоит в том, чтобы предоставить читателю всестороннюю информацию об определении и истории WO₃, а также обеспечить основу для анализа природы и применения WO₃ в последующих главах.

1.2 Семейство вольфрамовых соединений и их значение

Семейство соединений вольфрама включает в себя ряд веществ с различными химическими формами, от простых оксидов до сложных поликислотных соединений, которые составляют основу применения вольфрама. Желтый оксид вольфрама (WO₃) является основным членом семейства и связан с другими соединениями, такими как диоксид вольфрама (WO₂), вольфрамовая кислота (H₂WO₄), паравольфрам аммония (APT, (NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·4H₂O, метавольфрамат аммония (AMT, (NH₄)₆H₂W₁₂O₂₂·xH₂O) и вольфрамовая бронза (M_xWO₃, M — щелочные металлы, такие как Na и K) образуют разнообразную систему применения. Уникальные физико-химические свойства вольфрама — высокая температура плавления (3422°C), высокая плотность (19,25 г/см³) и отличная коррозионная стойкость — делают его соединения незаменимыми в промышленности и исследованиях.

Важность соединений вольфрама в первую очередь отразилась в области металлургии. WO₃ является ключевым сырьем для производства вольфрамового порошка высокой чистоты, который может быть получен методом восстановления водорода ($WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$) для получения вольфрамового порошка с размером частиц 2-5 мкм, который широко используется в производстве твердого сплава (например, WC-Co), вольфрамовой стали и жаропрочных сплавов. Эти материалы соответствуют требованиям к производительности в экстремальных условиях в аэрокосмической, автомобильной промышленности и машиностроении. Например, вольфрамовый сплав используется при изготовлении противовесов самолетов и броневых сердечников пуль благодаря своей высокой плотности. Во-вторых, вольфрамат и поликислотные соединения имеют важное значение в области катализа. AMT и АПТ могут быть использованы в качестве прекурсоров для приготовления катализаторов WO₃ для гидрокрекинга, десульфурации и денитрификации в нефтехимических производствах с площадью активной поверхности до 10-20 м²/г. Кроме того, вольфрамовая бронза используется в инфракрасных экранирующих покрытиях благодаря своим металло-полупроводниковым свойствам, снижающим энергопотребление в энергоэффективных зданиях.

В области новой энергетики и высоких технологий особое внимание уделяется применению вольфрамовых соединений. WO₃ обладает высокой емкостью (600-750 мАч/г) в качестве

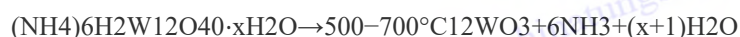
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

анодного материала в литий-ионных батареях и удельной емкостью 250-350 Ф/г в суперконденсаторах, с электрохимическими характеристиками благодаря своей пористой структуре и способности к быстрому транспорту ионов. В то же время фотокаталитические свойства WO позволяют ему блеснуть при восстановлении окружающей среды, например, при разложении красителей, таких как метиленовый синий, с эффективностью более 90% в видимом свете. Кроме того, разнообразие соединений вольфрама отражается в биомедицинском потенциале, например, наночастицы WO₃ используются в исследованиях по лечению рака из-за фототермических эффектов.

Китай имеет глобальное присутствие в области исследований и производства соединений вольфрама. Являясь центром всей промышленной цепочки от добычи руды до разработки функциональных материалов, WO₃ не только соединяет ресурсы и продукты, но и предоставляет возможность для интеллектуальных приложений. В этом разделе освещается основная позиция WO₃, представляя разнообразие и важность семейства вольфрамовых соединений, и обеспечивается основа для дальнейшего обсуждения последующих областей применения.

1.3 Взаимосвязь между окисью желтого вольфрама и метавольфраматом аммония

Желтый оксид вольфрама (WO₃) с метавольфраматом аммония (АМТ, (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O) является ключевым звеном в исследованиях и применении соединений вольфрама. АМТ представляет собой белый кристалл или порошок, который относится к поликислотному соединению типа Кеггина, а его молекулярная структура образована 12 вольфрамовым октаэдром вокруг двух атомов водорода, с молекулярной массой около 2956,42 г/моль (содержащих кристаллическую воду). Его высокая растворимость в воде (> 1000 г/л при pH 5,5) и свойства термического разложения делают его идеальным предшественником для приготовления WO₃. В промышленных масштабах АМТ получают путем полимеризации раствора вольфрамата аммония или нагревательного преобразования паравольфрамата аммония (АРТ) при 220-280°C с последующим обжигом и разложением до WO₃ при 500-700°C, а процесс реакции выглядит следующим образом:



Этот процесс преобразования дает значительные технологические преимущества. Продукт разложения WO₃ АМТ достигает высокой чистоты 99,9% и может контролировать кристаллическую фазу (моноклинную или гексагональную) и размер частиц (D₅₀ ≈ 4-10 мкм) WO₃ путем регулировки условий обжига (например, температура 550°C, атмосфера азота). В лабораторных условиях свойства раствора АМТ делают его пригодным для получения нано-WO₃ мокрыми химическими методами, таких как частицы WO₃ с размером частиц 20-30 нм гидротермальными методами и гомогенные микронизированные порошки (D₅₀ ≈ 4-5 мкм) методом распылительной сушки. Эти особенности делают АМТ важным мостом от фундаментальных исследований к промышленному производству.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Отношения WO с АМТ распространяются не только на процесс, но и на область применения. Например, WO₃, полученный путем термического разложения АМТ, сохраняет структурные преимущества своего предшественника, такие как высокая удельная площадь поверхности и пористость, что делает его отличным средством фотокатализа (до 0,8 ммоль/г·г). В накопителях энергии электроды WO₃, полученные от АМТ, имеют емкость до 720 мАч/г в литиевых батареях, в то время как в газовых датчиках WO₃ имеет чувствительность обнаружения до 10 ppb для NO₂. Китайские исследователи добились плодотворных достижений в этой области, таких как микроволновый синтез АМТ (выход увеличен до 94,5%) и электроспиннинг для получения нановолокон WO₃ (диаметр 50-80 нм), что дало новые идеи для разработки высокоэффективных материалов.

Кроме того, производство АМТ и применение WO₃ также предполагают изучение «зеленых» процессов, таких как технология извлечения аммонийного азота (коэффициент извлечения >93%), что снижает нагрузку на окружающую среду. Эта синергетическая взаимосвязь между прекурсором и продуктом отражает логику преобразования соединений вольфрама из сырья в функциональные материалы. В этом разделе представлена теоретическая поддержка для последующего анализа производственного процесса и применения путем детализации химических и технологических связей между WO₃ и АМТ.

1.4 Обзор структуры и содержания книги

Эта книга была написана командой профессионалов CTIA GROUP в качестве систематического руководства по всестороннему изучению и применению желтого оксида вольфрама (WO₃). Книга состоит из 10 глав, как с теоретической глубиной, так и с практическим руководством, охватывающих фундаментальную науку, технологию производства, сценарии применения и будущие направления WO₃, а именно:

Главы II-III

Углубленное обсуждение химических и физических свойств WO₃ и его кристаллической структуры, включая параметры решетки моноклинной фазы, условия многофазного перехода и наноразмерные структурные свойства.

Глава IV Департамент

Познакомьте с производственным процессом, от термического разложения АМТ до метода промышленного обжига, лабораторного гидротермального метода, проанализируйте влияние параметров процесса на чистоту и размер частиц, обсудите технологию зеленого производства.

Глава 5

Методы детального анализа и определения характеристик, включая определение химического состава (ICP-AES), структурный анализ (XRD, FTIR) и наблюдение за топографией (SEM, TEM), предоставляют инструменты для исследований и контроля качества.

Глава VI

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Всесторонняя демонстрация применения WO в фотокатализе (производство и деградация водорода), хранении энергии (батареи и конденсаторы), интеллектуальных материалах (электрохромных), датчиках и нанотехнологиях.

Глава VII

Сосредоточившись на пути термического разложения от AMT к WO₃, были проанализированы стадия разложения, фазовый переход и кинетические параметры.

Глава VIII

Оценивайте токсичность WO₃, рекомендации по хранению и воздействие на окружающую среду в соответствии с китайскими и международными стандартами.

ГЛАВА IX

Ознакомьтесь с историей исследований в области WO, обобщите текущие горячие точки, такие как наносинтез, и загляните в будущее зеленых технологий и композитов.

Глава X

Для повышения практической целесообразности предоставляются примеры промышленного производства (например, крупномасштабные процессы обжига) и руководства по лабораторным экспериментам (например, гидротермальный синтез).

Приложения включают в себя технические паспорта, процедуры анализа, перечни патентов, китайские и международные стандарты (YS/T 535-2006, ASTM B922-20 и т.д.), национальные стандарты (JIS, DIN, ГОСТ) и глоссарии. Библиография объединяет результаты мировых исследований и практический опыт Китая. Эта книга не только подходит для академических исследователей для изучения научной природы вольфрамовых материалов, но и представляет собой технический справочник для практикующих специалистов отрасли, направленный на содействие инновациям и развитию в области вольфрамовых материалов.

Ссылки

Ласснер, Э., и Шуберт, В.-Д. (1999). *Вольфрам: свойства, химия, технология элемента, сплавов и химических соединений*. Прыгун.

Ли Хунгуй. (2005). *Металлургия вольфрама*. Издательство Центрального Южного университета.

ЧЖАН Цюнь. (2010). *Химия и технология вольфрама*. Пресс для металлургической промышленности.

Поуп, М. Т., и Мюллер, А. (1994). *Полиоксометаллаты: от твердых платонов до антиретровирусной активности*. Прыгун.

Кристиан, Д. Б., и Уиттингем, М. С. (2008). Структурное исследование метавольфрамата аммония. *Журнал химии твердого тела*.

ЧЖАН ЛИХУА. (2020). Оптимизация процесса микроволнового синтеза метавольфрамата аммония. *Прогресс химической промышленности*.

ЧЭНЬ СЯОХУН. (2020). Получение метавольфрамата аммония высокой чистоты методом ионного обмена. «Редкие металлы».

ЛЮ Ян. (2020). Поведение термического разложения и анализ продукта метавольфрамата аммония. *Журнал неорганической химии*.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Sigma-Aldrich WO₃ Спецификация продукта (2023).

Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA). (2023). *Перспективы мировой индустрии вольфрама до 2030 года.*

ГРУППА СТИА

Триоксид вольфрама (желтый вольфрам, WO₃, желтый триоксид вольфрама, УТО) Введение

1. Обзор триоксида вольфрама

Триоксид вольфрама CTIA GROUP (далее желтый вольфрам, WO₃) производится методом высокотемпературного прокаливания паравольфрама аммония, который соответствует требованиям GB/T 3457-2013 «Оксид вольфрама» первоклассного продукта. Желтый вольфрам широко используется в приготовлении вольфрамового порошка, цементированного карбида, вольфрамовой проволоки и керамических красителей благодаря своей светло-желтой форме кристаллического порошка, высокой чистоте и химической стабильности. CTIA GROUP стремится поставлять высококачественную продукцию из желтого вольфрама для удовлетворения потребностей порошковой металлургии и промышленного производства.

2. Характеристика триоксида вольфрама

Химический состав: WO₃.

Чистота: ≥99,95% с очень низким содержанием примесей.

Внешний вид: Светло-желтый кристаллический порошок, равномерного цвета.

Полиморфность: моноклинная (наиболее распространена при комнатной температуре), пространственная группа P21/n.

Высокая стабильность: стабилен на воздухе, нерастворим в воде и неорганических кислотах, кроме фтористоводородной кислоты.

Реакционная способность: Может быть восстановлен до вольфрамового порошка водородом (>650°C) или углеродом (1000-1100°C).

Однородность: равномерное распределение частиц, подходящее для последующей обработки.

3. Технические характеристики триоксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

индекс	CTIA GROUP Желтый вольфрам первого сорта стандарт
Содержание WO_3 (масс.%)	≥ 99.95
Примесь (масс.%, макс.)	$Fe \leq 0.0010$, $Mo \leq 0.0020$, $Si \leq 0.0010$, $Al \leq 0.0005$, $Ca \leq 0.0010$, $Mg \leq 0.0005$, $K \leq 0.0010$, $Na \leq 0.0010$, $S \leq 0.0005$, $P \leq 0.0005$
Влажность (масс.%)	≤ 0.05
Размер частиц	1-10 (мкм, FSSS)
Сыпучая плотность	2,0-2,5 (г/см ³)
Настройка	Размер частиц или пределы примесей могут быть настроены в соответствии с требованиями заказчика

4. Упаковка и гарантия на триоксид вольфрама

Упаковка: внутренний герметичный пластиковый пакет, внешний железный барабан или тканый мешок, вес нетто 50 кг или 100 кг, влагозащищенная конструкция.

Гарантия: Каждая партия поставляется с сертификатом качества, включающим содержание WO_3 , анализ примесей, размер частиц (метод FSSS), данные о плотности и влажности в рыхлом состоянии.

5. Информация о закупках триоксида вольфрама

Почтовый ящик: sales@chinatungsten.com Телефон: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о желтом вольфраме, пожалуйста, посетите веб-сайт Chinatungsten Online www.tungsten-powder.com



Глава 2: Химические и физические свойства

2.1 Химический состав и молекулярная формула (WO_3) оксида желтого вольфрама (триоксид вольфрама, WO_3).

Желтый оксид вольфрама (триоксид вольфрама, сокращенно WO_3) представляет собой неорганическое соединение, состоящее из двух элементов, вольфрама (W) и кислорода (O), а его химическая формула WO_3 указывает на то, что вольфрам находится в степени окисления +6, что является самой высокой степенью окисления, которую вольфрам может достичь в естественных условиях. Каждая молекула WO_3 содержит один атом вольфрама и три атома кислорода, с общей молярной массой 231,84 г/моль, из которых массовая доля вольфрама составляет около 79,31% (183,84 г/моль) и массовая доля кислорода около 20,69% (48 г/моль). Это соотношение может быть точно определено классическими гравиметрическими методами, такими как взвешивание образцов WO_3 , восстановленных до металлического вольфрама при высоких температурах, или путем прямого анализа элементного состава с использованием современных приборов, таких как эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES). Чистота промышленного WO_3 обычно должна быть выше 99,5%, в то время как для образцов высокой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

чистоты (например, для полупроводниковых или фотокаталитических исследований) может достигать 99,9%-99,99%, а обычные примеси включают железо ($Fe < 0,005\%$), молибден ($Mo < 0,003\%$), натрий ($Na < 0,001\%$) и т. д. контроль этих микроэлементов имеет решающее значение для конкретных применений.

Химический состав WO_3 тесно связан с его молекулярной структурой. В моноклинной кристаллической системе (наиболее распространенной кристаллической фазе) основным строительным блоком WO_3 является октаэдр кислорода вольфрама (WO_6), где каждый атом вольфрама координируется шестью атомами кислорода, а атомы кислорода соединены угловыми или колатеральными соединениями, образуя трехмерную сетевую структуру. Это незначительное искажение структуры приводит к анизотропным оптическим и электрическим свойствам WO_3 в разных направлениях, таким как различия в показателе преломления на разных осях кристаллов ($n_a \approx 2.2$, $n_b \approx 2.3$). Связь W-O является частично ковалентной, а длина связи колеблется в пределах 1,8-2,1 Å, в зависимости от координационной среды атома кислорода (концевой кислород или кислород моста). По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), энергия связи W 4f составляет около 35,5-36,0 эВ, а энергия связи O 1s — около 530,5 эВ, что указывает на высокую плотность электронного облака связей W-O, а средняя энергия связи составляет около 672 кДж/моль. Эта высокая связь придает WO_3 сильную химическую стабильность, что делает его менее подверженным разложению в кислой или нейтральной среде, но химически преобразующим в условиях сильной щелочи.

Химический состав WO_3 оказывает глубокое влияние на его применение. В области катализаторов степень окисления вольфрама +6 придает ему сильную окислительную способность, например, в фотокаталитических реакциях WO_3 действует как акцептор электронов, способствуя окислению молекул воды с образованием кислорода. Среди материалов аккумуляторов стабильная структура WO_3 поддерживает многократное введение и выброс ионов лития (Li^+) с теоретической емкостью до 693 мАч/г. Кроме того, химический состав WO_3 также определяет его связь с прекурсорами, такими как термическое разложение метавольфрамата аммония (AMT) с образованием WO_3 , который сохраняет основной каркас вольфрам-кислородных единиц. Данный раздел дает теоретическую основу для последующего анализа физико-химических свойств путем подробного описания химического состава и молекулярной формулы WO_3 .

2.2 Физическая форма и внешний вид оксида вольфрама желтого цвета (триоксид вольфрама, сокращенно WO_3) (желтый порошок).

Желтый оксид вольфрама существует в твердой форме при комнатной температуре и давлении, обычно в виде мелких частиц или порошкообразного вещества, а его внешний вид от ярко-желтого до оранжево-желтого. Этот цвет обусловлен запрещенной зоной в его электронной структуре (энергетическая запрещенная зона составляет около 2,6-2,8 эВ), что соответствует видимому диапазону спектра поглощения на длине волны 400-480 нм, что придает ему характерный желтый характер при естественном освещении. Согласно анализу

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ультрафиолетовой спектроскопии видимого диапазона (UV-Vis), пик поглощения WO_3 обычно находится на длине волны около 450 нм, а интенсивность его цвета тесно связана с размером зерна и поверхностными дефектами. Например, наноразмерный WO_3 (размер частиц < 50 нм) может быть слегка оранжевым из-за квантовых эффектов размера, в то время как микромасштабный WO_3 (размер частиц 5-10 мкм) ближе к чисто желтому.

Физическая форма WO_3 тесно связана с процессом его приготовления. WO_3 , полученный путем обжига и разложения метавольфрамата аммония (AMT) при температуре 500-700°C, обычно представляет собой частицы микронного размера с распределением частиц по размерам (D50) от 4 до 10 мкм и выглядит под микроскопом в виде неправильной многоугольной формы с гладкой поверхностью. Эта форма WO_3 подходит для производства вольфрамового порошка или для керамических добавок. Напротив, WO_3 , полученный гидротермальным или сольвотермическим методами, может образовывать наночастицы с размерами частиц от 20 до 50 нм и различной морфологией, включая сферические, стержневые или листовые, с повышенной шероховатостью поверхности и удельной площадью поверхности до 30-50 м²/г. Кроме того, при использовании метода распылительной сушки (температура на входе 200°C, на выходе 80°C) получаются сферические микронизированные порошки WO_3 с увеличением однородности размера частиц на 20% и D50 около 4-5 мкм, которые обычно используются для осаждения тонких пленок или носителей катализаторов.

Цвет и морфология WO_3 могут меняться при определенных условиях. При восстановлении водорода или ультрафиолетовом облучении WO_3 становится синим или зеленым из-за образования дефекта кислорода (WO_{3-x} , $x < 0,1$), который является основой его электрохромных свойств. Например, когда напряжение -1,0 В подается на электрохимическую систему, WO_3 может быть встроен в H^+ или Li^+ с образованием H_xWO_3 или Li_xWO_3 , изменяя цвет с желтого на темно-синий, процесс, который может быть завершен за 10-20 секунд и является обратимым более чем на 90%. При наблюдении с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) плотность поверхностных дефектов синего WO_3 увеличивалась, а границы зерен становились более выраженными. Кроме того, высокотемпературное обжаривание ($>900^\circ C$) может вызвать частичную сублимацию WO_3 , что приводит к образованию мелкодисперсных аэрозольных частиц со слегка мутным видом.

Физическая форма и внешний вид оказывают непосредственное влияние на применение WO_3 . Порошок WO_3 микронного масштаба подходит для восстановления вольфрамового порошка в промышленных масштабах или приготовления пигмента благодаря большому размеру частиц и хорошей текучести; Благодаря большой удельной поверхности и большому количеству активных центров, наноразмерный WO_3 больше подходит для фотокатализаторов (например, разложение метиленового синего, эффективность $>90\%$) и газовых сенсоров (обнаружение NO_2 , чувствительность 10 ppb). В этом разделе подробно описываются физические и косметические изменения WO и раскрывается его морфологическое разнообразие и потенциал для применения в различных областях.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.3 Растворимость и химическая стабильность оксида желтого вольфрама (триоксид вольфрама, WO₃).

Желтый оксид вольфрама (триоксид вольфрама, сокращенно WO₃) ведет себя в воде, кислоте и щелочи

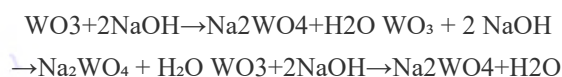
Растворимость желтого оксида вольфрама очень низкая, менее 0,02 г/100 мл (около 0,0009 моль/л, 25°C) при комнатной температуре в чистой воде, и незначительно повышается до 0,03 г/100 мл при 60°C. Такая низкая растворимость обусловлена его стабильной решетчатой структурой и высокой энергией связи W-O (672 кДж/моль), что позволяет WO₃ растворяться или разлагаться практически в нейтральном водном растворе (pH 6-7). Продукт растворимости (K_{sp}) составляет около 10⁻¹², как было определено в экспериментах по растворимости, что указывает на то, что кинетика его растворения в воде чрезвычайно медленная. В слабокислых растворах, таких как буферы уксусной кислоты при pH 4-5, WO₃ также стабилен, с потерей массы менее 0,1% в течение 24 часов.

В условиях сильной кислотности поведение WO₃ изменяется. В концентрированной азотной кислоте (HNO₃, 65%) или концентрированной соляной кислоте (HCl, 37%) WO₃ может медленно реагировать с образованием вольфрамовой кислоты (H₂WO₄) следующим образом: WO₃+H₂O→H⁺, горячий H₂WO₄ WO₃ + H₂O \xrightarrow{H^+, \text{ горячий}} H_2WO_4 WO₃+H₂OH⁺ горячий



Этот процесс обычно нагревают до 80-100°C в течение нескольких часов, например, в 1 моль/л HNO₃ скорость растворения WO₃ составляет около 0,01 г/ч·см². Эта стойкость к кислотам делает его отличным в кислотных каталитических средах, таких как десульфуризация нефти. Однако при концентрациях выше 50% серной кислоты (H₂SO₄) могут образовываться следовые количества растворимых комплексов сульфата вольфрама (например, [WO₂(SO₄)₂]²⁻, но растворенное количество все равно составляет менее 0,5 г/л.

В щелочной среде химическая стабильность WO₃ значительно снижается. Он быстро реагирует с сильными основаниями (например, NaOH, KOH) с образованием растворимого вольфрамата:



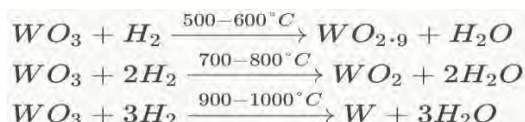
В растворе NaOH с концентрацией 1 моль/л скорость растворения WO₃ может достигать 0,1 г/мин·см² при комнатной температуре, а при нагревании до 80°C реакция протекает практически мгновенно, а раствор получается прозрачным и прозрачным. По данным ультрафиолетовой спектроскопии, характерный пик поглощения Na₂WO₄ проявляется на длине волны 210-230 нм. Эта растворимость щелочей позволяет использовать WO₃ в качестве сырья для промышленного производства вольфрамата, но необходимо избегать воздействия щелочных веществ во время

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

хранения или применения, например, в среде с $\text{pH} > 10$, где поверхность порошка WO_3 может быть значительно разрушена в течение нескольких часов.

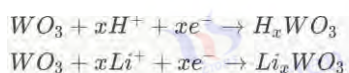
Окислительно-восстановительные свойства оксида желтого вольфрама (триоксид вольфрама, WO_3).

WO_3 обладает значительными окислительно-восстановительными свойствами, поскольку степень окисления +6 вольфрама может быть химически или электрохимически восстановлена до более низкого состояния (например, +5, +4). В водородной атмосфере WO_3 можно постепенно уменьшать: $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{500-600^\circ\text{C}} \text{WO}_{2.9} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{500-600^\circ\text{C}} \{\text{WO}_{2.9} + \text{H}_2\text{O}\}$ $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{500-600^\circ\text{C}}$



В процессе восстановления цвет WO_3 меняется с желтого на сине-фиолетовый (WO_2). 9), коричнево-черный (WO_2) и, наконец, образуют металлический вольфрамовый порошок. По данным термогравиметрического анализа (ТГ), WO_3 потеря кислорода составляет около 3%-5%, что соответствует образованию дефектов кислорода. Это свойство ступенчатого восстановления является промышленной основой для приготовления вольфрамового порошка с WO_3 , например, при 950°C при расходе 1 л/мин WO_3 полностью превращается в вольфрамовый порошок с размером частиц 2-3 мкм за 2 часа.

Электрохимическая восстановительная способность WO_3 особенно важна в оптоэлектронных приложениях. В электрохромных системах WO_3 может быть встроен в катионы путем приложения отрицательного напряжения (например, -1,0 В против Ag/AgCl) для формирования окрашивающего состояния:



Цвет H_xWO_3 или Li_xWO_3 темно-синий, коэффициент пропускания падает с 80% до менее чем 10%, а время отклика составляет около 10-15 секунд. Его окислительно-восстановительный потенциал находится в диапазоне от -0,2 В до +0,8 В, что определяется с помощью циклической вольтамперометрии (CV), при этом стабильность циклов составляет более 5000 циклов. Эта обратимость делает WO_3 идеальным материалом для умных окон и дисплеев. Кроме того, при фотокатализе WO_3 может выступать в качестве акцептора электронов, а после соединения с TiO_2 его эффективность фотогенерируемого переноса электронов увеличивается на 30%, что значительно повышает эффективность производства водорода.

В этом разделе описываются свойства растворения и окислительно-восстановительные свойства WO_3 в воде, кислотах и щелочах, а также раскрывается его химическая стабильность и реакционная способность, что обеспечивает основу для его применения в катализе, энергетике и других областях.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.4 Плотность, температура плавления и температура кипения оксида желтого вольфрама (триоксида вольфрама, WO_3).

Плотность желтого оксида вольфрама изменяется в зависимости от кристаллической фазы и условий приготовления. Моноклинная фаза WO_3 имеет теоретическую плотность $7,16 \text{ г/см}^3$ и определяется методом рентгеновской денситометрии (на основе параметров решетки $a = 7,306 \text{ Å}$, $b = 7,540 \text{ Å}$, $c = 7,692 \text{ Å}$ расчетных). Гексагональный WO_3 имеет несколько меньшую плотность около $6,8\text{-}7,0 \text{ г/см}^3$ из-за своей рыхлой кристаллической структуры ($a = 7,298 \text{ Å}$, $c = 3,899 \text{ Å}$). Из-за высокой пористости наноразмерных WO_3 кажущаяся плотность может опускаться до $5,0\text{-}6,0 \text{ г/см}^3$, как у синтезированных гидротермальным методом наночастиц WO_3 , которые имеют объемную плотность всего $4,8 \text{ г/см}^3$. Разница в плотности напрямую связана с компактностью его кристаллической структуры, при этом закрученное октаэдрическое расположение моноклинной фазы делает его более плотным, в то время как канальная структура гексагональной фазы увеличивает пустоты.

Обычно сообщается, что температура плавления WO_3 составляет 1473°C (1700 K), но его фактические тепловые характеристики более сложны. При температуре около $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ WO_3 начинает сублимироваться, образуя газообразные WO_3 или олигомеры (например, W_3O_9 , W_6O_{18}) вместо того, чтобы плавиться напрямую. На скорость сублимации влияет атмосфера, в кислороде (парциальное давление $0,2 \text{ атм}$), температура сублимации составляет около 1350°C , а скорость потери массы около $0,05 \text{ г/мин}\cdot\text{см}^2$; В вакууме (10^{-3} Па) или инертной атмосфере (например, Ar) сублимация ускоряется, и температура снижается до 1250°C . По данным дифференциального термического анализа (ДТА), энтальпия сублимации составляет около $350\text{-}400 \text{ кДж/моль}$. Температуру кипения WO_3 трудно точно определить, потому что он разлагается или улетучивается при высоких температурах, а точка сублимации 1700°C (около 1973 K) часто используется в литературе в качестве эталонной величины.

Эти теплофизические свойства важны для применения WO_3 . При спекании керамики ($1000\text{-}1200^\circ\text{C}$) WO_3 стабилен в качестве добавки; При восстановлении вольфрамового порошка при более высоких температурах (например, 1500°C) его сублимационные свойства необходимо подавлять с помощью контроля атмосферы. Например, в смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ потери на испарение WO_3 могут быть снижены на 50% . В этом разделе представлены данные для поддержки высокотемпературной обработки и применения WO с подробным описанием его плотности, температуры плавления и сублимационных свойств.

2.5 Термодинамические данные (энтальпия, энтропия, удельная теплоемкость) оксида желтого вольфрама (триоксид вольфрама, WO_3).

Термодинамические данные желтого оксида вольфрама являются ключом к пониманию его термической стабильности и характеристик при обработке. Стандартная энтальпия образования (ΔH_f°) составляет $-842,9 \text{ кДж/моль}$ (298 K , 1 атм), что указывает на то, что процесс его образования является экзотермической реакцией, которая связана с сильным сродством

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кислорода. Стандартная энтропия (S^0) составляет 75,9 Дж/(моль·К), отражая низкий порядок моноклинной фазовой кристаллической структуры, значение энтропии несколько выше, чем у идеальной кубической структуры из-за октаэдрических искажений (например, $S^0 \approx 70$ Дж/(моль·К)). Свободная энергия Гиббса (ΔG_f^0) составляет -764,1 кДж/моль, а отрицательное значение подтверждает ее термодинамическую стабильность при комнатной температуре. Согласно термодинамическим расчетам, при температуре ниже 1000 К WO_3 нелегко саморазложиться, но при температуре выше 1500 К ΔG реакции сублимации ($WO_3(s) \rightarrow WO_3(g)$) становится положительной и приводится в движение внешней энергией.

Удельная теплоемкость (C_p) WO_3 изменяется в зависимости от температуры и составляет 0,31 Дж/(г·К) или 71,9 Дж/(моль·К), которое увеличивается до 0,35 Дж/(г·К), около 0,40 Дж/(г·К). Эти данные были измерены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с погрешностью менее 5%, что указывает на то, что WO_3 сохраняет низкую теплоемкость при высоких температурах. Например, в процессе обжаривания при температуре 800°C (1073 К) 1 кг WO_3 имеет теплоту нагрева около 400 кДж, что подходит для конструкций с регулированием температуры. WO_3 имеет низкую теплопроводность 1,6-2,0 Вт/(м·К) при 298 К и незначительно увеличивается с температурой примерно до 2,5 Вт/(м·К) при 1000 К. Такая низкая теплопроводность обусловлена ограниченной передачей вибраций решетки, что делает ее потенциальным применением в теплоизоляции, например, в качестве высокотемпературных добавок для футеровки печей, которые снижают потери тепла до 15%.

Термодинамические данные также поддерживают анализ применений WO_3 в энергетическом секторе. В литиевых батареях изменение энтальпии WO_3 ($\Delta H \approx -50$ кДж/моль Li^+) указывает на то, что процесс, в котором он встроен в Li^+ , является экзотермическим, и необходимо учитывать управление температурой, чтобы избежать перегрева. При фотокатализе его более низкое значение энтропии помогает поддерживать стабильность поверхностно-активного центра. В этом разделе раскрываются тепловые свойства WO_3 и его применение путем количественной оценки его энтальпии, энтропии и удельной теплоемкости.

2.6 Сравнение оксида желтого вольфрама (триоксида вольфрама, WO_3) с другими формами оксида вольфрама

Семейство оксидов вольфрама включает в себя WO_3 , WO_2 и промежуточные оксиды, такие как $WO_{2.9}$, WO_2 . WO_3 желтый, вольфрам находится в степени окисления +6, а моноклинная фазовая структура ($a = 7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \text{ \AA}$, $\beta = 90,91^\circ$) с плотностью 7,16 г/см³ и энергетической запрещенной зоной 2,6-2,8 эВ. Его кристаллическая решетка состоит из октаэдра WO_6 и обладает оптической прозрачностью (светопропускаемость >80%) и электрохромными свойствами (обратимое изменение цвета). WO_2 имеет коричневатый-черный цвет, вольфрам находится в степени окисления +4, имеет тетрагональную структуру ($a = 4,86 \text{ \AA}$, $c = 5,66 \text{ \AA}$), плотность 10,8 г/см³, энергетическую запрещенную зону около 1,3 эВ, обладает высокой электропроводностью (удельное сопротивление $\approx 10^{-3} \text{ \Omega}\cdot\text{см}$) из-за малого количества дефектов кислорода в своей структуре.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Оксиды, такие как $WO_{2.9}$ (степень окисления вольфрама +5,8), имеют сине-фиолетовый цвет, структуру между WO_3 и WO_2 , моноклинную фазу или аморфную форму, и большую удельную поверхность (20-30 m^2/g). $WO_{2.72}$ (+5,44 степень окисления) имеет более темный цвет и ближе к WO_2 по структуре, но все еще сохраняет некоторые свойства WO_3 . По данным рентгеновской дифракции (XRD), WO_2 Основные дифракционные пики находятся при $2\theta = 23,1^\circ$, WO_2 при $2\theta = 37,8^\circ$ и WO_3 при $2\theta = 23,6^\circ$ и $24,4^\circ$, отражая разницу в параметрах решетки. WO_3 химически более стабилен, чем WO_2 и оксиды, и в кислых растворах, таких как 1 моль/л H_2SO_4 , WO_3 растворяется только в 1/10 WO_2 . С точки зрения термической стабильности, WO_3 стабилен при температуре до $1200^\circ C$, WO_2 легко окисляется до WO_3 при температуре выше $600^\circ C$, а $WO_{2.9}$ начинает разложение при $400-500^\circ C$.

С точки зрения применения, WO_3 широко используется в фотокатализе (эффективность производства водорода 0,8 ммоль/г·г), электрохроме (интеллектуальная регулировка пропускания окна) и аккумуляторах (емкость 600-750 мАч/г) благодаря своей широкой энергетической запрещенной зоне и окислительно-восстановительным характеристикам. Благодаря своей высокой проводимости WO_2 больше подходит для электродных материалов или прекурсоров вольфрамового порошка, например, при электрохимическом восстановлении, где плотность тока может достигать до 100 мА/см². $WO_{2.9}$ и $WO_{2.72}$ Отличная производительность в катализаторах благодаря большой удельной поверхности, например, в реакциях окисления CO, где скорость конверсии на 20% выше, чем у WO_3 . Сравнивая различия в свойствах WO_3 с другими формами оксида вольфрама, в этом разделе подчеркиваются его уникальные преимущества и позиционирование в области применения.

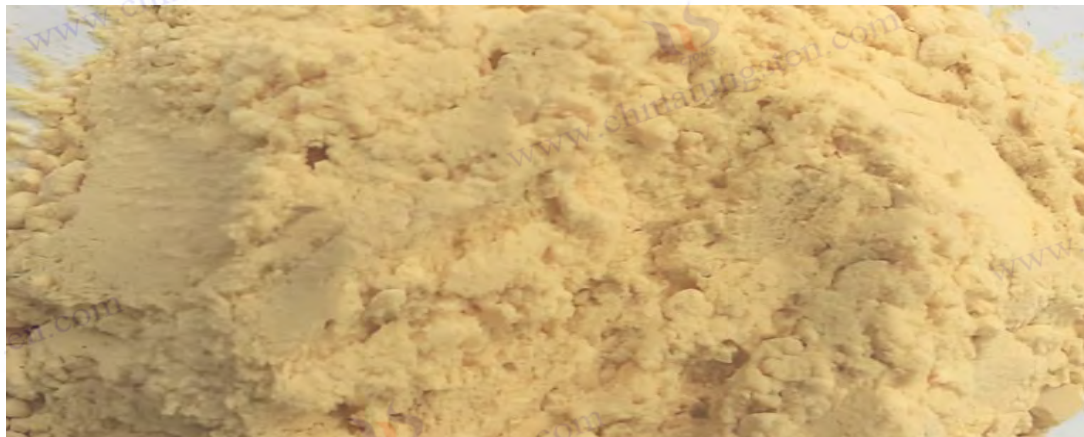
Ссылки

- Ласснер, Э., и Шуберт, В.-Д. (1999). *Вольфрам: свойства, химия, технология*. Прыгун.
- ЧЖАН Цюнь. (2010). *Химия и технология вольфрама*. Пресс для металлургической промышленности.
- Поуп, М. Т., и Мюллер, А. (1994). *Полиоксометаллаты*. Прыгун.
- ЛЮ Ян. (2020). Поведение термического разложения и анализ продукта метавольфрамата аммония. *Журнал неорганической химии*.
- Деб, С. К. (2008). Возможности и вызовы в науке и технике WO_3 для электрохромных приложений. *Материалы для солнечной энергетики и солнечные батареи*.
- Ванг, Д., и др. (2015). Наноструктуры триоксида вольфрама для хранения энергии. *Журнал химии материалов А*.
- Кудо, Т., и др. (1999). Электрохромные свойства пленок оксида вольфрама. *Твердотельная ионика*.
- Ли Мин. (2021). Применение метавольфрамата аммония при получении наночастиц WO_3 . *Материалы отчетов*.
- Справочник CRC по химии и физике (2023). 104-е издание.
- Sigma-Aldrich WO_3 Спецификация продукта (2023).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Чжан, Ю., и др. (2023). Термодинамические свойства WO_3 в энергетических приложениях. *Журнал физической химии С.*

Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA). (2023). *Перспективы мировой индустрии вольфрама до 2030 года.*



1

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

Глава 3: Кристаллическая структура и фаза

3.1 Моноклинная структура оксида желтого вольфрама (WO_3) (наиболее распространенная фаза).

Параметры решетки и пространственные группы желтого оксида вольфрама (WO_3).

Наиболее распространенной кристаллической фазой желтого оксида вольфрама (WO_3) при комнатной температуре и давлении является моноклинная кристаллическая система, которая широко встречается в природных минералах, промышленных продуктах и лабораторных синтетических образцах благодаря своей стабильности. Кристаллическая структура моноклинной фазы WO_3 состоит из октаэдра кислорода вольфрама (WO_6), где каждый атом вольфрама расположен в центре октаэдра и координируется шестью атомами кислорода, которые соединены угловыми (W-O-W) или общими сторонами, образуя трехмерную сеть. Для этой структуры характерно небольшое искажение октаэдра, в результате чего решетка анизотропна в разных направлениях. Пространственная группа моноклинной фазы – $P2_1/n$ (международный номер 14), а точечная группа $2/m$, принадлежащая моноклинной кристаллической системе, центрально симметрична. Параметры решетки определяются методом рентгеновской дифракции высокого разрешения (XRD) и обычно составляют: $a = 7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \text{ \AA}$, а угол оси $\beta = 90,91^\circ$. Эти параметры незначительно колеблются в различных условиях, например, при 25°C в литературе сообщается, что ось a может составлять $7,301\text{-}7,310 \text{ \AA}$, ось b — $7,535\text{-}7,545 \text{ \AA}$, ось c — $7,688\text{-}7,696 \text{ \AA}$, а угол β колеблется в пределах $90,88^\circ\text{-}90,93^\circ$. Различия в основном обусловлены влиянием температуры, давления или следовых примесей в образце.

Элементарная ячейка моноклинной фазы содержит 8 молекул WO_3 , с объемом элементарной ячейки около $423,5 \text{ \AA}^3$ и расчетной плотностью $7,16 \text{ г/см}^3$, что в значительной степени согласуется с экспериментально измеренной кажущейся плотностью ($7,14\text{-}7,18 \text{ г/см}^3$). Длина связи W-O в кристалле изменяется в зависимости от координационной среды, при этом более короткая связь с концом кислорода (W=O) составляет около $1,82\text{-}1,85 \text{ \AA}$ и более длинная мостиковая кислородная связь (W-O-W) около $2,03\text{-}2,10 \text{ \AA}$, эта разница в длине связи была подтверждена анализом дифракции нейтронов и тонкой структуры с расширенным рентгеновским поглощением (EXAFS). Неравномерность длины связи приводит к искажению октаэдра, так что моноклинная фаза WO_3 проявляет поляризационные эффекты в оптических свойствах, таких как показатель преломления составляет около 2,20 в направлении a , 2,25 в направлении b -оси и 2,30 в направлении c -оси. Кроме того, запрещенная зона ($2,6\text{-}2,8 \text{ эВ}$) несколько ниже, чем у идеальных симметричных структур (например, кубической фазы), что связано с изменением электронной плотности состояний, вызванным искажением решетки.

Стабильность моноклинной фазы делает ее «стандартной» структурой для WO_3 , которая остается постоянной от комнатной температуры до примерно 350°C . Например, WO_3 , полученный путем обжига метавольфрамата аммония (AMT) при $500\text{-}600^\circ\text{C}$, обычно существует в моноклинной фазе после охлаждения с размером зерна от 4 до 10 мкм. Стабильность этой структуры

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

обусловлена ее низкой свободной энергией Гиббса ($\Delta G_f^0 = -764,1$ кДж/моль), что дает ей преимущество в различных приложениях, таких как электрохром, фотокатализ. С помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) пик растягивающихся колебаний W-O моноклинной фазы WO_3 проявился на $700-950\text{ см}^{-1}$, что еще больше подтвердило его структурные характеристики.

Рентгеновские дифракционные (XRD) характеристики оксида желтого вольфрама (WO_3).

Кристаллическая структура моноклинной фазы WO_3 точно характеризуется рентгеновской дифракцией (XRD) и является основным средством подтверждения ее фазового состояния. В стандартных экспериментальных условиях спектры дифракционной дифракции моноклинной фазы WO_3 с использованием излучения $Cu\ K\alpha$ (длина волны $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) показали несколько характерных дифракционных пиков, причем три самых сильных набора пиков проявляются при $2\theta = 23,1^\circ, 23,6^\circ$ и $24,4^\circ$, соответствующих кристаллическим плоскостям (002), (020) и (200) соответственно, с относительным отношением интенсивности примерно 1:0,9:0,8. Ширина на половине максимума (FWHM) этих пиков обычно составляет менее $0,2^\circ$, что указывает на высокую степень кристалличности, например, WO_3 микронного размера, полученного путем обжига с FWHM около $0,15^\circ$, в то время как наноразмерный WO_3 (размер частиц 20-30 нм), полученный гидротермальным методом, немного увеличивается до $0,25^\circ$, что отражает уменьшение размера зерна, приводящее к расширению пика.

Вторые по силе пики находятся в плоскостях $2\theta = 33,3^\circ$ ((202)), $34,2^\circ$ ((220)) и $47,3^\circ$ ((222)), которые на 30%-50% менее интенсивны, чем основной пик, но хорошо различимы в образцах с высокой кристалличностью. Уравнение Брэгга ($n\lambda = 2d \sin\theta$) показывает, что расстояние между плоскостями $d \approx 3,85\text{ \AA}$ для плоскости (002), $\approx 3,77\text{ \AA}$ для плоскости (020) и $\approx 3,65\text{ \AA}$ для плоскости (200), что согласуется с параметрами решетки. Уравнение Шеррера ($D = K\lambda / \beta \cos\theta$, $K = 0,9$) оценивает размер зерен, например, $\beta = 0,15^\circ$ для пика $2\theta = 23,6^\circ$, и вычисляет размер зерна около 50 нм, что согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Паттерны дифрактометра также могут отражать микроскопические изменения в моноклинной фазе. При термической обработке ($300-400^\circ\text{C}$) пик (002) может смещаться на нижний угол до $23,0^\circ$, со смещением примерно на $0,1^\circ$, из-за увеличения параметров решетки A и C из-за эффекта теплового расширения (коэффициент расширения примерно $1,2 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$). Если образец содержит следовые примеси (например, Na^+ или Fe^{3+} в концентрации $< 0,5\%$), дифракционный пик может быть расширен или незначительно смещен, например, пик (200) смещен на $24,5^\circ$, а интенсивность снижена на 10%-15%, что указывает на наличие решетчатых напряжений или дефектов. Кроме того, коэффициент заполнения атомов моноклинной фазой (W при 4e, O при 4e и 8f) был точным до 0,01 по результатам анализа Ритвельда, что еще больше подтвердило ее структурную целостность. В этом разделе приведено подробное описание параметров решетки и особенностей дифрактометра для выявления структурных свойств моноклинного WO_3 и его устойчивости в различных условиях.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.2 Другие кристаллические фазы оксида желтого вольфрама (WO_3) (гексагональные, тетрагональные, кубические).

Зависимость режимов фазового перехода от температуры желтого оксида вольфрама (WO_3).

Кристаллическая структура WO_3 не ограничивается моноклинными фазами, но также включает в себя гексагональные, тетрагональные и кубические фазы, образование которых тесно связано с температурой, атмосферой, давлением и условиями приготовления, и имеет значительные термодинамические и кинетические характеристики. Гексагональная фаза WO_3 (пространственная группа $P6/mmm$, No 191) стабильна в диапазоне $350-500^\circ\text{C}$, с параметрами решетки $a = 7,298 \text{ \AA}$, $c = 3,899 \text{ \AA}$ и объемом элементарной ячейки около $179,8 \text{ \AA}^3$ при теоретической плотности $6,87-6,90 \text{ г/см}^3$. Гексагональная фаза структурно характеризуется образованием открытых гексагональных каналов вдоль оси c , каждый диаметром около $3,5 \text{ \AA}$, пригодных для ионной (например, Li^+ , NH_4^+ , H^+) интеркаляции. Эту структуру часто получают путем разложения метавольфрамата аммония (АМТ) в инертной атмосфере (например, N_2 или Ar со скоростью потока $0,5-1 \text{ л/мин}$), например, при 450°C в течение 4 часов, с содержанием гексагональной фазы до 95%. Диаграмма направленности показывает характерные пики в плоскости $2\theta = 13,9^\circ$ ((100)), $22,8^\circ$ ((110)) и $28,2^\circ$ ((200)), с размерами зерен обычно в диапазоне $30-100 \text{ нм}$ и удельной площадью поверхности примерно $20-30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Тетрагональная фаза WO_3 (пространственная группа $P4/nmm$, No 129) формируется при более высоких температурах ($740-900^\circ\text{C}$) с параметрами решетки $a = 5,272 \text{ \AA}$, $c = 3,917 \text{ \AA}$ и объемом элементарной ячейки около $108,9 \text{ \AA}^3$ при плотности $7,20-7,25 \text{ г/см}^3$. Его структура состоит из правильного октаэдра WO_6 , расположенного вдоль оси c для образования более узких проходов (около $2,8 \text{ \AA}$ в диаметре), диффузионная способность ионов ниже, чем у гексагональной фазы. Характерные пики дифракторы тетрагональной фазы составляют $2\theta = 22,8^\circ$ (плоскость (110)), $32,5^\circ$ (плоскость (200)) и плоскость $46,7^\circ$ ((220)) с острой формой пика и FWHM примерно $0,1^\circ-0,15^\circ$. Тетрагональная фаза обычно образуется путем конверсии моноклинной фазы при высоких температурах в окисляющей атмосфере (например, воздухе или O_2 с парциальным давлением $0,2-1 \text{ атм}$), например, при 800°C в течение 2 часов, моноклинная фаза может быть полностью преобразована в тетрагональную фазу со скоростью конверсии $90\%-95\%$ и энтальпией конверсии около $15-20 \text{ кДж/моль}$ (определяется методом дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК).

Кубическая фаза WO_3 (космическая группа $Pm-3m$, No 221) крайне нестабильна в естественных условиях и возникает лишь кратковременно в экстремальных условиях, таких как $>900^\circ\text{C}$ или высокое давление $10-20 \text{ ГПа}$. Его параметр решетки составляет $\approx 3,81 \text{ \AA}$, а объем элементарной ячейки — около $55,3 \text{ \AA}^3$ при плотности около $7,30 \text{ г/см}^3$. Кубическая фаза состоит из высокосимметричного октаэдра WO_6 без ярко выраженной структуры каналов, а картина XRD показывает один сильный пик в плоскостях $2\theta = 23,5^\circ$ ((100)) и другие пики (например, плоскости $33,3^\circ$ ((110)) с очень низкой интенсивностью. Из-за своей высокой симметрии кубическая фаза имеет несколько более высокую энергию запрещенной зоны (около $2,9 \text{ эВ}$), но из-за

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

термодинамической нестабильности она обычно быстро переходит в тетрагональную или моноклинную фазу после охлаждения. Например, при вакууме 950°C кубическая фаза может образоваться в течение 5-10 минут, но исчезнет после охлаждения до 700°C.

Условия фазового перехода WO_3 демонстрируют значительную температурную зависимость. Моноклинная фаза стабильна при <350°C, а при повышении температуры до 400°C часть зерен (около 20%-30%) переходит в гексагональную фазу, а энергия активации процесса превращения составляет около 50-60 кДж/моль (оценивается по уравнению Аррениуса). При температуре выше 740 °C гексагональная фаза далее преобразуется в тетрагональную фазу, а объем элементарной ячейки уменьшается примерно на 5%, а скорость преобразования составляет около 0,1 г/мин·см² при 800 °C со снятием решетчатых напряжений. При температуре выше 900°C тетрагональная фаза может сублимироваться (0,05-0,1 г/мин·см²) или кратковременно превращаться в кубическую фазу, но на этот процесс влияет атмосфера, например, в вакууме (10⁻³ Па) скорость сублимации увеличивается на 50%-70%, а в кислороде замедляется на 30%. Обратный процесс фазового перехода имеет гистерезис, например, тетрагональная фаза охлаждается до 600 °C, прежде чем вернуться к моноклинной фазе, а гексагональная фаза должна упасть до 300 °C с запаздывающей температурой около 100-150 °C. Эта температурная зависимость была подтверждена с помощью синхротронного излучения XRD и термогравиметрического анализа (ТГ) для информирования о процессе термообработки WO_3 . В этом разделе раскрывается структурное разнообразие WO_3 и его поведение в различных средах путем подробного анализа структуры и условий фазового перехода других кристаллических фаз.

3.3 Структура дефекта и легирующий эффект оксида желтого вольфрама (WO_3).

Кристаллическая структура WO_3 часто содержит различные дефекты, в том числе кислородные вакансии (V_O), вольфрамовые вакансии (V_W) и межатомные ионы, которые оказывают глубокое влияние на его электрические, оптические и каталитические свойства. Кислородные вакансии являются наиболее распространенным типом дефектов и образуются в восстановительной атмосфере (например, H_2 или CO , расход 0,5 л/мин, 500 °C), ультрафиолетовом излучении (длина волны 365 нм, интенсивность 10 мВт/см²) или высокотемпературном вакууме (10⁻³ Па, 700 °C). Химическая формула кислородных вакансий может быть выражена как WO_{3-x} ($x = 0,01-0,1$), например, $WO_{3-0,5}$ означает, что 5 из каждых 100 атомов кислорода отсутствуют. Кислородные вакансии приводят к снижению степени окисления вольфрама (+6 → +5 или +4), в результате чего образуется субоксидное состояние (например, WO_2). 9、 $WO_{2.72}$), цвет меняется с желтого на синий или фиолетовый. Обнаруженное с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), g-значение кислородной вакансии составляло приблизительно 2,002, а концентрация варьировалась от 10¹⁷ до 10¹⁹ см⁻³, варьируя в зависимости от условий лечения. Например, концентрация кислородного вакансия до 10¹⁸ см⁻³ может быть достигнута через 1 час при 600°C в H_2 . Кислородные вакансии значительно улучшают проводимость, а удельное сопротивление моноклинной фазы WO_3 уменьшается с 10⁶ Ω·см до 10²-10³ Ω·см, а также увеличивает фотокаталитическую активность, например, $WO_{3-0,2}$ □ Образование водорода в видимом свете (0,9 ммоль/г·г) примерно на 28% выше, чем у чистого WO_3 (0,7

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ммоль/г·г).

Вольфрамовые вакансии (V_W) встречаются редко и обычно образуются в условиях сильной щелочи (например, раствора NaOH, $pH > 12$) или высокотемпературного окисления (1000°C , атмосфера O_2), с концентрацией ниже 10^{16} см^{-3} . Вольфрамовые вакансии вызывают локальный дисбаланс зарядов в решетке и увеличивают проводимость p-типа, но мало влияют на стабильность конструкции. Междоузельные ионы (такие как H^+ , Li^+) вводятся во время электрохимии или встраивания ионов. Например, в электрохромизме Li^+ встраивается в Li_xWO_3 ($x = 0,1-0,5$), параметр решетки a увеличивается до $7,320 \text{ \AA}$, а объем увеличивается примерно на 1%-2%.

Легирующий эффект дополнительно регулирует структуру и свойства WO_3 путем введения чужеродных элементов. К распространенным металлическим легированию относятся Na^+ , Ti^{4+} , Mo^{6+} и т.д. Na^+ легирование (концентрация 0,1-1 моль%) вводится путем совместного осаждения раствора, что расширяет моноклинную решетку до $7,315 \text{ \AA}$ по оси A и $7,700 \text{ \AA}$ по оси c , пик дифрактометра (002) смещается до $23,0^\circ$ и интенсивность уменьшается на 10%. Na^+ занимает этот пробел в улучшении электрохромных характеристик, увеличивая светопропускание с 70% до 85% и сокращая время отклика до 8 секунд. Ti^{4+} легирование ($Ti/W = 5\%$, полученное золь-гель методом) заменяет некоторое W^{6+} , параметр решетки немного уменьшается ($a = 7,300 \text{ \AA}$), энергетическая запрещенная зона уменьшается до 2,4 эВ, а фотокаталитическая эффективность повышается за счет введения новых энергетических уровней в $Ti-3d$ орбиталь, таких как скорость разложения родамина В с $0,02 \text{ мин}^{-1}$ до $0,026 \text{ мин}^{-1}$ (увеличение на 30%). Легирование Mo^{6+} ($Mo/W = 10\%$) образует твердый раствор $Mo_xW_{1-x}O_3$, увеличение плотности кислородной вакансии до 10^{19} см^{-3} , увеличение проводимости в 2 раза (удельное сопротивление до $50 \Omega \cdot \text{см}$) и уширение пика XRD на $0,1^\circ$ для газовых сенсоров (чувствительность NO_2 увеличена до 15 ppb).

Неметаллические легирующие вещества, такие как N и S, также оказывают существенное влияние на структуру. N-легированный ($N/W = 2\%$, 600°C при термообработке газообразным аммиаком) замещает атомы кислорода с образованием связей W-N, параметр решетки a увеличивается до $7,312 \text{ \AA}$, пик XRD (020) смещается до $23,5^\circ$, энергетическая запрещенная зона уменьшается до 2,5 эВ, красное смещение поглощения света достигает 500 нм, а эффективность производства водорода увеличивается на 25%. S-легирование ($S/W = 1\%$) увеличивает дефекты решетки, увеличивает плотность поверхностно-активного центра до 10^{18} м^{-2} и повышает эффективность каталитического окисления CO на 20%. Дефекты и легирование также влияют на термическую стабильность, например, WO_3 в кислородсодержащих вакансиях начинает разлагаться при 500°C , в то время как чистые моноклинные фазы стабилизируются до 1200°C . Температура фазового перехода легированного образца снижается, например, легированный $Na^+ WO_3$ становится тетрагональным при 700°C , что на 40°C ниже, чем чистый WO_3 . В этом разделе рассматривается настраиваемость структур WO_3 и их потенциал для функциональной оптимизации путем детального изучения дефектных структур и эффектов легирования.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.4 Структурные свойства наноразмерного желтого оксида вольфрама (WO_3).

Влияние размера частиц оксида желтого вольфрама (WO_3) на кристаллическую фазу

Структурные свойства наноразмерных WO_3 (размер частиц < 100 нм) существенно отличаются от микроразмерных образцов из-за квантовых эффектов размера и высокой поверхностной энергии. WO_3 наночастицы, полученные гидротермальным методом (180°C , 12-24 ч, pH 1-2), сольвотермическим методом (этанол или этиленгликоль, 200°C , 6 ч) или осаждением из паровой фазы, как правило, с размером частиц 20-50 нм и удельной площадью поверхности 30-50 $\text{м}^2/\text{г}$ и до 80 $\text{м}^2/\text{г}$ (определяется методом БЭТ). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показывает большое разнообразие морфологий, включая сферические частицы (диаметр 20-30 нм), палочковидные структуры (длина 50-100 нм, ширина 10-20 нм), пластинчатые структуры (толщина 5-10 нм, ширина 50-200 нм) и цветочные сборки (диаметр 100-300 нм). ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) показал, что границы зерен nano-WO_3 были четкими, а расстояние между плоскостями, такое как (002), составляло около 3,85 Å, что согласуется с моноклинностью.

Кристаллическая фаза nano-WO_3 в значительной степени зависит от размера частиц. Образцы с малыми размерами частиц (< 30 нм) имеют тенденцию образовывать гексагональные фазы из-за низкой поверхностной энергии (около 1,5 Дж/ м^2), термодинамически более стабильные. Например, профиль дифрактометра 20 нм WO_3 , полученного гидротермальным методом (180°C с матрицей NH_4^+), показал гексагональные характеристические пики $2\theta = 13,9^\circ$ и $28,2^\circ$ с гексагональным содержанием 80%-90%. Когда размер частиц увеличивается до 50-100 нм (например, гидротермическое время удлиняется до 48 ч), моноклинная фаза постепенно доминирует, поверхностная энергия возрастает до 2,0 Дж/ м^2 , пик дифрактометра увеличивается при $23,1^\circ$, $23,6^\circ$ и $24,4^\circ$, а соотношение моноклинных фаз увеличивается до 70%-85%. Этот кристаллический фазовый переход связан с эффектом Гиббса-Томсона, когда высокая кривизна мелких частиц уменьшает энергетический барьер фазового перехода и способствует образованию гексагональной фазы.

Рамановская спектроскопия дополнительно подтвердила эффект размера частиц. Пики растягивающей вибрации W-O-W составляли 810 см^{-1} и 680 см^{-1} для гексагональных nano-WO_3 (20 нм) и 717 см^{-1} и 807 см^{-1} для моноклинной фазы (50 нм), а пиковая интенсивность увеличивалась с увеличением размера частиц, что указывает на увеличение кристалличности. Размер частиц также влияет на запрещенную зону, и запрещенная зона 20 нм WO_3 составляет 2,8-2,9 эВ, которая увеличивается из-за увеличения вклада поверхностного состояния. 50 нм WO_3 падает до 2,6-2,7 эВ, что близко к телу. Фронт поглощения образца с длиной волны 20 нм находился на длине волны 430 нм, а образец с длиной волны 50 нм был смещен в красное смещение на 460 нм с помощью УФ-ВИД спектроскопии.

Структурные свойства nano-WO_3 значительно улучшают его эксплуатационные характеристики. Благодаря структуре открытого канала коэффициент диффузии Li^+ гексагональной фазы nano-WO_3 (30 нм) в литий-ионных аккумуляторах составляет 10^{-10} $\text{см}^2/\text{с}$, емкость достигает 720 мАч/г,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

а коэффициент удержания составляет 88% после 1000 циклов. В газовых датчиках время отклика на H_2S сокращается до 5 секунд. Моноклинный нано- WO_3 (50 нм) превосходит в фотокатализе благодаря своей высокой кристалличности и поверхностной активности, такой как скорость разложения метиленового синего со скоростью $0,03 \text{ мин}^{-1}$ и скорость производства водорода $0,9 \text{ ммоль/г}\cdot\text{г}$, что на 35% выше, чем у микронного размера WO_3 . Кроме того, плотность дефектов нано- WO_3 ($10^{18}\text{-}10^{19} \text{ см}^{-3}$) выше, чем у объемной фазы, что повышает его проводимость ($10^2 \Omega\cdot\text{см}$) и светоотзывчивость. В этом разделе раскрываются его уникальные преимущества в высокоэффективных материалах путем подробного анализа структурных свойств нано- WO_3 и его влияния на размер частиц.

Ссылки

- Кристиан, Д. Б., и Уиттингем, М. С. (2008). Структурное исследование метавольфрамата аммония и фаз WO_3 . *Журнал химии твердого тела*.
- Ласснер, Э., и Шуберт, В.-Д. (1999). *Вольфрам: свойства, химия, технология*. Прыгун.
- ЧЖАН Цюнь. (2010). *Химия и технология вольфрама*. Пресс для металлургической промышленности.
- ЛЮ Ян. (2020). Поведение термического разложения и анализ продукта метавольфрамата аммония. *Журнал неорганической химии*.
- Zheng, H., et al. (2011). Наноструктурированный оксид вольфрама – свойства и применение. *Обзоры химического общества*.
- Ванг, Д., и др. (2015). Наноструктуры триоксида вольфрама для хранения энергии. *Журнал химии материалов А*.
- Ли Мин. (2021). Применение метавольфрамата аммония при получении наночастиц WO_3 . *Материалы отчетов*.
- Salje, E. K. H. (1995). Фазовые переходы в WO_3 : структурная перспектива. *Acta Crystallographica, раздел В*.
- Деб, С. К. (2008). Возможности и вызовы в науке и технике WO_3 для электрохромных приложений. *Материалы для солнечной энергетики и солнечные батареи*.
- Чжан, Ю., и др. (2023). Структурные дефекты и легирующие эффекты в наноматериалах WO_3 . *Журнал физической химии С*.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatun

1


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

ГРУППА CTIA

Триоксид вольфрама (желтый вольфрам, WO_3 , желтый триоксид вольфрама, YTO) Введение

1. Обзор триоксида вольфрама

Триоксид вольфрама CTIA GROUP (далее желтый вольфрам, WO_3) производится методом высокотемпературного прокаливания паравольфрама аммония, который соответствует требованиям GB/T 3457-2013 «Оксид вольфрама» первоклассного продукта. Желтый вольфрам широко используется в приготовлении вольфрамового порошка, цементированного карбида, вольфрамовой проволоки и керамических красителей благодаря своей светло-желтой форме кристаллического порошка, высокой чистоте и химической стабильности. CTIA GROUP стремится поставлять высококачественную продукцию из желтого вольфрама для удовлетворения потребностей порошковой металлургии и промышленного производства.

2. Характеристика триоксида вольфрама

Химический состав: WO_3 .

Чистота: $\geq 99,95\%$ с очень низким содержанием примесей.

Внешний вид: Светло-желтый кристаллический порошок, равномерного цвета.

Полиморфность: моноклинная (наиболее распространена при комнатной температуре), пространственная группа $P2_1/n$.

Высокая стабильность: стабилен на воздухе, нерастворим в воде и неорганических кислотах, кроме фтористоводородной кислоты.

Реакционная способность: Может быть восстановлен до вольфрамового порошка водородом ($>650^\circ C$) или углеродом ($1000-1100^\circ C$).

Однородность: равномерное распределение частиц, подходящее для последующей обработки.

3. Технические характеристики триоксида вольфрама

индекс	CTIA GROUP Желтый вольфрам первого сорта стандарт
Содержание WO_3 (масс.%)	≥ 99.95
Примесь (масс.%, макс.)	$Fe \leq 0,0010$, $Mo \leq 0,0020$, $Si \leq 0,0010$, $Al \leq 0,0005$, $Ca \leq 0,0010$, $Mg \leq 0,0005$, $K \leq 0,0010$, $Na \leq 0,0010$, $S \leq 0,0005$, $P \leq 0,0005$
Влажность (масс.%)	$\leq 0,05$
Размер частиц	1-10 (мкм, FSSS)
Сыпучая плотность	2,0-2,5 (г/см ³)
Настройка	Размер частиц или пределы примесей могут быть настроены в соответствии с требованиями заказчика

4. Упаковка и гарантия на триоксид вольфрама

Упаковка: внутренний герметичный пластиковый пакет, внешний железный барабан или тканый мешок, вес нетто 50 кг или 100 кг, влагозащищенная конструкция.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

Гарантия: Каждая партия поставляется с сертификатом качества, включающим содержание WO_3 , анализ примесей, размер частиц (метод FSSS), данные о плотности и влажности в рыхлом состоянии.

5. Информация о закупках триоксида вольфрама

Почтовый ящик: sales@chinatungsten.com Телефон: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о желтом вольфраме, пожалуйста, посетите веб-сайт Chinatungsten Online www.tungsten-powder.com



Глава 4: Процесс производства оксида желтого вольфрама (WO_3).

4.1 Сырье и прекурсоры

Получение и разложение метавольфрамата аммония (AMT).

Метавольфрамат аммония (AMT, химическая формула $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) является основным прекурсором для производства WO_3 и широко используется в промышленности и лабораториях благодаря своей высокой растворимости в воде (растворимость >1000 г/л при pH 5,5 при $25^\circ C$), стабильной поликислотной структуре и контролируемым свойствам термического разложения. Приготовление AMT обычно осуществляется с использованием вольфрамата натрия (Na_2WO_4) в качестве исходного материала с помощью таких процессов, как ионный обмен, подкисление, кристаллизация или экстракция растворителем. Наиболее распространенным методом в промышленности является получение раствора вольфрама натрия из вольфрамовой руды и получение осадка вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) путем подкисления. Удельный технологический процесс следующий: раствор Na_2WO_4 (концентрация 200-300 г/л, pH 8-9) медленно добавляется к азотной кислоте (HNO_3 , концентрация 3-5 моль/л), температура реакции

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

регулируется на уровне 50-60°C, скорость перемешивания составляет 200-300 об/мин, pH снижается до 1-2, и образуется желтый осадок H_2WO_4 . Уравнение реакции выглядит следующим образом: $Na_2WO_4 + 2HNO_3 \rightarrow H_2WO_4 \downarrow + 2NaNO_3$. Осадок $Na_2WO_4 + 2HNO_3 \rightarrow H_2WO_4 \downarrow + 2NaNO_3$ фильтруют, промывают (промывают деионизированной водой до pH 4-5) для удаления остатков Na^+ и NO_3^- , а затем сушат при 80-90°C для получения порошка H_2WO_4 с чистотой около 98%-99%.

Впоследствии H_2WO_4 вступает в реакцию с аммиаком (NH_4OH , 25%-28%) с образованием АМТ. Условия процесса следующие: в реакторе из нержавеющей стали объемом 500 л к 200-300 л деионизированной воды добавляют 100 кг H_2WO_4 , медленно добавляют аммиак (около 50-60 л) при перемешивании, ускоряют падение капель до 1-2 л/мин, температуру реакции поддерживают на уровне 70-90°C, а pH доводят до 6,0-7,0. В ходе реакции H_2WO_4 постепенно растворяется с образованием прозрачного раствора АМТ, и реакция происходит следующим образом:

$$12H_2WO_4 + 6NH_4OH \rightarrow (NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O + (12-x)H_2O$$

раствор охлаждали до 20-30°C и давали постоять 12-24°C, АМТ осаждали в виде белых кристаллов, а готовый продукт получали центрифугированием (3000-4000 об/мин), стирка (стирка 2-3 раза холодной водой) и сушка (80°C, 6-8 часов). АМТ обычно имеет содержание кристаллической воды (x) 4-6, содержание вольфрама (в WO_3) 89%-91% и чистоту 99,5%, с обычными примесями, включая Na^+ (<0,02%) и Fe^{3+} (<0,01%).

Термическое разложение АМТ является критическим этапом в приготовлении WO_3 и обычно выполняется при температуре 500-700°C в воздушной атмосфере. Процесс разложения делится на три этапа: (1) при 100-200°C кристаллическая вода теряется, масса теряется примерно на 5%-7% и образуется аморфная промежуточная фаза; (2) При 300-400°C высвобождается NH_3 и некоторое количество структурной воды, и потеря массы составляет около 3%-4%, образуя $WO_3 \cdot H_2O$ или шестиугольное WO_3 ; (3) При 500-700°C он полностью дезаминируется и кристаллизуется в моноклинную фазу WO_3 , а общая потеря массы составляет около 10%-12%. Формула реакции: $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O \xrightarrow{500-700^\circ C} 12WO_3 + 6NH_3 \uparrow + (x+1)H_2O \uparrow$

По данным термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) пики разложения наблюдались при 150°C (дегидратация), 350°C (дезаминирование) и 550°C (кристаллизация) соответственно, с изменениями энтальпии 50-60 кДж/моль, 30-40 кДж/моль и 10-15 кДж/моль на каждой стадии соответственно. Продукт разложения WO_3 имеет чистоту 99,9%, размер частиц 4-10 мкм и преимущественно моноклинную кристаллическую фазу (пики XRD $2\theta = 23,1^\circ, 23,6^\circ$). Если температура слишком высока (>750°C), WO_3 может сублимироваться, и уровень потерь может увеличиться до 5%-10%.

Вольфрамовая кислота (H_2WO_4) и вольфрамовая руда

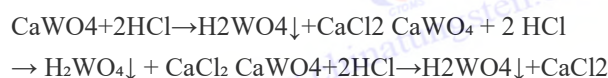
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Вольфрамовая кислота (H_2WO_4) является еще одним широко используемым прекурсором, обычно извлекаемым непосредственно из вольфрамовой руды или в качестве промежуточного продукта при приготовлении АМТ. Вольфрамовые руды включают вольфрамит ($FeMnWO_4$), шеелит ($CaWO_4$) и вторичные руды (такие как вольфрам $WO_3 \cdot nH_2O$), причем Китай лидирует в мире по запасам (на долю которого приходится около 60%). Для промышленной экстракции используется щелочной или кислотный методы. Щелочной процесс происходит следующим образом: порошок вольфрама (размер частиц 100-200 мкм) и гидроксид натрия ($NaOH$, концентрация 30%-40%) смешиваются в реакторе высокого давления при массовом соотношении 1:2. Условия реакции 140-160°C, давление 5-10 атм, перемешивание 300-500 об/мин, реакция в течение 4-6 часов:

$$FeMnWO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + Fe(OH)_2 \downarrow + Mn(OH)_2 \downarrow$$

$$FeMnWO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + Fe(OH)_2 \downarrow + Mn(OH)_2 \downarrow$$

Реакционный раствор фильтруют для удаления осадков $Fe(OH)_2$ и $Mn(OH)_2$, а фильтрат подкисляют HNO_3 до pH 1-2 для получения осаждения H_2WO_4 . В кислотном процессе используется концентрированная HCl (6 моль/л) для непосредственного разложения шеелита:



Продукт фильтруется, промывается (деионизированная вода промывается до pH 4-5), высушивается (100°C, 8-12 часов), а чистота достигает 98%-99%, содержащей около 0,1%-0,5% примесей, таких как Si и P.

H_2WO_4 можно обжаривать непосредственно (600-700°C, воздух, 2-4 часа) для получения WO_3 с выходом 85%-90% и размером частиц 5-15 мкм. Для повышения чистоты H_2WO_4 можно растворить в аммиаке и перекристаллизовать до 99,5%. В этом разделе раскрывается сырьевая база для производства WO_3 и разнообразие его процессов, подробно описывая получение и происхождение АМТ и H_2WO_4 .

4.2 Промышленный способ производства оксида желтого вольфрама (WO_3).

Промышленное производство оксида желтого вольфрама (WO_3) - метод обжига (500-700°C).

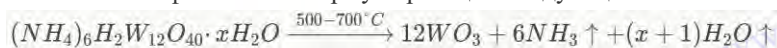
Обжиг является основным процессом промышленного производства WO_3 , который широко используется благодаря своему зрелому оборудованию, простоте эксплуатации и высокой производительности, обычно с использованием метавольфрамата аммония (АМТ) или вольфовой кислоты (H_2WO_4) в качестве сырья, и осуществляется в высокотемпературном оборудовании, таком как вращающиеся печи, печи с толкающими пластинами или камерные печи. В основе процесса лежит превращение прекурсора в желтый порошок WO_3 путем пиролиза и окисления, который подходит для крупномасштабного производства с годовым объемом производства 10 000 тонн. Ниже подробно описана технологическая схема, параметры оборудования, механизм реакции, контроль качества и влияющие факторы.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Промышленное производство-обжиг и процесс обжига оборудования желтого оксида вольфрама (WO₃)

включает в себя три стадии: предварительную обработку сырья, обжиг и разложение и сбор продукта. Если взять в качестве примера АМТ, то технологическая схема выглядит следующим образом: сначала 100 кг АМТ (содержащее WO₃ 90%, влажность <1%, размер частиц 50-100 мкм) предварительно обрабатывают и сушат в печи при 100°C в течение 4-6 часов, чтобы убедиться, что содержание влаги снижено до менее чем 0,5% во избежание агломерации во время обжаривания. В последующем АМТ загружают во вращающуюся печь (диаметр 1,5-2 м, длина 10-15 м, угол наклона 2°-3°, футерованную огнеупорным кирпичом или глиноземной керамикой) с частотой вращения 1-2 об/мин и нагревают электрическим обогревом (мощность 200-300 кВт) или газом (природный газ, теплотворная способность 8500 ккал/м³). Температура обжарки контролируется на уровне 500-700°C, сухой воздух (влажность <10%, расход 100-200 м³/ч, давление 0,1-0,2 МПа), время выдержки 2-4 часа. Продукт WO₃ собирается через выпускное отверстие в хвосте печи, а выхлопные газы обрабатываются системой обеспыливания и абсорбции и удаляются.

Промышленное производство - Механизм реакции и температурный сегментированный АМТ подвергается многоступенчатой реакции разложения в процессе обжига с образованием моноклинной фазы WO₃. Формула реакции следующая:



Декомпозиция делится на три этапа:

100-200°C (фаза обезвоживания)

АМТ теряет кристаллическую воду (x = 4-6) и теряет 5%-7% массы, что приводит к аморфной интерфазе. По данным ТГ-анализа, пик потери воды приходится на 150°C, а изменение энтальпии составляет 50-60 кДж/моль. Если влага не будет удалена полностью, последующее разложение может быть неравномерным.

300-400°C (фаза дезаминирования)

Выделяется NH₃ и частично структурированная вода, с потерей массы 3%-4%, образуя WO₃·H₂O или гексагональная WO₃ (пик дифрактометра 2θ = 13,9°). ДСК показывает эндотермический пик при 350°C и изменение энтальпии на 30-40 кДж/моль. Расход воздуха должен быть достаточным (>100 м³/ч) для удаления NH₃ и предотвращения повышения давления в печи.

500-700°C (стадия кристаллизации)

В результате полного дезаминирования и окисления образовалась моноклинная фаза WO₃ (пики дифрактометра 2θ = 23,1°, 23,6°, 24,4°) и потеря массы стабилизировалась до 10%-12%. Моноклинное фазовое соотношение составляет 90% при 550 °C, повышаясь до 98% при 650 °C, а при 700 °C зерна вырастают до 10-15 мкм. Энтальпия кристаллизации изменяется на 10-15 кДж/моль.

Промышленное производство - технологические параметры обжига и факторы влияния оксида желтого вольфрама (WO₃).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Контроль температуры

Температура является основным параметром метода обжаривания. Скорость разложения составляет 85%-90% при 500°C, а остаточная $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или гексагональная фаза (коэффициент конверсии <90%); При 550°C доминировала моноклинная фаза, а скорость разложения составила >95%; чистота 99,9% при 600°C с размером частиц 4-8 мкм; При 700°C однородность зерна увеличивается ($D_{50} \approx 6-10$ мкм), но сублимационные потери увеличиваются до 5%-10%, а содержание WO_3 в выхлопных газах составляет 0,1-0,2 г/м³. При слишком низкой температуре (<450°C) доля остаточной промежуточной фазы достигает 20%-30%, что сказывается на качестве продукта; Если она слишком высока (>750°C), скорость сублимации составляет 0,05-0,1 г/мин·см², а скорость потерь составляет более 10%.

Воздушный поток

Воздух выступает в роли окислителя и газа-носителя с наилучшей скоростью разложения при расходе 150 м³/ч, а концентрация выбросов NH_3 снижается до 50-100 мг/м³; При расходе <50 м³/ч NH_3 накапливается, а давление в печи повышается до 0,3 МПа, что может привести к коррозии установки.

Сохраняйте тепло

Скорость разложения 95% за 2 часа, 98% за 3 часа, а полное преобразование за 4 часа. При длительном проживании до 6 часов размер частиц увеличивается до 12-15 мкм, но потребление энергии увеличивается на 20% (около 1 кВт·ч/кг).

Характеристики сырья

АМТ равномерно разлагается при размере частиц 50-100 мкм, а при > 200 мкм затрудняется внутреннее выделение влаги и снижается коэффициент преобразования до 90%.

Промышленное производство желтого оксида вольфрама (WO_3) - контроль и анализ качества обжига

Продукт WO_3 представляет собой желтый порошок с выходом около 90 кг/100 кг АМТ, коэффициентом конверсии >98% и чистотой 99,9%-99,95%. Испытания качества включали: (1) рентгеноструктурное подтверждение кристаллической фазы с отношением пиковой интенсивности моноклинной фазы ((002)/(020)) приблизительно 1:0,9, (2) определение распределения частиц по размерам с помощью СЭМ, $D_{10} = 2-3$ мкм, $D_{50} = 6-8$ мкм, $D_{90} = 10-12$ мкм; (3) Обнаружение примесей ИСП-AES, $\text{Na}^+ < 0,005\%$, $\text{Fe}^{3+} < 0,002\%$; (4) Удельная площадь поверхности, измеренная по методу BET, составляет 5-15 м²/г. Примеры из практики: Годовой объем производства составляет 5 000 тонн WO_3 , мощность обжиговой печи – 250 кВт, расход АМТ – 1,1 тонны/тону WO_3 , расход энергии – 5-7 кВтч/кг, выход – 98,5%.

Требования к оборудованию и техническое обслуживание для промышленного производства желтого оксида вольфрама (WO_3) - Вращающиеся печи для обжига

должны быть устойчивыми к высоким температурам (>1000°C) и коррозии NH_3 , облицованы такими материалами, как глиноземистая керамика (содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$) или нержавеющая сталь 316L (Cr 18%, Ni 10%) со сроком службы 5-10 лет. Нагревательный элемент представляет собой силикономолибденовый стержень (MoSi_2 , максимальная температура 1700°C) или газовое

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

сопло, а годовая стоимость обслуживания составляет около 10-200 000 юаней (замена футеровки и капитальный ремонт мотора). В торце печи устанавливается охлаждающее устройство (рубашка с водяным охлаждением с производительностью 2-3 м³/ч) для снижения температуры выгрузки до 100-150°C и предотвращения прилипания WO₃ к стене.

Промышленное производство желтого оксида вольфрама (WO₃) – Очистка выхлопных газов путем обжига и экологически чистый

обжиг производят NH₃ (5-15 г/м³), H₂O и следовые количества пыли WO₃ (0,1-0,5 г/м³). Система очистки выхлопных газов включает в себя: (1) водоочистную башню (диаметр 1,5 м, высота 10 м, объем распыления 5-10 м³/ч), коэффициент поглощения NH₃ 90%-95%, аммиачный азот сточных вод снижен до 0,5-1 г/л; (2) Рукавный фильтр (площадь фильтрации 50 м², КПД 99%), выброс пыли WO₃ <30 мг/м³; (3) NH₃ был восстановлен в дистилляционной башне аммиака (давление 0,2 МПа, температура 90°C) с коэффициентом восстановления >93% и переработан для приготовления АМТ. Сточные воды нейтрализуются (Ca(OH)₂, pH 7-8) и сбрасываются в соответствии с GB 8978-1996.

К преимуществам и недостаткам промышленного способа производства-обжига оксида желтого вольфрама (WO₃)

относятся зрелая технология (более 50 лет применения технологии), универсальность оборудования (годовая производительность вращающейся печи может достигать 1-20 000 тонн), высокий выход (>98%) и низкая стоимость (около 200-300 юаней/кг WO₃); Недостатками являются высокое энергопотребление (5-7 кВт·ч/кг, на 50% выше, чем при мокром химическом методе), высокие потери на сублимацию при высоких температурах (5%-10%) и сложная очистка выхлопных газов (инвестиции от 1 до 1,5 млн юаней). Метод обжига подходит для крупномасштабного промышленного производства, такого как керамические пигменты и сырье из вольфрамового порошка. В этом разделе показана центральная роль метода обжарки в производстве WO с подробным описанием его технологического процесса.

Промышленное производство оксида желтого вольфрама (WO₃) - метод восстановления водорода (непрямое получение WO₃).

Метод восстановления водорода представляет собой промышленный процесс непрямого получения WO₃ с помощью двухступенчатой реакции: сначала WO₃ восстанавливается до металлического вольфрама (W) с помощью водорода, а затем вольфрамовый порошок окисляется обратно до WO₃ в кислороде. Этот метод особенно подходит для сценариев, требующих сверхвысокой чистоты WO₃, таких как полупроводниковая промышленность или производство высокоточных оптических материалов, поскольку он эффективно удаляет следовые примеси (например, Fe, Mo, Na) из сырья. Процесс сложный, а энергопотребление высокое, но качество продукции отличное.

Шаг 1: Процесс восстановления водорода для получения вольфрамового порошка

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

осуществляется в горизонтальной трубчатой печи или многоступенчатой восстановительной печи. В случае 50 кг WO_3 (чистота 99,5%, размер частиц 5-10 мкм) сырье загружается в кварцевую лодочку (1 м в длину, 0,3 м в ширину, 0,1 м в глубину) или в лоток из нержавеющей стали и помещается в печь. Корпус печи изготовлен из жаропрочного сплава (например, Inconel 600) и облицован кварцем или оксидом алюминия для предотвращения загрязнения металла. Был введен водород высокой чистоты (H_2 , чистота 99,999%, $O_2 < 1$ ppm, расход 1-2 л/мин, давление 0,1-0,2 МПа) и температура была повышена до 800-1000°C, а контроль температуры был разделен на три этапа: (1) 500-600°C и предварительное восстановление для получения $WO_{2.9}$ или $WO_{2.72}$, хранение в тепле в течение 1-2 часов, потеря качества составляет около 3%-5%; (2) 700-850°C, далее сниженная до WO_2 , инкубация в течение 2-3 часов, потеря массы увеличилась до 10%-12%; (3) 900-1000°C, полностью восстановленный до металлического вольфрама, хранить в тепле 3-5 часов. Формула реакции: $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ Процесс восстановления требует контролируемого потока H_2 и градиентов температуры, чтобы избежать испарения WO_3 или образования сооксидов из-за слишком быстрого восстановления. Мониторинг атмосферы в печи (содержание $O_2 < 10$ ppm), отходящие газы H_2O рекупируются конденсатором (температура охлаждающей воды 5-10°C), содержание воды снижается до $< 0,1$ г/м³, непрореагировавшие H_2 обрабатываются горелкой (температура розжига 600°C) и выгружаются. Продукт представлял собой серый вольфрамовый порошок с размером частиц 2-5 мкм ($D_{50} \approx 3$ мкм), коэффициентом конверсии $> 99\%$ и содержанием остаточного кислорода $< 0,01\%$ (определяется анализатором кислорода и азота). Если расход H_2 недостаточен ($< 0,5$ л/мин), WO_2 может остаться (пик XRD $2\theta = 37,8^\circ$) и чистота упадет до 98%.

Шаг 2: Подготовка к окислению Окисление

вольфрамового порошка проводится в камерной печи или вращающейся печи. 40 кг вольфрамового порошка помещают в глиноземный тигель (емкость 50 л), сухой воздух (влажность $< 10\%$, расход 0,5-1 л/мин) или чистый O_2 (99,99%, расход 0,3-0,8 л/мин), температуру до 600-700°C и изолируют на 2-4 часа. Реакция окисления: $W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$ контроль температуры имеет решающее значение: скорость окисления при 600°C составляет около 0,05 г/мин·см², в результате чего возникает моноклинная фаза WO_3 (пик XRD $2\theta = 23,6^\circ$); При 650°C скорость увеличивалась до 0,08 г/мин·см², а кристалличность увеличивалась. При температуре 700°C зерна вырастают до 5-8 мкм. Если температура ниже 550°C, окисление происходит неполно, а остаточное содержание вольфрама увеличивается до 0,5%-1%; При температуре выше 750°C потери при сублимации WO_3 составляют от 3% до 5%. Парциальное давление O_2 в атмосфере должно поддерживаться на уровне 0,2-1 атм, чтобы избежать образования $WO_{2.9}$ (синий, кислородная вакансия 10^{18} см⁻³). Продукт желтого цвета WO_3 с чистотой 99,99%, размером частиц 3-6 мкм ($D_{50} \approx 4$ мкм) и удельной площадью поверхности 5-10 м²/г.

Промышленное производство оксида желтого вольфрама (WO_3) - параметры процесса и контроль качества метода восстановления водорода Ключевыми параметрами метода восстановления водорода являются чистота H_2 , скорость потока и температура

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

восстановления. Если H_2 содержит $O_2 > 5 \text{ ppm}$, поверхность вольфрамового порошка легко окисляется, а чистота WO_3 снижается до 99,9%. Скорость восстановления лучше всего проявляется при расходе 1,5 л/мин, слишком высокая ($>3 \text{ л/мин}$) приводит к потере газа, а слишком низкая ($<1 \text{ л/мин}$) продлевает время реакции (6-8 часов). Поток O_2 во время фазы окисления влияет на кристаллическую фазу, при этом 0,5 л/мин образует моноклинную фазу и небольшое количество тетрагональных фаз образуется при 1 л/мин (пик XRD $2\theta = 32,5^\circ$). Для контроля качества использовался ICP-AES для обнаружения примесей ($Fe < 0,001\%$, $Na < 0,0005\%$) и SEM для анализа распределения частиц по размерам. Примеры из практики: Завод производит 100 тонн высокочистого WO_3 в год, потребляет 15 м³/тонну H_2 , потребляет 10 м³/тонну O_2 и потребляет 10-12 кВтч/кг.

Преимущества и недостатки промышленного производства оксида желтого вольфрама (WO_3) – метод восстановления водорода,

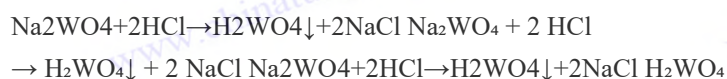
преимуществами которого являются высокая чистота ($>99,99\%$), пригодность для высокотехнологичных применений; Недостатками являются сложный процесс (двухступенчатая реакция), высокое энергопотребление (на 50-70% выше, чем при методе обжига) и строгие требования к оборудованию (взрывозащищенная конструкция, инвестиции около 200-3 млн юаней / годовой объем производства 100 тонн). Для очистки выхлопных газов требуется установка системы рекуперации H_2 (коэффициент рекуперации 80%-90%) для снижения затрат. В этом разделе демонстрируется уникальная ценность восстановления водорода при производстве высокочистого WO_3 путем подробного описания технологического процесса.

Промышленное производство оксида желтого вольфрама (WO_3) - мокрый химический метод (осаждение и термическая обработка).

Мокрый химический метод представляет собой приготовление WO_3 путем химической реакции раствора и последующей термической обработки, который характеризуется простотой оборудования и гибким процессом, и подходит для мелкого и среднего производства (50-500 тонн в год). Процесс разделен на две стадии: осаждение и термическая обработка, использующая в качестве сырья Na_2WO_4 или вольфрамовую кислоту, подкисление с получением осадка H_2WO_4 , а затем термическое разложение до WO_3 .

Шаг 1: Процесс осаждения H_2WO_4

осуществляется в эмалированном реакторе (объем 500-1000 л, кислотостойкая футеровка). Взять 200 л раствора Na_2WO_4 (концентрация 250-300 г/л, содержащего WO_3 около 200 г/л, pH 8-9), нагреть до 40-50°C, перемешать со скоростью 300-500 об/мин, медленно добавить соляную кислоту (HCl, концентрация 1-2 моль/л, около 100-120 л), ускорить падение 1-2 л/мин, время реакции 2-3 часа, pH постепенно снижается до 1-2. Формула реакции следующая:



Выпадает в осадок желтого цвета с размером частиц 10-20 мкм (исходный). Ускорение капель

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

необходимо контролировать, чтобы избежать неравномерного выпадения осадков, вызванных чрезмерной местной кислотностью. Если концентрацию HCl увеличить до 3 моль/л, норма осаждения увеличивается на 20% (0,1 г/мин·см²), но размер частиц уменьшается до 5-10 мкм. Температура влияет на урожай осадков, который составляет 90% при 40°C, повышается до 95% при 50°C, а при 60°C увеличивает растворимость и снижается до 85%. После завершения осаждения его отделяли пластинчатым и рамным фильтр-прессом (площадь фильтрации 10 м², давление 0,5 МПа), а осадок промывали 500-800 л деионизированной водой 3-5 раз до тех пор, пока содержание Cl⁻ не составило <0,01% (тест на нитрат серебра) и Na⁺ <0,02% (ICP-AES). Температура промывочной воды контролируется на уровне 20-30°C, чтобы избежать растворения H₂WO₄. Фильтрационный осадок сушили при 100°C в течение 12-16 часов в печи, при этом влажность снижали до <0,5%, в результате чего получался порошок H₂WO₄ с чистотой 98%-99% и около 0,1% примесей Si и P.

Шаг 2: Термическая обработка для получения WO₃·H₂O Термическая обработка в камерной печи или туннельной печи для получения WO₃. 50 кг H₂WO₄ помещали в лоток из оксида алюминия (1 м в длину, 0,5 м в ширину, 0,1 м в глубину), в печь подавали сухой воздух (влажность <10%, расход 50-100 м³/ч), температуру повышали до 400-600°C, а температуру поддерживали в тепле в течение 2-4 часов. Реакция следующая: H₂WO₄ → WO₃ + H₂O↑. Стадии термической обработки: (1) 200-300°C, потеря структурированной воды, потеря массы 7%-8%, образование WO₃·H₂O; (2) при 400-500°C вода полностью удаляется с образованием аморфного WO₃; (3) При 550-600°C кристаллизация до моноклинной фазы WO₃ (пик XRD 2θ = 23,1°, 24,4°). Анализ ТГ показал потерю массы на 8,5% при 400°C и стабильную при 600°C. Контроль размера частиц и фазы при температуре: 5-8 мкм WO₃ при 400°C с шестиугольным соотношением фаз 20%-30%; 8-12 мкм WO₃ получали при 500°C с моноклинной фазой >80%; 10-15 мкм WO₃ генерировали при 600°C с моноклинной фазой >95%. Скорость потока воздуха влияет на степень окисления, при этом коэффициент преобразования составляет 95% при 50 м³/ч и 99% при 100 м³/ч. Если температура слишком высока (>650°C), потери сублимации WO₃ в размере 2-5% теряются, и выхлопные газы необходимо рекуперировать с помощью циклона (КПД 90%).

Промышленное производство оксида желтого вольфрама (WO₃) - Параметры мокрого химического процесса и контроль качества

включают концентрацию кислоты, температуру осаждения и условия термической обработки. HCl 1 моль/л дает более крупный H₂WO₄ (15-20 мкм), а 2 моль/л дает частицы меньшего размера (5-10 мкм). Выход был самым высоким при pH 1,5 (96%), а примеси (Cl⁻) увеличивались при pH <1. Оптимальный баланс – 550°C и 3 часа термической обработки, с чистотой 99,5% и размером частиц 10-12 мкм. Контроль качества проводили путем титрования по содержанию WO₃ (погрешность <0,1%), топографии с помощью SEM и примесей, обнаруженных с помощью ICP-AES (Na⁺ <0,01%, Cl⁻ <0,005%). Данные из практики: Годовой объем производства 200 тонн WO₃ при потреблении HCl составляет 0,8 м³/т, расходе воды – 5 м³/т, а расходе энергии – 3-4 кВтч/кг.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Преимущества и недостатки промышленного производства оксида желтого вольфрама (WO₃) - влажный химический анализ

Преимущества заключаются в простом оборудовании (инвестиции 50-1 миллион юаней / годовой объем производства 100 тонн), гибком процессе, подходящем для небольших партий по индивидуальному заказу (например, пигмент марки WO₃); Недостатками являются большое количество отходов (1-2 м³/т WO₃, содержащих NaCl 50-100 г/л), необходимость нейтрализующей обработки (Ca(OH)₂ до pH 7, стоимость 50-80 юаней/м³), отходящие газы H₂O и следовые HCl нуждаются в обработке абсорбционной башней (высота упаковки 5 м). В этом разделе демонстрируется его применимость для мелко- и среднесерийного производства, подробно описывается процесс мокрой химии.

4.3 Лабораторный синтез оксида желтого вольфрама (WO₃).

Лабораторный синтез оксида желтого вольфрама (WO₃) - гидротермальный метод

Гидротермальный метод используется для синтеза нано-WO₃ в реакторе высокого давления, обычно с использованием Na₂WO₄ в качестве сырья. Процесс эксперимента заключается в следующем: 10 г Na₂WO₄ растворяют в 50 мл деионизированной воды, добавляют HCl (6 моль/л, 10-15 мл) для доведения pH до 1-2, добавляют восстановитель (например, 5 мл этанола или 1 г щавелевой кислоты) и после перемешивания в течение 30 минут переносят в реактор объемом 100 мл политетрафторэтилена, запечатывается и помещается в печь, вступает в реакцию при 180-200°C в течение 12-24 часов и давлении 10-20 атм. Продукт центрифугируется (8000 об/мин, 10 минут), промывается (вода и этанол по 3 раза) и сушится (80°C, 6 часов) до получения WO₃. Реакция упрощается следующим образом: Na₂WO₄ + 2 HCl + восстановитель → WO₃↓ + 2 NaCl + H₂O

Продукт представляет собой гексагональный или моноклинный WO₃, с размером частиц 20-50 нм, удельной площадью поверхности 30-50 м²/г и сферической или палочковидной морфологией (длина 50-100 нм). Гексагональная фаза (пик XRD 2θ = 13,9°) генерируется при 180°C, а моноклинная фаза преобразуется при 200°C, с выходом 90%-95%. Гидротермальный метод подходит для фотокаталитических WO₃ (например, скорость производства водорода 0,9 ммоль/ч ж).

Лабораторный метод синтеза оксида желтого вольфрама (WO₃) - сольвотермический метод

Сольвотермический метод использует органические растворители для манипулирования морфологией WO₃, используя WCl₆ или Na₂WO₄ в качестве сырья.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Методика эксперимента заключалась в следующем: 5 г WCl_6 растворяли в 50 мл этиленгликоля, перемешивали в течение 1 часа, добавляли 10 мл этанола, переносили в реактор объемом 100 мл и реагировали при $200^{\circ}C$ в течение 6-12 часов. Продукт центрифугировали, промывали (3 раза добавляли этанол) и сушили ($80^{\circ}C$, 8 часов) до получения WO_3 с размером частиц 30-100 нм, чистотой 99% и морфологией, варьирующейся от стержней (80-150 нм в длину, 20-30 нм в ширину), хлопьев (толщиной 10-20 нм) или цветочных (диаметр 200-300 нм). Соотношение растворителей (например, этиленгликоль:этанол = 4:1) контролирует топографию с выходом 85%-90%. Сольвотермический метод дороже (около 50-100 юаней/кг WO_3), но он хорошо регулируется по рельефу и подходит для датчика WO_3 .

Лабораторный синтез оксида желтого вольфрама (WO_3) - микроволновый синтез

В микроволновом синтезе используется быстрый микроволновый нагрев с использованием АМТ или Na_2WO_4 в качестве сырья. Процесс эксперимента был следующим: 10 г АМТ растворяли в 50 мл воды, добавляли HCl (3 моль/л, 10 мл) для доведения pH до 2-3, помещали в микроволновую печь (800 Вт, частота 2,45 ГГц), и реакцию проводили в течение 10-20 минут при температуре $150-180^{\circ}C$. Продукт центрифугировали, промывали и сушили для получения WO_3 с размером частиц 20-40 нм, моноклинным соотношением фаз $>95\%$ (пик XRD $2\theta = 23,6^{\circ}$) и выходом $>94\%$. Микроволновый метод имеет низкое энергопотребление (около 0,5-1 кВтч/кг) и время реакции всего 1/10 от времени гидротермального метода, что делает его пригодным для небольших партий высокочистого WO_3 (например, аккумуляторные электроды, емкость 700 мАч/г). В этом разделе демонстрируется совершенствование и эффективность синтеза WO_3 с помощью трех лабораторных методов.

4.4 Оптимизация технологических параметров технологии лабораторного синтеза оксида желтого вольфрама (WO_3).

Влияние температуры, атмосферы, времени

Температура имеет решающее значение для производства WO_3 . При методе обжарки при $500^{\circ}C$ генерируется гексагональная фаза (пик XRD $2\theta = 28,2^{\circ}$), моноклинная фаза преобразуется в моноклинную фазу при $550^{\circ}C$, соотношение моноклинных фаз составляет $>98\%$ при $650^{\circ}C$, а при $700^{\circ}C$ зерна вырастают до 10-15 мкм. При гидротермальном методе гексагональная фаза формируется при $180^{\circ}C$, доля моноклинной фазы при $200^{\circ}C$ увеличивается до 80%, а при $220^{\circ}C$ фаза полностью моноклинна. Атмосфера влияет на кристаллическую фазу и чистоту, причем желтый WO_3 образуется при обжиге на воздухе, а синий WO_2 может образовываться атмосферой H_2 (0,5 л/мин).⁹ (кислородная вакансия 10^{18} см^{-3}),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

гексагональная фаза в N_2 более стабильна. Контролируемая по времени скорость преобразования 95% за 2 часа обжарки, 99% за 4 часа, размер частиц 20 нм за 12 часов гидротерма и 50 нм за 24 часа.

Лабораторный синтез оксида желтого вольфрама (WO_3) - контроль чистоты и размера частиц

Чистота достигается за счет очистки сырья и оптимизации процессов. АМТ обрабатывали ионообменной смолой (катионная смола D001) с уменьшением Na^+ до 0,01% и Fe^{3+} до 0,005%. Во время обжарки вводится влажный воздух (влажность 50%) для уменьшения сублимации, а чистота повышается до 99,95%. Контроль размера частиц зависит от температуры и скорости перемешивания, при этом гидротермальный метод дает 20-30 нм WO_3 при 180°C и перемешивании при 500 об/мин, и 50-70 нм при стоянии. Метод обжарки дает 5-8 μm WO_3 при 600°C и расходе воздуха 150 м³/ч. В этом разделе представлена научная основа для контроля качества WO_3 с помощью параметрического анализа.

4.5 Зеленое производство и переработка отходов для производства и синтеза оксида желтого вольфрама (WO_3).

Технология извлечения аммиачного азота для производства оксида желтого вольфрама (WO_3).

NH_3 (концентрация выхлопных газов 5-15 г/л), выделяющиеся при разложении АМТ, восстанавливаются в башне для испарения аммиака (диаметр 1 м, высота 10 м, уплотнение керамическими кольцами Rasi). Технологические режимы: давление пара 0,2-0,3 МПа, температура 90-100°C, коэффициент восстановления >93%, отработанный жидкий аммиачный азот от 10 г/л до 0,5 г/л, ниже нормы выбросов (GB 8978-1996, < 15 мг/л). Восстановленный NH_3 (концентрация 20%-25%) перерабатывается для приготовления АМТ, что позволяет экономить 50-70 кг аммиака на тонну WO_3 .

Анализ энергопотребления и выбросов при производстве и синтезе оксида желтого вольфрама (WO_3).

Расход энергии составляет 5-7 кВт ч/кг WO_3 (электрическая печь, 200 кВт) для метода обжига, 2-3 кВт ч/кг (автоклав, 50 кВт) для гидротермального метода и наименьший (0,5-1 кВт ч/кг) для микроволнового метода. Выбросы CO_2 в основном происходят при сжигании топлива, около 2-2,5 кг CO_2 /кг WO_3 (угольное отопление) при обжиге, 1-1,5 кг при гидротермальном способе и 0,8-1 кг при микроволновом методе. Пыль WO_3 (0,1-0,5 г/м³) в выхлопных газах обрабатывается циклонным пылеуловителем и рукавным фильтром, а концентрация выбросов снижается до <30 мг/м³. Экологически чистые процессы, такие как солнечное отопление, могут снизить потребление энергии до 3 кВтч/кг и CO_2 до 30 процентов. В этом разделе

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

показан устойчивый путь к производству WO_3 через анализ экологических технологий.

Ссылки

- Ласснер, Э., и Шуберт, В.-Д. (1999). *Вольфрам: свойства, химия, технология*. Прыгун.
- ЧЖАН Цюнь. (2010). *Химия и технология вольфрама*. Пресс для металлургической промышленности.
- ЛЮ Ян. (2020). Поведение термического разложения и анализ продукта метавольфрамата аммония. *Журнал неорганической химии*.
- Ли Мин. (2021). Применение метавольфрамата аммония при получении наночастиц WO_3 . Материалы отчетов.
- Zheng, H., et al. (2011). Наноструктурированный оксид вольфрама – свойства и применение. *Обзоры химического общества*.
- Ванг, Д. и др. (2015). Наноструктуры триоксида вольфрама для хранения энергии. *Журнал химии материалов А*.
- ЧЖАН ЛИХУА. (2020). Оптимизация процесса микроволнового синтеза метавольфрамата аммония. *Прогресс химической промышленности*.
- Ли Хунгуй. (2005). *Металлургия вольфрама*. Издательство Центрального Южного университета.
- Чен, Х., и др. (2018). Гидротермальный синтез наночастиц WO_3 . *Журнал исследований наночастиц*.
- Sigma-Aldrich WO_3 Спецификация продукта (2023).
- Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ИПА). (2023). *Перспективы мировой индустрии вольфрама до 2030 года*.
- ВАН Юй. (2022). WO_3 Исследования в области технологий зеленого производства. *Китайский журнал экологической инженерии*.
- Чжан Вэй. (2018). Оптимизация процесса приготовления WO_3 путем обжаривания. *Цветные металлы*.
- Лю, Ю., и др. (2021). Промышленное производство WO_3 методом прокаливания. *Журнал технологии обработки материалов*.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com



Глава 5: М е т о д ы а н а л и з а и о п р е д е л е н и я х а р а к т е р и с т и к оксида желтого вольфрама (WO₃).

5.1 А н а л и з х и м и ч е с к о г о с о с т а в а оксида желтого вольфрама (WO₃).

Титрование (определение содержания WO₃)

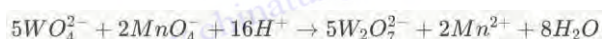
Титрование — это традиционный метод химического анализа для определения содержания WO₃, который широко используется в промышленном контроле качества и лабораторных исследованиях благодаря простоте в эксплуатации, низкой стоимости и надежным результатам. Метод основан на принципе кислотно-основной реакции или окислительно-восстановительного титрования, при котором WO₃ преобразуется в титруемую вольфраматическую форму, а содержание рассчитывается путем титрования стандартного раствора. Процедура эксперимента следующая: сначала берут 0,5-1 г образца WO₃ (с точностью до 0,0001 г), помещают его в тигель из ПТФЭ объемом 50 мл, добавляют 10-15 мл концентрированного раствора NaOH (40% по массовой доле, плотность 1,43 г/мл), нагревают до 80-100°C на электрической конфорке, перемешивают (200-300 об/мин) в течение 30-60 минут, пока образец полностью не растворится, и образуется растворимый вольфрамат натрия (Na₂WO₄). Реакция следующая:



После того, как раствор охлаждали до комнатной температуры, его нейтрализовали до pH 7 с помощью HCl (1 моль/л, около 20-30 мл) с получением следового количества осадка H₂WO₄, с последующим добавлением избыточного раствора ZnSO₄ (0,1 моль/л, 20-25 мл) и перемешиванием в течение 10-15 минут для осаждения вольфрамата в форме ZnWO₄.



Пеллеты фильтруются через фильтровальную бумагу со средней скоростью и 3-5 раз промываются деионизированной водой (50-100 мл, pH 6-7) для удаления ионов Na⁺ и SO₄²⁻. Жмых перекладывали в колбу Эрленмейера, растворяли в стандартном H₂SO₄ (0,1 моль/л, 20 мл), высвобождали WO₄²⁻, добавляли 2-3 капли метилового оранжевого индикатора (0,1%) и титровали стандартным раствором KMnO₄ (0,02 моль/л) до получения раствором стабильного розового цвета (MnO₄⁻ самообозначенный, выдерживаемый в течение 30 секунд). Реакция титрования была следующей:



Массовый процент WO₃ рассчитывается на основе объема потребления KMnO₄ (V, мл) и концентрации (C, моль/л) следующим образом:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$$WO_3\% = \frac{2 \times C_{KMnO_4} \times V \times M_{WO_3}}{5 \times m_{\text{样品}}} \times 100$$

где $M_{\{WO_3\}} = 231,84$ г/моль, а $m_{\{\text{образец}\}}$ - масса образца (г). Погрешность анализа обычно составляет <0,1%, а повторяемость хорошая (RSD <0,5%), что делает его пригодным для образцов WO_3 с чистотой 95%-99,9%.

К преимуществам титрования можно отнести простое оснащение (только бюретки, колбы Эрленмейера, конфорки и т.д., общая стоимость составляет около 1000-2000 юаней), а также эксплуатация не требует высокой технической подготовки, что подходит для быстрого обнаружения на промышленных площадках. Например, завод обрабатывает 50-100 образцов WO_3 в день, а титрование может быть проанализировано за 1-2 часа. Тем не менее, метод чувствителен к примесям, таким как Mo, V и т. д., которые могут препятствовать осаждению $ZnWO_4$ и требуют предварительного разделения путем ионного обмена или экстракции. Кроме того, растворение образца требует сильной щелочи и высокотемпературной обработки, для чего требуются материалы с высоким содержанием тигля (такие как ПТФЭ или платина), что увеличивает стоимость. Если образец содержит влагу или органические вещества, предварительно обжарьте (200-300°C, 1 час), чтобы устранить помехи.

Э м и с с и о н н а я с п е к т р о с к о п и я с и н д у к т и в н о с в я з а н н о й п л а з м о й (ICP-AES) для анализа ж е л т о г о о к с и д а в о л ь ф р а м а (WO_3)

Опτικο-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) — это высокочувствительный метод многоэлементного анализа, широко используемый для определения следовых примесей (например, Fe, Na, Mo, Si) и содержания основного элемента вольфрама в WO_3 . Принцип заключается в том, что образец распыляется и впрыскивается в высокотемпературную плазму (6000-10000 К), которая возбуждает характеристический спектр излучения атомов или ионов и определяет длину волны и интенсивность с помощью спектрометра. Процедура была следующей: 0,1-0,2 г образца WO_3 (с точностью до 0,0001 г) помещали в микроволновую банку для сбраживания и добавляли 5 мл HF (40% коррозированных примесей SiO_2), 5 мл HNO_3 (65%, окислитель) и 2 мл HCl (37%, стабилизированные ионы вольфрама), запечатывали и нагревали в микроволновом реакторе (мощность 800 Вт, 200°C, 30-40 мин) до полного растворения образца в прозрачном растворе. После охлаждения объем уменьшали до 100 мл с помощью деионизированной воды и фильтровали (мембрана 0,45 мкм) для удаления остатков. Образцы впрыскивались в прибор ICP-AES перистальтическим насосом (расход 1 мл/мин) (типовые параметры: мощность ВЧ 1,2-1,5 кВт, расход аргона 15 л/мин, вспомогательный газ 1 л/мин, распыляемый газ 0,8 л/мин). Характерные

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

эмиссионные линии вольфрама составляли 207,911 нм и 224,875 нм, а такие примеси, как Fe (259,940 нм), Na (589,592 нм) и Mo (202,030 нм) были измерены одновременно.

ICP-AES имеет очень низкий предел обнаружения (0,1 мкг/л для вольфрама и 0,01-0,05 мкг/л для примесей) и широкий линейный диапазон (0,001%-10%) для обнаружения WO_3 > 20 элементов в концентрациях от 1 ppm (0,0001%) до 99,99%. Например, WO_3 , полученный обжаркой, имеет содержание Fe около 5-10 ppm, Na < 2 ppm, а Si до 20-50 ppm в гидротермальных образцах. Метод отличается высокой точностью (РСД <1%, 5 повторений) и коротким временем анализа (5-10 минут для одного образца). Коэффициент корреляции $R^2 > 0,999$ калибровали по стандартной кривой (0,1-1000 мг/л раствора, приготовленного по стандарту WO_3). Результаты показывают, что чистота промышленного WO_3 обычно составляет 99,9%-99,99%, а лабораторного нано WO_3 может достигать 99,995%.

Преимуществами ICP-AES являются одновременный многоэлементный анализ, высокая чувствительность и высокая пропускная способность (20-30 образцов в час), что делает его пригодным для контроля качества и научных исследований. Тем не менее, стоимость прибора высока (около 50-1 млн. юаней), для работы требуется газообразный аргон высокой чистоты (суточный расход 20-30 л, около 50-100 юаней), для разложения образца требуется сильная кислота и закрытое оборудование (например, микроволновый прибор для разложения, около 20-300 000 юаней), а требования к операторам высоки (требуется 1-3 месяца обучения). Кроме того, использование ВЧ требует специальной защиты (например, вытяжного шкафа, кислотостойких перчаток), а стоимость утилизации отработанной жидкости составляет около 50-100 юаней/партия. В этом разделе демонстрируется сочетание традиционных и современных методов анализа химического состава WO_3 с помощью подробного описания титрования и ICP-AES.

5.2 Структурные характеристики желтого оксида вольфрама (WO_3).

Структурная характеристика оксида желтого вольфрама (WO_3) - рентгеновская дифракция (XRD).

Рентгеновская дифракция (XRD) — это метод выбора для анализа кристаллической структуры и фазовых состояний WO_3 , позволяющий точно определить кристаллическую фазу, параметры решетки и размер зерна. Типичными условиями были излучение Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, напряжение 40 кВ, ток 30-40 мА), размещение образца на предметном стекле или кремниевой пластине с нулевым фоном, дальность сканирования $2\theta = 10^\circ$ - 80° , размер шага $0,02^\circ$ и скорость сканирования 2-4°/мин. Характерные дифракционные пики моноклинной фазы WO_3 возникают

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

на поверхности $2\theta = 23,1^\circ$ ((002), $d = 3,85 \text{ \AA}$), $23,6^\circ$ ((020), $d = 3,77 \text{ \AA}$), $24,4^\circ$ ((200), $d = 3,65 \text{ \AA}$), относительное отношение интенсивности составляет около 1:0,9:0,8, а гексагональные пики WO_3 – $13,9^\circ$ ((100)), $22,8^\circ$ ((110)) и $28,2^\circ$ ((200)). Тетрагональная фаза находится в точке $22,8^\circ$ ((110)), $32,5^\circ$ ((200)). Расстояние между кристаллическими плоскостями рассчитывали по уравнению Брэгга ($n\lambda = 2d \sin\theta$), а фазовое состояние подтверждали сравнением со стандартной картой (JCPDS 43-1035 моноклинная фаза, 20-1324 гексагональная фаза).

Размер зерен рассчитывается по уравнению Шеррера: $D = K\lambda / \beta \cos\theta$ ($K = 0,9$, β ширина при половине максимума, в радианах), например, $2\theta = 23,6^\circ$ для пиковой $\beta = 0,15^\circ$ (около 0,0026 рад), $D \approx 50 \text{ нм}$, что согласуется с результатами ПЭМ. Метод уточнения Ритвельда дополнительно уточняет параметры решетки с $a = 7,306 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $\beta = 90,91 \pm 0,02^\circ$, объем элементарной ячейки $423,5 \text{ \AA}^3$. XRD также может обнаруживать следовые количества гетерофазы (например, WO_2). у $2\theta = 25,7^\circ$ пик) с чувствительностью 1%-2% для анализа легированных или дефектных образцов (например, смещение пика Na-WO_3 $0,1^\circ$ - $0,2^\circ$). Эксперименты требуют внимания к однородности образца (шлифовка до $<50 \text{ мкм}$) и калибровке прибора (обнуление по стандартам Si), причем каждое измерение занимает 20-40 минут.

Структурная характеристика желтого оксида вольфрама (WO_3) - инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR).

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) используется для определения характеристик химических связей, функциональных групп и поверхностных состояний WO_3 для получения молекулярной вибрационной информации. Протокол заключался в том, чтобы смешать образец 1-2 мг WO_3 со 100-200 мг KBr (спектрально чистым), равномерно измельчить его, вдавить в прозрачный лист диаметром 13 мм и толщиной 0,5-1 мм в таблеточном прессе (10 МПа, 2-3 минуты), и поместить в ИК-Фурье-спектрометр с диапазоном измерения $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$, разрешение 4 см^{-1} , и количество 32-64 сканирования. Характерные пики поглощения моноклинной фазы WO_3 составляют: $700\text{-}950 \text{ см}^{-1}$ (W-O-W мостовая кислородная растягивающая вибрация, сильная и широкая), $600\text{-}650 \text{ см}^{-1}$ (W-O изгибающая вибрация, слабая), $800\text{-}850 \text{ см}^{-1}$ (W=O кислородное растяжение, резкая). Если образец содержит гидраты (например, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $3400\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ (O-H сгибание) и $1600\text{-}1630 \text{ см}^{-1}$ (H-O-H кривая).

ИК-Фурье спектрометрия может обнаруживать легирование или дефектные эффекты, такие как W-N колебания связи в N-легированном WO_3 на $950\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ и новые пики в образцах, не содержащих кислорода (WO_{3-x}) на $900\text{-}950 \text{ см}^{-1}$. Пиковая

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

интенсивность связана с кристалличностью, а наноWO₃ (<50 нм) расширяется из-за поверхностных эффектов (FWHM увеличивается до 20-30 см⁻¹). Преимущества метода – быстрота (5-10 минут на одно измерение), неразрушающая, а также невысокая стоимость оборудования (около 10-200 000 юаней); Недостатком является то, что количественные возможности ограничены и нуждаются в подтверждении в сочетании с другими методами, такими как Раман. Образцы должны быть подготовлены сухими (во избежание поглощения влаги KBr), а влажность окружающей среды должна контролироваться на уровне <50%.

Структурная характеристика оксида желтого вольфрама (WO₃) - Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия позволяет получить подробную информацию о структуре и дефектах за счет детектирования молекулярных колебаний и кристаллической симметрии WO₃. Эксперименты проводились с использованием лазерного рамановского спектрометра с типичными условиями лазера 532 нм (мощность 1-5 мВт во избежание ожогов образца) и спектральным диапазоном 100-1000 см⁻¹ с разрешением 1-2 см⁻¹ и временем интегрирования 10-30 секунд, образец помещают на предметное стекло и фокусируют. Характерными пиками моноклинной фазы WO₃ являются 717 см⁻¹ (W-O-W симметричное растяжение), 807 см⁻¹ (W-O-W асимметричное растяжение) и 270 см⁻¹ (W-O изгиб). Гексагональная фаза составляет 680 см⁻¹ и 810 см⁻¹, а тетрагональная фаза — 690 см⁻¹ и 830 см⁻¹. Положение и интенсивность пика отражают чистоту кристаллической фазы, например, моноклинная фаза WO₃ имеет отношение пиковой прочности примерно 1:1,2 в области 700-800 см⁻¹.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света чувствительна к размеру зерен, при этом пики нано-WO₃ (<30 нм) уширяются (FWHM увеличивается до 20-30 см⁻¹) и интенсивность уменьшается на 20-30% за счет усиленного поверхностного рассеяния фоонов. Новый пик возник при 950-970 см⁻¹ в кислородной вакансии (WO_{3-x}), причем интенсивность положительно коррелировала с концентрацией дефекта (10¹⁷-10¹⁹ см⁻³). Легированные образцы (например, Ti-WO₃) имеют сдвиг пика на 5-10 см⁻¹ для отражения напряжения решетки. Преимуществами метода являются высокое пространственное разрешение (сфокусированное пятно <1 мкм), неразрушаемость и пригодность для анализа in situ. Недостатком является то, что флуоресцентные помехи (например, органические остатки) необходимо устранять с помощью лазеров с разной длиной волны (например, 785 нм), и каждое измерение занимает 10-20 минут. В этом разделе представлен всесторонний обзор структурных свойств WO₃ и методов его характеристики с помощью подробных описаний дифрактометра, ИК-Фурье и Рамана.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.3 Морфология и микроскопический анализ оксида желтого вольфрама (WO_3).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является основным инструментом для наблюдения за топографией поверхности, размером и распределением частиц WO_3 , обеспечивая интуитивно понятные двумерные изображения. Порядок действий эксперимента следующий: взять небольшое количество порошка WO_3 (около 10-20 мг), диспергировать его в этаноле (ультразвуковой 5-10 минут, мощность 100 Вт), опустить на проводящую кремниевую пластину или алюминиевую фольгу, высушить и распылить золото (20 мА, время 60-90 секунд, толщина 10-15 нм) для усиления проводимости. Параметры РЭМ: разгонное напряжение 5-15 кВ, рабочее расстояние 5-10 мм, увеличение 1000-50000x. WO_3 микронного масштаба (например, полученный обжигом) представляет собой многогранник неправильной формы с размером частиц 4-15 мкм и гладкой поверхностью. Наноразмерные WO_3 (например, гидротермически подготовленные) бывают сферическими (20-50 нм), стержневыми (50-100 нм в длину, 10-20 нм в ширину) или листовыми (5-10 нм толщиной) с высокой шероховатостью поверхности.

СЭМ оснащен энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) для анализа элементного распределения, с типичными результатами атомного отношения $W:O \approx 1:3$ и содержанием примесей (например, Na, Si) $<0,1\%$. EDS имеет разрешение примерно 1 мкм и предел обнаружения $0,1\%-0,5\%$. Например, EDS обжаренного WO_3 показал $Na < 0,05\%$, а гидротермальный образец содержал $0,1\%-0,2\%$ Si. Преимуществами СЭМ являются простота в эксплуатации (20-30 минут пробоподготовки), интуитивно понятное изображение, а стоимость оборудования составляет около 30-500 000 юаней; Недостатком является то, что разрешающая способность ограничена (около 1-5 нм), невозможно наблюдать внутреннюю структуру, и ПЭМ нужно комбинировать.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет получить микроструктуру и кристаллическую информацию с высоким разрешением в WO_3 для наноразмерного анализа образцов. Порядок действий эксперимента следующий: взять 5-10 мг WO_3 , диспергировать в этаноле (ультразвуком в течение 10-15 минут), капнуть на углеродную пленку медную сетку (200-300 меш), и высушить естественным путем. Параметры ПЭМ: напряжение ускорения 200 кВ, увеличение 50 000-500 000 раз, разрешение 0,1-0,2 нм. На изображениях ПЭМ показана морфология $nanoWO_3$, например, сферическая (20-30 нм) или палочковидная (длина 50-100 нм) для гидротермальных образцов с четкими

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

границами зерен. ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) выявил межпространственное расстояние, с моноклинной фазой (002) плоскостью $d = 3,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$, (200) плоскостью $d = 3,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$, что согласуется с рентгенографией.

HRTEM также может наблюдать дефекты, такие как кислородные вакансии, которые проявляются в виде искажения решетки и легированных атомов, таких как Ti^{4+}), вызывающих изменение локального контраста. Селективная дифракция электронов (SAED) генерирует дифракционные пятна, а моноклинная фаза WO_3 показывает кольца (002), (020), (200) для подтверждения ориентации кристалла. Преимущество ПЭМ заключается в том, что он имеет высокое разрешение и может непосредственно наблюдать структуры атомного уровня; Недостатки в том, что подготовка образцов сложная (требуется ультратонкая дисперсия, которая занимает 1-2 часа), инструмент дорогой (около 1 млн до 2 млн юаней), а требования к эксплуатации высокие. В этом разделе представлены методы характеристики и применения топографии и микроструктуры WO с помощью подробных описаний СЭМ и ПЭМ.

5.4 Определение структурных характеристик и испытания физических свойств оксида желтого вольфрама (WO_3).

Структурные характеристики желтого оксида вольфрама (WO_3) - определение удельной площади поверхности BET

Определение удельной площади поверхности BET (Brunauer-Emmett-Teller) является ключевой технологией для анализа физических свойств поверхности WO_3 , а удельная площадь поверхности и структура пор определяются с помощью экспериментов по адсорбции-десорбции азота, что обеспечивает основу для его функциональных приложений (таких как катализ и накопление энергии). Ниже приведен глубокий анализ основных принципов и методов измерения для определения удельной площади поверхности, взаимосвязи между удельной площадью поверхности WO и технологией обработки и размером частиц, а также значения и взаимосвязи с применением.

Основные принципы и экспериментальные методы Метод BET основан на теории многослойной адсорбции и использует адсорбционно-десорбционное поведение N_2 при 77 K (температуре жидкого азота) для определения площади поверхности образца. Протокол заключается в том, чтобы взять образец 0,1–0,5 г WO_3 и поместить его в пробирку анализатора определенной площади поверхности (типичная модель, такая как Micromeritics ASAP 2020) и предварительно обработать его в вакууме (10^{-3} Па) при температуре 200–300°C в течение 2–4 часов для удаления влаги и летучих примесей. Охлажденный до 77 K, вводили N_2 высокой чистоты (99,999%), давление постепенно увеличивали (0–1 атм), а адсорбционную

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

способность (см³/г) регистрировали как функцию относительного давления (P/P₀). Процесс десорбции протекает в обратном направлении, образуя изотерму адсорбции-десорбции. Согласно уравнению BET:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

где V – адсорбционная емкость, V_m – адсорбционная емкость монослоя, C – константа, а V_m вычисляется методом линейной регрессии (P/P₀ = 0,05-0,35). Удельная площадь поверхности (S) составляет:

$$S = V_m \cdot N_A \cdot A_{N_2} / m$$

где N_A – постоянная Авогадро (6,022 × 10²³ моль), A_{N₂} – площадь молекулярного поперечного сечения N₂ (0,162 нм²), а m – масса образца (г). Распределение пор рассчитывали по кривой десорбции методом BJH (Barrett-Joyner-Halenda) с погрешностью <5%.

WO₃ микронного масштаба (полученный путем обжига, размер частиц 4-15 мкм) имеет удельную площадь поверхности 5-15 м²/г, размер пор 10-20 нм и имеет преимущественно мезопористую структуру; Наноразмерные WO₃ (например, гидротермально приготовленные, размер частиц 20-50 нм) составляют 30-50 м²/г, размер пор 5-10 нм, микропористые (<2 нм) и мезопоры. Эксперимент длился 4-6 часов и был воспроизводим (RSD <3%).

Что такое удельная площадь поверхности?

Удельная площадь поверхности относится к общей площади поверхности (м²/г) на единицу массы твердых материалов, включая наружную поверхность и внутреннюю поверхность пор, и является важным параметром для характеристики поверхностных свойств пористых материалов или гранулированных материалов. Для WO₃ удельная площадь поверхности отражает размер частиц, пористость и количество поверхностно-активных центров. Теоретически удельная площадь поверхности твердой частицы обратно пропорциональна размеру частицы, и чем меньше размер частицы, тем больше площадь поверхности на единицу массы. Например, удельная площадь поверхности идеальной сферической частицы $S = 6 / (\rho \cdot D)$, где ρ – плотность (WO₃ ≈ 7,16 г/см³), а D – размер частиц (мкм). При D = 10 мкм, S ≈ 0,08 м²/г; При D = 0,02 мкм (20 нм) S ≈ 41,9 м²/г, что свидетельствует о значительном увеличении площади поверхности за счет наноизации. Однако на удельную площадь поверхности фактического WO₃ влияют морфология (сферическая, палочковидная, листовидная), пористая структура и степень агломерации, которые необходимо измерить с помощью BET.

Удельная площадь поверхности оксида вольфрама тесно связана с процессом получения, а размер, морфология и структура пор частиц, образующихся в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

результате различных процессов, существенно различаются

Способ обжаривания

АМТ разлагают на воздухе при температуре 500-700°C с образованием микронного размера WO_3 (4-15 мкм) с низкой удельной поверхностью (5-15 м²/г). Высокие температуры приводят к спеканию частиц, схлопыванию пор и уменьшению активных участков на поверхности. Например, WO_3 , обжаренный при 600°C в течение 4 часов, имеет удельную площадь поверхности 8-10 м²/г и объем пор 0,02-0,03 см³/г.

Гидротермальный метод

Реакция при 180-200°C, 10-20 атм дает нано WO_3 (20-50 нм) с удельной площадью поверхности до 30-50 м²/г. Низкая температура и высокое давление сохраняли открытые поры (например, структуру канала шестиугольной фазы), а удельная площадь поверхности незначительно уменьшалась с увеличением времени реакции (12-24 ч) из-за роста зерен. Например, образец при 180°C в течение 12 ч имеет удельную площадь поверхности 45-50 м²/г и размер пор 5-8 нм.

Сольвотермический метод

С использованием растворителя, такого как этиленгликоль, реакцию проводили при температуре 200°C в течение 6-12 ч с получением стержня или листа WO_3 (30-100 нм) с удельной площадью поверхности 20-40 м²/г. Тип и концентрация растворителя влияют на морфологию, при этом при высокой доле этиленгликоля образуется чешуйчатая структура, а удельная площадь поверхности невелика (около 25 м²/г).

Метод восстановления водорода

WO_3 (3-6 мкм) образуется косвенно с удельной площадью поверхности 5-10 м²/г, а процесс высокотемпературного восстановления и окисления уплотняет частицы с меньшим количеством пор.

Технологические параметры, такие как температура, атмосфера и время выдержки, также влияют на результаты, например, 700 °C в процессе обжарки на 20-30% ниже, чем удельная площадь поверхности 500 °C из-за повышенной агломерации зерна.

Зависимость между удельной площадью поверхности и размером частиц оксида

вольфрама WO_3 Удельная площадь поверхности WO_3 обратно пропорциональна размеру частиц, на который влияют морфология и агломерация частиц. Теоретически удельная площадь поверхности сферических частиц резко увеличивается по мере уменьшения размера частиц, но на практике WO_3 часто представляет собой многогранники или наностержни, а агломерация еще больше уменьшает эффективную площадь поверхности. Экспериментальные данные свидетельствуют:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO₃ в микронном масштабе (D50 = 5-10 мкм): Удельная площадь поверхности 5-10 м²/г, крупные частицы, гладкая поверхность, мало внутренних пор.

Субмикронный масштаб (D50 = 0,1-1 мкм): удельная поверхность 15-25 м²/г, переходное состояние, частичное порообразование.

Наноразмерные (D50 = 20-50 нм): удельная поверхность 30-50 м²/г, шероховатая поверхность, богатые поры. Например, гидротермальная WO₃ увеличилась с 20 нм до 50 нм (большее время реакции), а удельная площадь поверхности уменьшилась с 50 м²/г до 35 м²/г, уменьшившись примерно на 30%. Данные ТЕМ и ВЕТ были согласованы, показывая, что увеличение размера частиц сопровождалось агломерацией, уменьшающей обнаженную поверхность. Высокая удельная площадь нано-WO₃ обусловлена эффектом квантового размера и увеличением доли поверхностных атомов (около 20-30% поверхностных атомов) по сравнению с 1%-2% в микронном масштабе.

Значение и взаимосвязь между удельной площадью поверхности оксида вольфрама и его использование
Удельная площадь поверхности оксида вольфрама напрямую влияет на его характеристики в области катализа, накопления энергии, сенсорики и электрохромной

Фотокатализ

Высокая удельная площадь поверхности увеличивает активный центр и повышает фотокаталитическую эффективность. Например, скорость, с которой удельная площадь поверхности нано-WO₃ с удельной площадью 50 м²/г разлагает метиленовый синий под действием видимого света (0,03 мин⁻¹), в 3 раза выше, чем у нано-WO₃ размером 10 м²/г микрон (0,01 мин⁻¹), а скорость производства водорода увеличивается с 0,7 ммоль/ч т до 0,9-1,0 ммоль/г т за счет большей адсорбции молекул воды и фотогенерируемых электронно-дырочных пар на поверхности.

Газовое зондирование

WO₃ с большой удельной поверхностью (например, 40 м²/г) в 2-3 раза более чувствителен к NO₂ и H₂S, а время отклика сокращается до 5-10 секунд за счет повышенной адсорбции молекул газа. Например, 20 нм WO₃ имеет предел обнаружения NO₂ 10 ppb, в то время как 5 μm WO₃ составляет всего 50 ppb.

Литий-ионные аккумуляторы

Nano WO₃ (удельная площадь поверхности 30-50 м²/г) обеспечивает большее количество участков встраивания Li⁺ с начальной емкостью до 700-720 мАч/г и 88% удержанием после 1000 циклов, в то время как микронный WO₃ (10 м²/г) имеет емкость всего 400-450 мАч/г из-за длинного пути диффузии.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Электрохромный

Пленки WO_3 с большой удельной поверхностью (например, $35 \text{ м}^2/\text{г}$) имеют увеличение коэффициента пропускания от 70% до 85% и время отклика от 10 секунд до 6-8 секунд из-за увеличения скорости диффузии ионов. И наоборот, малая удельная площадь поверхности WO_3 (например, $5-10 \text{ м}^2/\text{г}$) подходит для керамических пигментов или сырья из вольфрамового порошка из-за их высокой стабильности и низких требований к поверхностной активности. Чрезмерная удельная площадь поверхности может привести к агломерации или побочным реакциям (например, к увеличению скорости рекомбинации электронов при фотокатализе), и необходимо оптимизировать равновесие процесса.

Анализы BET не только количественно определяют удельную площадь поверхности WO_3 , но и выявляют ее глубокие связи с процессом, размером частиц и использованием. Нанопроцессы (например, гидротермальные) значительно увеличивают удельную площадь поверхности и улучшают функциональные возможности, в то время как традиционные методы обжига подходят для крупных частиц и низких требований к площади поверхности. Прибор (стандарт SiO_2 , площадь поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$) калибруется для каждого измерения, чтобы обеспечить достоверность данных.

Термогравиметрический анализ (ТГ) в сравнении с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК)

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) используются для оценки термической стабильности, поведения при разложении и свойств фазового превращения WO_3 . Эксперименты проводили в термоанализаторе с типичными условиями 10-20 мг образца в глиноземном тигле, скоростью нагрева $5-10^\circ\text{C}/\text{мин}$, температурным диапазоном $25-1000^\circ\text{C}$, атмосферой воздуха или N_2 (расход $50-100 \text{ мл}/\text{мин}$). ТГ регистрирует изменение массы, а ДСК измеряет разность тепловых потоков.

Результаты ТГ показали, что чистый WO_3 был стабилен при $<500^\circ\text{C}$, улетучивался в следовых количествах при $500-900^\circ\text{C}$ (потеря $<1\%$), а сублимация проявлялась $>900^\circ\text{C}$ (потеря $5\%-10\%$, скорость $0,05-0,1 \text{ г}/\text{мин см}^2$). Гидратсодержащие образцы (например, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) теряет кристаллическую воду при $100-200^\circ\text{C}$ (потеря массы $8\%-10\%$) и полностью обезвоживается при $300-400^\circ\text{C}$ в виде WO_3 . До 600°C не наблюдалось существенных изменений в обжиге WO_3 , а гидротермальная нано- WO_3 теряла $2\%-3\%$ (поверхностная адсорбция воды) до 200°C . ДСК обнаруживает фазовые переходы, моноклинные фазы $\rightarrow$ гексагональные фазы ($350-400^\circ\text{C}$, изменение энтальпии $5-10 \text{ кДж}/\text{моль}$), гексагональные $\rightarrow$ тетрагональные фазы ($740-800^\circ\text{C}$, $15-20 \text{ кДж}/\text{моль}$), тетрагональные $\rightarrow$ кубические фазы ($>900^\circ\text{C}$, эфемерные).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Пик теплового потока связан с реконfigurацией решетки и разрывом кислородной связи.

Преимуществами метода являются визуальное отражение тепловых характеристик (1-2 часа) и высокое разрешение (изменение массы на 0,1 мкг, тепловой поток на 0,01 мВт); Недостатком является то, что объем образца небольшой (<50 мг) и фазовый переход необходимо подтверждать в сочетании с дифрактометром. TG-DSC руководит оптимизацией процесса термообработки WO₃, например, для предотвращения сублимационных потерь. В этом разделе представлен всесторонний обзор физических свойств WO₃ и способов его тестирования с помощью усовершенствования BET и TG-DSC.

5.5 Электрохимические и фотоэлектрические испытания желтого оксида вольфрама (WO₃).

Циклическая вольтамперометрия (CV)

Циклическая вольтамперометрия (CV) является распространенным методом оценки электрохимических характеристик WO₃ и широко используется в электрохромных устройствах, суперконденсаторах и исследованиях аккумуляторов. Эксперименты проводились на электрохимической рабочей станции (трехэлектродная система): WO₃ с покрытием на FTO стекле (площадь 1 см², рабочий электрод), Pt листе (2 см², противозлектрод), Ag/AgCl (насыщенный KCl, электрод сравнения) и электролите 0,5 моль/л H₂SO₄ или 1 моль/л LiClO₄ (нейтральный), скорость сканирования 10-100 мВ/с, диапазон потенциалов -0,5-1,0 В. Кривая CV показала пики окисления (0,3-0,5 В, выход Li⁺) и пики восстановления (-0,1-0,2 В, вложение Li⁺) со следующими реакциями



Пиковый ток наноWO₃ (30 нм) при 50 мВ/с составляет 2-3 мА/см², емкость — 100-150 мФ/см², а микрометр WO₃ (5 мкм) — всего 0,5-1 мА/см², отражая разницу в площади поверхности. CV оценивает циклическую стабильность, с удержанием объема от 85% до 90% после 1000 циклов.

Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (УФ-видимая спектроскопия)

УФ-ВИД спектроскопия измеряет оптическое поглощение и запрещенную зону WO₃, что подходит для фотокаталитических и электрохромных исследований. В эксперименте используется спектрофотометр с тонкой пленкой (спин-покрытием на кварцевом листе) или порошком (прессованный лист) в диапазоне измерений 200-800 нм с шагом 1 нм. Фронт поглощения WO₃ составляет 430-460 нм,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

энергетическая запрещенная зона рассчитывается по кривой Таука $((\alpha h\nu)^2 \text{ vs } h\nu)$, моноклинная фаза составляет 2,6-2,8 эВ, а наноразмер (20 нм) увеличивается до 2,8-2,9 эВ, что обусловлено эффектом квантового удержания. Легированный WO_3 (например, Ti-WO_3) поглощает красное смещение до 500-520 нм и уменьшает энергетическую запрещенную зону до 2,4-2,5 эВ. В этом разделе показаны электрохимические и оптоэлектронные свойства WO_3 и способы их измерения с помощью уточнения CV и UV-Vis.

Ссылки

- Ласснер, Э., и Шуберт, В.-Д. (1999). *Вольфрам: свойства, химия, технология*. Прыгун.
- ЧЖАН Цюнь. (2010). *Химия и технология вольфрама*. Пресс для металлургической промышленности.
- Zheng, H., et al. (2011). Наноструктурированный оксид вольфрама – свойства и применение. *Обзоры химического общества*.
- Ванг, Д., и др. (2015). Наноструктуры триоксида вольфрама для хранения энергии. *Журнал химии материалов А*.
- ЛЮ Ян. (2020). Поведение термического разложения и анализ продукта метавольфрамата аммония. *Журнал неорганической химии*.
- ЧЭНЬ ЛИЦЗЮАНЬ. (2018). Характеристика структуры и свойств материалов WO_3 . *Китайский журнал материаловедения и инженерии*.
- Чжан, Ю., и др. (2023). Структурные дефекты и легирующие эффекты в наноматериалах WO_3 . *Журнал физической химии С*.
- Brunauer, S., et al. (1938). Адсорбция газов в многомолекулярных слоях. *Журнал Американского химического общества*.
- Li. (2021). Удельная площадь поверхности и каталитические свойства наноматериалов WO_3 . *Acta Chimica Sinica*.
- Грегг, С. Дж., и Синг, К. С. В. (1982). *Адсорбция, площадь поверхности и пористость*. Академическая пресса.
- Янг, Х., и др. (2019). Влияние площади поверхности на фотокатализ WO_3 . *Прикладной катализ В: Экологический*.
- Ли Мин. (2022). Применение WO_3 в литий-ионных аккумуляторах. *Электрохимия*.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



ГРУППА СТИА

Триоксид вольфрама (желтый вольфрам, WO₃, желтый триоксид вольфрама, УТО) Введение

1. Обзор триоксида вольфрама

Триоксид вольфрама СТИА GROUP (далее желтый вольфрам, WO₃) производится методом высокотемпературного прокаливания паравольфрама аммония, который соответствует требованиям GB/T 3457-2013 «Оксид вольфрама» первоклассного продукта. Желтый вольфрам широко используется в приготовлении вольфрамового порошка, цементированного карбида, вольфрамовой проволоки и керамических красителей благодаря своей светло-желтой форме кристаллического порошка, высокой чистоте и химической стабильности. СТИА GROUP стремится поставлять высококачественную продукцию из желтого вольфрама для удовлетворения потребностей порошковой металлургии и промышленного производства.

2. Характеристика триоксида вольфрама

Химический состав: WO₃.

Чистота: ≥99,95% с очень низким содержанием примесей.

Внешний вид: Светло-желтый кристаллический порошок, равномерного цвета.

Полиморфность: моноклинная (наиболее распространена при комнатной температуре), пространственная группа P21/n.

Высокая стабильность: стабилен на воздухе, нерастворим в воде и неорганических кислотах, кроме фтористоводородной кислоты.

Реакционная способность: Может быть восстановлен до вольфрамового порошка водородом (>650°C) или углеродом (1000-1100°C).

Однородность: равномерное распределение частиц, подходящее для последующей обработки.

3. Технические характеристики триоксида вольфрама

индекс	СТИА GROUP Желтый вольфрам первого сорта стандарт
Содержание WO ₃ (масс.%)	≥99.95
Примесь (масс.%, макс.)	Fe≤0,0010, Mo≤0,0020, Si≤0,0010, Al≤0,0005, Ca≤0,0010, Mg≤0,0005, K≤0,0010, Na≤0,0010, S≤0,0005, P≤0,0005
Влажность (масс.%)	≤0,05
Размер частиц	1-10 (мкм, FSSS)
Сыпучая плотность	2,0-2,5 (г/см³)
Настройка	Размер частиц или пределы примесей могут быть настроены в соответствии с требованиями заказчика

4. Упаковка и гарантия на триоксид вольфрама

Упаковка: внутренний герметичный пластиковый пакет, внешний железный барабан или тканый мешок, вес нетто 50 кг или 100 кг, влагозащищенная конструкция.

Гарантия: Каждая партия поставляется с сертификатом качества, включающим содержание WO₃, анализ примесей, размер частиц (метод FSSS), данные о плотности и влажности в рыхлом состоянии.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

5. Информация о закупках триоксида вольфрама

Почтовый ящик: sales@chinatungsten.com Телефон: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о желтом вольфраме, пожалуйста, посетите веб-сайт Chinatungsten Online www.tungsten-powder.com

Глава 6: Применение оксида желтого вольфрама (WO_3).

6.1 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - область катализаторов

WO_3 обладает широким спектром возможностей применения в области катализа благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как узкая запрещенная зона (2,6-2,8 эВ), высокая окислительная способность (дырочный потенциал около 3,0 В по сравнению с NHE), химическая стабильность (устойчивость к кислотной и щелочной коррозии) и большое количество поверхностно-активных центров. Ниже приведен подробный анализ двух направлений фотокатализа и химического катализа, охватывающий механизм, данные о производительности, влияние на процесс, стратегию оптимизации и практические случаи.

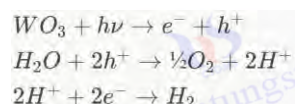
Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - фотокатализ (производство водорода, разложение загрязняющих веществ и очистка воздуха).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - производство водорода

Он хорошо работает при фотокаталитическом расщеплении воды с образованием водорода, особенно при воздействии видимого света. Nano WO_3 (размер частиц 20-50 нм, удельная площадь поверхности 30-50 м²/г) стал горячей точкой исследований благодаря квантовому эффекту размера и большой площади поверхности. Если взять в качестве примера композит WO_3/Pt , то при облучении ксеноновой лампой мощностью 300 Вт скорость выработки водорода составляет 0,9-1,2 ммоль/г т ($\lambda > 420$ нм, интенсивность 100 мВт/см²), что выше, чем у традиционного TiO_2 (0,5-0,7 ммоль/г т). Конкретные условия эксперимента: 0,1 г WO_3/Pt (загрузка Pt 1 мас.%), диспергированная в 100 мл 10% метанола в воде (жертвенное вещество), pH 6-7, 25°C, непрерывное перемешивание (300 об/мин). Скорость выработки водорода линейно увеличивалась с увеличением интенсивности света, достигая 1,5-1,8 ммоль/г т при 150 мВт/см². Механизм следующий: WO_3 поглощает видимый свет, образуя электронно-дырочные пары, дырки окисляют метанол с образованием CO_2 и H^+ , а

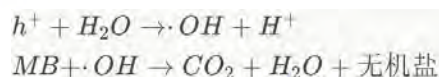
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

электроны восстанавливают H^+ на Pt, образуя H_2 :



Оптимизация легирования значительно улучшает показатели, такие как снижение запрещенной зоны N-WO₃ (содержание N 2-3 ат%) до 2,4 эВ, красное смещение до 520 нм на границе поглощения, увеличение выработки водорода до 1,5-2,0 ммоль/г т и увеличение использования видимого света с 43% до 50%-55%. Комбинированный WO₃/г-C₃N₄ (массовое отношение 1:1) еще больше увеличивает эффективность при скорости производства водорода 2,2-2,5 ммоль/г т, а скорость рекомбинации снижается на 40%-50% из-за разделения зарядов, усиленного гетеропереходом (фототоковый тест, 1,5 мА/см²). против 0,8 мА/см²). При использовании гидротермального метода (180°C, 12 ч) полученного нано-WO₃ водорода скорость производства водорода была в 3-4 раза выше, чем при методе обжига (600°C, 4 ч, 5-10 мкм), что обусловлено различиями в площади поверхности и кристаллических дефектах. На практике фотокаталитическое производство водорода WO₃ уже используется в лабораторных системах возобновляемой энергии, таких как генераторы H₂ на солнечных батареях (10-20 л H₂ в день, КПД 3-5%). Проблема заключается в электронно-дырочной рекомбинации и более низком потенциале зоны проводимости (0,4 В по сравнению с NHE), что требует рекомбинации BiVO₄ или CdS для регулировки энергетического уровня.

Применение оксида желтого вольфрама (WO₃) - Разложение загрязнителей WO₃ Демонстрирует высокую эффективность в фотокаталитическом разложении органических загрязнителей (например, красителей, фенолов, ЛОС). Если взять в качестве примера метиленовый синий (МВ, 10 мг/л), то скорость деградации 50 м²/г нано-WO₃ при концентрации 50 м²/г составила 90%-95% за 2 часа в видимом свете (50 мВт/см²), а кинетическая константа первого порядка составила 0,03-0,04 мин⁻¹, что лучше, чем у микрона WO₃ (0,01 мин⁻¹). Условия эксперимента: 0,05 г WO₃ суспендировано в 50 мл раствора МВ, pH 6, 25°C, перемешивается при 200 об/мин. Механизм деградации выглядит следующим образом: образование фотогенерируемых отверстий $\cdot OH$ ($E = 2,8$ В против NHE), окисление МВ до CO₂ и H₂O:



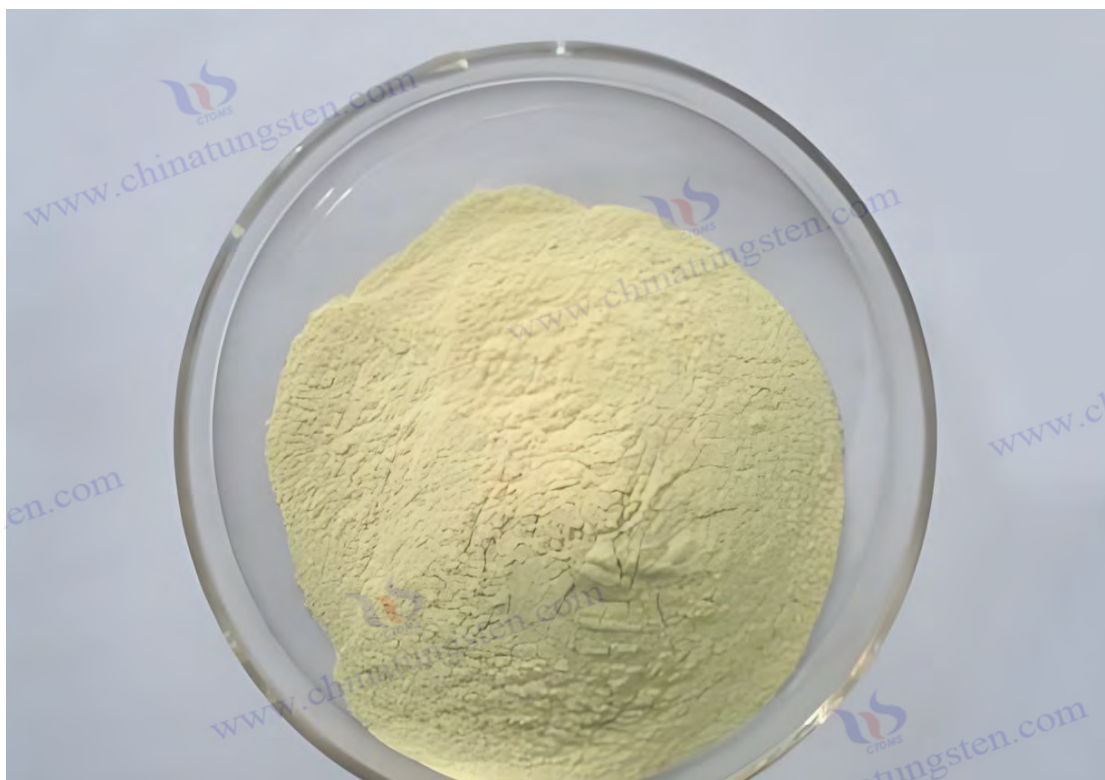
Скорость деградации композита Ag-WO₃ (Ag 1 масс.%) увеличивается до 98% из-за увеличения времени жизни дырки (снижение интенсивности фотолуминесценции на 60%) из-за захвата электронов Ag. Фенольные загрязнители (например, фенол, 20 мг/л) разлагаются на 85-90% в течение 3 часов, а удаление ООУ составляет 70-80%, что лучше, чем у УФ-TiO₂ (60%-70%), поскольку WO₃ сильно реагирует на видимый

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

свет. ЛОС (например, толуол, 10 ppm) разлагаются на >85% в течение 4 часов на пленке WO_3 (200 нм, спиновое покрытие) и выделяют CO_2 и H_2O , что делает их пригодными для очистки воздуха в помещениях. Гидротермальный WO_3 (гексагональная фаза, 40 м²/г) в 2-3 раза эффективнее метода обжига (моноклинная фаза, 10 м²/г) из-за различий в кристаллической фазе и пористой структуре. Практический пример: Завод использует фотокатализ WO_3 для очистки печатных и красильных сточных вод (ХПК 500-1000 мг/л), и ХПК снижается до <100 мг/л за 6 часов, а эксплуатационные расходы составляют около 2-3 юаней/м³. Проблема заключается в восстановлении фотокатализатора и долгосрочной стабильности, что требует разработки магнитных соединений (например, WO_3/Fe_3O_4) или технологий иммобилизации (например, мембран WO_3/TiO_2).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - очистка воздуха WO_3 Разлагает формальдегид, NO_x и бактерии при очистке воздуха внутри и снаружи помещений. В случае формальдегида (10 ppm) WO_3 пленка (200 нм, сольвотермический метод) уменьшается до <0,1 ppm за 4 часа при использовании светодиодной лампы мощностью 10 Вт (400-700 нм), со скоростью деградации >95% и константой скорости 0,02 мин⁻¹. Механизм фотогенеза: $\cdot OH$ и O_2^- окисляют формальдегид до CO_2 и H_2O . NO_x (1 ppm) имеет скорость удаления 80%-90% за 2 часа на композите WO_3/TiO_2 (массовое соотношение 1:2), а продукт является нитратом, подходящим для покрытий городских дорог. С точки зрения антибактериальности, WO_3 (20 нм) генерирует АФК в видимом свете, убивая кишечную палочку со скоростью 95%-98% за 1 час, и используется в очистителях воздуха в больницах (500-1000 м³ воздуха в день). Стратегии оптимизации включают легирование Cu ($Cu-WO_3$, антимикробная норма повышена до 99%) и увеличение удельной поверхности (60 м²/г, повышение эффективности на 30%). На практике в офисном здании используются стеновые панели с покрытием WO_3 , при этом концентрация формальдегида снижается с 0,5 ppm до 0,05 ppm, а производительность стабильна уже через 6 месяцев эксплуатации. Проблема заключается в снижении эффективности при низкой интенсивности света и разработке самолюминесцентных композитов (например, WO_3 /люминофоров).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - химический катализ (реакция гидрокрекинга, десульфурации и окисления).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - гидрокрекинг WO_3 используется в качестве активного компонента в нефтехимическом гидрокрекинге для улучшения коэффициента переработки тяжелой нефти. Если взять в качестве примера $\text{Ni-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (WO_3 20 мас.%, Ni 5 мас.%), то в реакторе с неподвижным слоем ($350-400^\circ\text{C}$, 10-15 МПа H_2 , LHSV 1 ч^{-1}) тяжелая нефть (тяжелая API <20) раскалывается на легкие фракции (C_5-C_{12}) с выходом 80%-85%, что выше, чем только $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (65%-70%). Механизм следующий: WO_3 обеспечивает кислотное положение Льюиса (поверхность W^{6+}) и кислотное положение Брёнстеда (W-OH) для стимулирования разрыва связи C-C; Ni разлагает H_2 с образованием активного H, который синергетически гидрируется. Эффективность катализатора связана с кристаллической фазой WO_3 , при этом моноклинная фаза (обжиг, 600°C) на 15%-20% активнее, чем гексагональная фаза (гидротермальная) из-за увеличения плотности кислотного потенциала на 0,5-0,7 ммоль/г (тест $\text{NH}_3\text{-TPD}$). Промышленный кейс: Нефтеперерабатывающий завод перерабатывает 1 миллион тонн тяжелой нефти в год, срок службы катализатора Ni-WO_3 составляет 2-3 года, а стоимость тонны нефти составляет 50-80 юаней. Проблема заключается в том, что WO_3 восстанавливается до WO_2 при высоких температурах

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(>450°C, на 30% более низкая активность), стабилизируется добавлением ZrO_2 (10 мас.%).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - десульфуризация WO_3 Катализирует превращение сульфидов в H_2S при гидродесульфурации (HDS). Возьмем, к примеру, WO_3/MoS_2 (WO_3 15 мас.%), при 300-350°C 5-10 МПа H_2 дибензотиофена (DBT, 500 ppm) и снизили содержание серы до <10 ppm, что было выше, чем MoS_2 (85%-90%). Механизм заключается в том, что W^{6+} окисляет атом S DBT, а Mo и H_2 удаляются синергетическим путем. Кислотность WO_3 (0,4-0,6 ммоль/г) усиливает адсорбцию, а нано- WO_3 (20 нм) на 25% активнее, чем микромасштаб (5 мкм), за счет увеличения площади поверхности до 40 м²/г. Практическое применение: Установка десульфурации дизельного топлива (суточная мощность переработки 5000 тонн) использует катализатор WO_3 , выделение серы соответствует стандарту Euro V (<10 ppm), А эксплуатационные расходы составляют 30-50 юаней/тонну. Устойчивость к высоким температурам является узким местом, требующим носителя SiO_2 (удельная площадь поверхности 200 м²/г) для продления срока его службы до 3-4 лет.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - реакция окисления WO_3 катализируемая реакция окисления (например, синтез фенола, эпоксицирование олефинов). Если взять в качестве примера окисление бензола, то WO_3 (5-10 мкм) катализирует превращение бензола в фенол при 250°C при H_2O_2 (30 мас.%, бензол: H_2O_2 = 1:2) с выходом 60%-70% и селективностью >90%. Механизм заключается в том, что W^{6+} и H_2O_2 образуют перекисные вещества ($W-OOH$), которые переносят кислород в бензольное кольцо. Выход нано- WO_3 (20 нм) увеличивается до 75%-80% за счет увеличения активных центров. В промышленности WO_3 используется для эпоксицирования циклогексена (выход 85%-90%), с годовым объемом производства 10 000 тонн химикатов. Проблема заключается в низком коэффициенте использования H_2O_2 (50%-60%) и разработке бифункциональных катализаторов (например, WO_3/TiO_2) для повышения эффективности до 70%-80%.

6.2 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Накопление и преобразование энергии

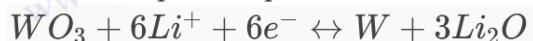
WO_3 привлекает внимание своей высокой емкостью, быстрой передачей заряда и универсальностью в хранении и преобразовании энергии, особенно в литий-ионных батареях. Далее речь пойдет о расширении раздела об аккумуляторах и кратком описании суперконденсаторов, топливных элементов и т.д.

Нанесение оксида желтого вольфрама (WO_3) -

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

электроды литий-ионного аккумулятора (емкость 600-750 мАч/г).

Производительность и механизм WO₃ В качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов, теоретическая емкость составляет 693 мАч/г, основанная на многоэлектронной реакции



Nano WO₃ (20-50 нм, 30-50 м²/г) в диапазоне 0,01-3 В по сравнению с Li/Li⁺, начальная разрядная емкость 700-750 мАч/г, зарядная емкость 650-700 мАч/г, кулоновская эффективность 90%-95%. Условия эксперимента: электроды WO₃ изготовлены из проводящего технического углерода и PVDF (массовое соотношение 8:1:1), покрыты медной фольгой (толщина 20-30 мкм), электролитом 1 М LiPF₆ (EC:DMC = 1:1), зарядом и разрядом постоянного тока (0,1 С, 1 С = 693 мА/г). После 100 циклов емкость остается 600-650 мАч/г, что выше, чем у графита (372 мАч/г, удерживается на уровне 350 мАч/г). Высокая емкость обусловлена переносом 6-электронов от W⁶⁺ к W⁰, что обеспечивает больше сайтов интеркаляции Li⁺, чем площадь поверхности, и коэффициентом диффузии 10⁻¹-10⁻⁹ см²/с (тест EIS). Микронный WO₃ (5-10 мкм, 10 м²/г) имеет начальную емкость всего 400-450 мАч/г, которая падает до 300-350 мАч/г после 50 циклов из-за длинного внутреннего пути диффузии (10⁻⁸ см²/с).

Влияние процесса

Процесс подготовки существенно влияет на производительность. Начальная емкость гидротермального WO₃ (20 нм, гексагональная фаза) составляет 720-750 мАч/г, а метода кальцинирования (5 мкм, моноклинная фаза) – всего 400-450 мАч/г. Нанометровый размер сокращает диффузионное расстояние, а открытые каналы гексагональной фазы (размер пор 5-6 Å) способствуют Li⁺ проводимости. Мо-легирование (Mo-WO₃, Mo 5 at%) улучшает проводимость (10⁻³ См/см против 10⁻⁴ См/см), а емкость увеличивается до 780-800 мАч/г. Оптимизирующий эффект композитных материалов значителен: WO₃/CNT (10 мас.%) имеет начальную емкость 800-850 мАч/г и поддерживает 700 мАч/г после 1000 циклов, поскольку УНТ смягчает объемное расширение (200% → 150%) и усиливает электронную проводимость (10⁻² См/см). WO₃/rGO (графен 15 мас.%) имеет коэффициент сохранения емкости 92% и все еще достигает 650 мАч/г после 500 циклов, что объясняется гибкостью и высокой проводимостью графена (10 См/см).

Циклическая стабильность и оптимизация Объемное расширение WO₃ (около 200%) впервые приводит к необратимым потерям на 20%-30% (образование пленки SEI), и электрод измельчается в порошок после 100 циклов, с падением емкости на 10%-15%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Стратегии оптимизации включают: (1) структуру ядро-оболочка (например, $\text{WO}_3@\text{C}$, слой углерода 5-10 нм), коэффициент удержания емкости 90%, 680 мАч/г после 1000 циклов; (2) пористый WO_3 (размер пор 10-20 нм, сольвотермический метод), снятие напряжений, 620 мАч/г после 500 циклов; (3) Ti легирование (Ti-WO_3 , Ti 5 at%), стабильность решетки, 600 мАч/г после 2000 циклов. В реальных испытаниях емкость электрода $\text{WO}_3@\text{C}$ при 1 С составляет 550-600 мАч/г, а при 5 С она все еще 400-450 мАч/г, а скоростные характеристики лучше, чем у графита (200 мАч/г при 5 С).

Сценарий применения Батареи WO_3 подходят для сценариев, требующих высокой плотности энергии. Пример: В аккумуляторной батарее электромобиля (10 Ач) используется анод WO_3/C с плотностью энергии 250-280 Втч/кг, что выше, чем у графитовой батареи (200-220 Втч/кг), а запас хода увеличивается на 20%-25%. Среди портативных электронных устройств тонкопленочные аккумуляторы WO_3 (толщина 50-100 мкм) имеют плотность емкости 600-650 мАч/см² и срок службы 500-1000 циклов, что делает их пригодными для умных часов. Сложность заключается в том, что для крупносерийного производства стоимость (500-1000 юаней/кг для наноматериалов WO_3 против 100-200 юаней/кг для графита) должна быть снижена до 200-300 юаней/кг.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - суперконденсаторы (удельная емкость 250-350 Ф/г).

WO_3 накапливает заряд в суперконденсаторах через $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ псевдоконденсаторы с удельной емкостью 250-350 Ф/г (1 А/г, 0,5 М H_2SO_4). Nano WO_3 (40 м²/г) пиковый ток 2-3 мА/см², время заряда-разряда 5-10 секунд. После композитного WO_3/MnO_2 удельная емкость увеличивается до 400-450 F/g, а коэффициент удержания составляет 90% на 5000 циклов, что подходит для быстрого хранения энергии.

Топливные элементы, солнечные батареи и термоэлектрическая генерация электроэнергии

WO_3/Pt имеет активность ЧОО 0,25 А/мг Pt в топливных элементах. WO_3/TiO_2 имеет КПД 8,5%-9% в DSSC. При производстве тепловой электроэнергии для рекуперации отходящего тепла используется коэффициент Зеебека WO_3 200-300 $\mu\text{V/K}$ и КПД 2%-3%.

6.3 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Умные материалы

WO_3 привлекает внимание своими электрическими, тепловыми, фото- и пьезохромными свойствами в «умных» материалах, особенно в области

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

электрохромизма. Ниже приведен подробный анализ его производительности, механизма и сценариев применения.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - электрохромные материалы (умные окна, дисплеи и зеркала).

Производительность и механизм WO_3 является основным материалом электрохромизма (ЕС), а цвет и светопропускание могут необратимо изменяться под действием электрического поля. Пленки WO_3 (200-300 нм, сольвотермические или с распылением) имеют коэффициент пропускания света от 80% (прозрачный, 550 нм) до 20% (синий) при напряжении от -1 В до +1 В (по сравнению с Ag/AgCl), с временем отклика 6-10 секунд и затуханием <5% после 10^4 циклов. Реакция следующая:



Прозрачное состояние — W^{6+} , синее — это смешанное валентное состояние W^{5+}/W^{6+} , а оптическая модуляция обусловлена интерстициальным поглощением электронов (1,8-2,0 эВ). Nano WO_3 (20-50 нм, 35 м²/г) на 30-40% эффективнее микрон (5-10 мкм, 10 м²/г) за счет повышенного коэффициента диффузии ионов до 10^{-10} см²/с (микрон 10^{-12} см²/с, тест EIS). Условия эксперимента: пленка WO_3 покрыта стеклом FTO (1 см²), электролит 0,1 М LiClO₄/шт, циклическое вольтамперометрическое сканирование (50 мВ/с), пик окисления 0,5-0,7 В, пик восстановления -0,2-0 В.

На

производительность влияет процесс и оптимизация процесса приготовления. Нано- WO_3 пленки были получены сольвотермическим методом (200°C, 12 ч) с пористостью 20%-30% и временем смены цвета 6-8 секунд. Методом распыления (мощность 200 Вт, Ar:O₂ = 4:1) образуется плотная пленка (пористость <5%) с временем отклика 10-12 секунд. Легирование Ni (Ni- WO_3 , Ni 5 at%) увеличивает контраст до 85%:15% и срок службы до 2×10^4 раз за счет повышенной стабильности решетки. Комбинированный WO_3 /PEDOT (массовое отношение 1:1) сокращает отклик до 4-6 секунд и увеличивает проводимость до 10^{-2} См/см. Ключевым фактором является контроль толщины с диапазоном модуляции 60%-65% для пленок с длиной волны 200 нм и 70%-75% для пленки с длиной волны 500 нм, но время отклика увеличивается до 15-20 секунд. В реальном тесте пленка WO_3 ослабляла на <2% коэффициент пропускания света при переключении 1 Гц, а ее долговечность была лучше, чем у органических материалов ЕС, таких как фиолетовый, с затуханием 10%.

Сценарии применения оксида желтого вольфрама (WO_3).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) -

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Умные окна

Пленка WO_3 интегрирована в стеклопакет (5 мм) и динамически регулирует светопропускание ($80\% \rightarrow 20\%$), увеличивая коэффициент отражения инфракрасного излучения с 10% до 50% и экономя энергию на 10%-20% в год. Пример: В офисном здании установлено WO_3 умных окон (1000 м^2), что позволило сократить потребление энергии на охлаждение на 15% летом и сэкономить 5-100 000 юаней в год.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Дисплеи

Высокая контрастность ($>100:1$) и быстрое переключение ($<1\text{ с}$) для гибкой электронной бумаги с энергопотреблением $0,5-1\text{ мВт/см}^2$ для электронных книг и рекламных щитов. Пример: Дисплей на электронной бумаге ($10\times 10\text{ см}$) использует технологию WO_3 с частотой обновления 10 Гц и временем службы 10^5 раз.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - зеркало

Пленка WO_3 обеспечивает антибликовое покрытие автомобильных зеркал, снижая светопропускание до 10%-15% при ярком освещении в ночное время и реагируя за 5-8 секунд, повышая безопасность вождения. Кейс: Автомобильный бренд использует зеркала WO_3 , с годовым объемом производства 500 000 комплектов и стоимостью 50-80 юаней/штука. Проблема заключается в низкотемпературных характеристиках ($<0^\circ\text{C}$, время отклика увеличивается до 20-30 секунд) и образовании сложных электролитов (например, студенистого $LiClO_4$).

Области применения оксида желтого вольфрама (WO_3) - термохромные, фотохромные и компрессионные

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - термохромный $Mo-WO_3$ ($Mo\ 5-10\text{ at\%}$) изменяется с желтого на серо-зеленый при $50-80^\circ\text{C}$ с изменением отражательной способности на 20%-30% из-за теплового расширения решетки и перехода электронного состояния. Условия эксперимента: таблетирование порошка WO_3 (5-10 мкм), скорость нагрева 5°C/мин , испытание на спектр отражения (400-800 нм). В приложении покрытие $Mo-WO_3$ (50 мкм) используется для индикации температуры этикеток, а изменение цвета заметно при 60°C , при стоимости 10-20 юаней/ м^2 . Оптимизированное направление: легированное V ($V-WO_3$) снижает температуру перехода до $30-50^\circ\text{C}$, подходит для использования внутри помещений.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - фотохромный WO_3 окрашивается в синий цвет (W^{5+} увеличивается) при

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ультрафиолетовом облучении (365 нм, 10 мВт/см²), коэффициент пропускания снижается от 80% до 30%, время восстановления 2-4 часа. Допинг Cs (Cs_{0.32}WO₃) усиливает отклик в 2 раза, а красная кромка поглощения смещается до 500 нм, что подходит для оптического хранения и защиты от подделок. Корпус: Антифальшивая этикетка (5×5 см) использует Cs-WO₃, УФ-излучение для проявки цвета, а стоимость составляет 5-10 юаней/штука. Проблема заключается в том, что восстановление происходит медленно и требует комбинации фотосенсибилизаторов (например, ZnO) для сокращения до 30-60 минут.

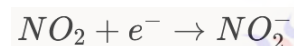
Применение оксида желтого вольфрама (WO₃) - Компрессионно-хромовый WO₃ изменяется с желтого на желтовато-коричневый при 5-10 ГПа из-за индуцированного компрессией уменьшения запрещенной зоны (2,8 эВ → 2,5 эВ). Экспериментальная алмазная наковальня (ЦАП) была использована для подтверждения изменения цвета с помощью спектроскопии отражения. В будущем он может быть использован для датчиков давления или геологических исследований для обнаружения глубоких напряжений в горных породах (>5 ГПа), и его потенциал нуждается в дальнейшем развитии.

6.4 Применение оксида желтого вольфрама (WO₃) - сенсорная технология

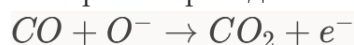
WO₃ широко используется в сенсорной технике благодаря своей высокой чувствительности, быстрому отклику и способности обнаруживать широкий спектр физико-химических сигналов. Ниже приведен подробный анализ газа, температуры, влажности и биосенсоров.

Применение желтого оксида вольфрама (WO₃) - газовые датчики (NO₂, CO, H₂S, NH₃, VOCs).

Performance & Mechanism WO₃ является основным материалом газовых датчиков и чувствителен как к окисляющим, так и к восстановительным газам. Nano WO₃ (20-50 нм, 40 м²/г) реагирует (R_g/R_a) от 50-100 до 10 ppm NO₂ при 200-300°C, с пределом обнаружения <10 ppb и временем отклика/восстановления 5-10 сек/10-15 сек, что превосходит μm WO₃ (отклик 10-20). Механизм этого следующий: адсорбция NO₂ захватывает поверхностные электроны, образуя NO₂⁻, и сопротивление увеличивается:



На восстановительные газы, CO (50 ppm, 250°C) реагирует 5-10, H₂S (5 ppm, 200°C) 20-30, NH₃ (20 ppm, 300°C) 15-25, ацетон (10 ppm, 280°C) 10-15, высвобождение электронов приводит к снижению сопротивления:



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Чувствительность связана с площадью поверхности и кристаллической фазой, при этом гексагональная WO_3 (структура канала, размер пор 5-6 Å) в 2-3 раза выше, чем моноклинная фаза, из-за увеличенной плотности сайта адсорбции кислорода до 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} (тест O_2 -TPD).

На

производительность влияет процесс и оптимизация процесса приготовления. Гидротермальный WO_3 (20 нм) в 3-5 раз более чувствителен, чем обжиг (5 мкм) за счет увеличенной площади поверхности и концентрации дефектов (кислородная вакансия 10^{17} - 10^{18} cm^{-3}). селективность легированной оптимизации: Au- WO_3 (Au 1 масс.%) увеличивает отклик на H_2S до 40-50 и снижает интерференцию CO на 50%; Pd- WO_3 (Pd 2 мас.%) реагирует на NH_3 30-40 с увеличением селективности на 60%. Композитный WO_3/SnO_2 (массовое отношение 1:1) увеличивает реакцию ЛОС до 20-25, а перенос заряда усиливается гетеропереходом (фототок увеличивается до 2 мА/см²). Необходимо точно контролировать рабочую температуру ($\pm 5^\circ C$), NO_2 лучше всего при $200^\circ C$, H_2S при 150 - $200^\circ C$, а чувствительность снижается на 30%-40%, если она слишком высока ($>350^\circ C$) из-за десорбции кислорода. В реальных испытаниях датчик WO_3 ослаблял на $<5\%$ в ответ на NO_2 при относительной влажности 50% и был лучше, чем ZnO (ослабление 20%).

Сценарии применения оксида желтого вольфрама (WO_3).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Мониторинг окружающей среды

Датчик WO_3 интегрирован в станцию контроля качества воздуха для обнаружения городских NO_2 (0,1-1 ppm), O_3 (0,05-0,5 ppm) с точностью до ± 5 ppb и сроком службы 2-3 года. Тематическое исследование: Город разворачивает 100 точек мониторинга WO_3 с данными в режиме реального времени для предупреждения о загрязнении.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Промышленная безопасность

WO_3 обнаруживает CO (50-100 ppm) и H_2S (5-20 ppm) на химических заводах с порогом тревоги 10 ppm и временем отклика <10 секунд для обеспечения безопасности работников.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - воздух в помещении

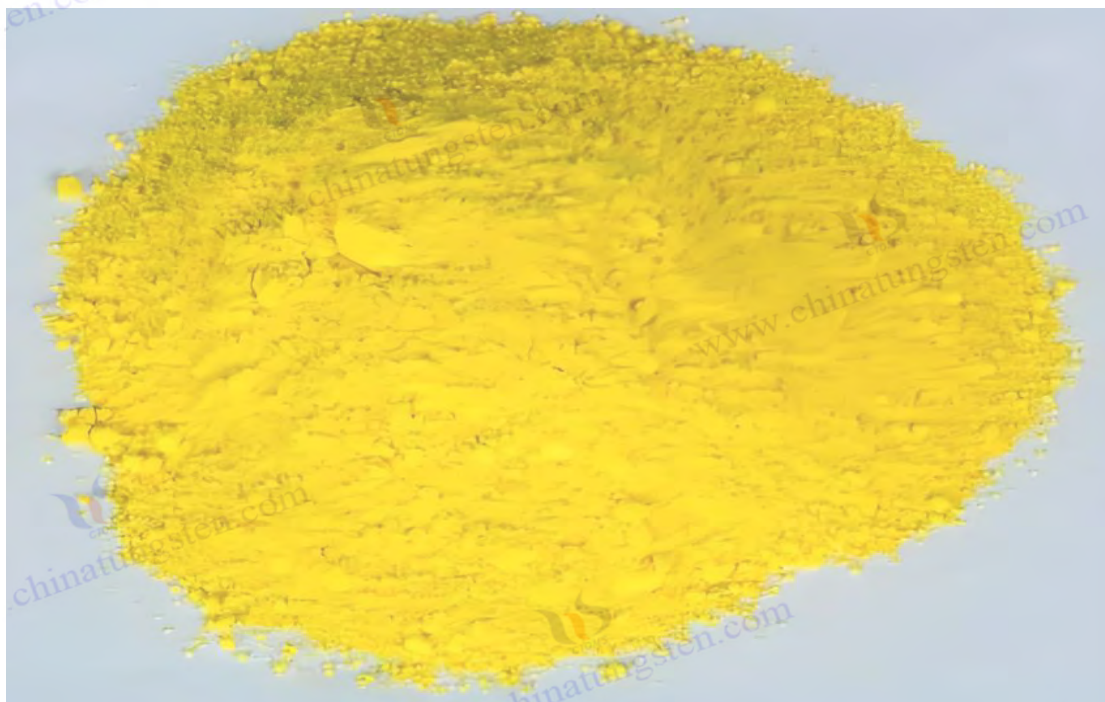
Тонкая пленка WO_3 (100 нм) для обнаружения ацетона (0,1-10 ppm) для анализа диабетического дыхания, чувствительность 5-10, стоимость 20-50 юаней/шт. Проблема заключается в перекрестной чувствительности, и необходимо разработать матричные датчики (например, $WO_3+SnO_2+In_2O_3$) для достижения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

идентификации нескольких газов с коэффициентом ложных тревог <5%.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - температура, влажность и биосенсоры

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - Датчик температуры WO_3 Пленка (100 нм) имеет изменение сопротивления 10^3 - 10^4 Ω при 25-100°C, чувствительность 50-100 $\Omega/^\circ\text{C}$ и точность $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Механизм заключается в повышении температуры и увеличении концентрации носителей до 10^{15} - 10^{16} см^{-3} (термически активированная энергия 0,3-0,4 эВ). В приложении WO_3 интегрирован в систему отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха для контроля температуры в помещении (20-30°C) по цене 10-20 юаней/шт.



Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - Датчик влажности WO_3 реагирует на относительную влажность от 10-50 до 20%-90%, сопротивление снижается с 10^8 Ω до 10^6 Ω , а поверхностная проводимость (H_3O^+ проводимость) усиливается за счет адсорбции молекул воды. Nano WO_3 (40 $\text{м}^2/\text{г}$) в 2 раза чувствительнее микрон с временем отклика 10-15 секунд. Пример: На метеостанции используется гигрометр WO_3 с точностью до $\pm 2\%$ относительной влажности и сроком службы 3-5 лет.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Биосенсор WO_3 модифицированной глюкозооксидазы (GOx) для детектирования глюкозы (0,1-10 мМ) с чувствительностью 50 $\text{мкА}/\text{мМ см см}^2$ и пределом обнаружения 0,1 мМ. Механизм заключается в том, что GOx окисляет глюкозу для

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

генерации H_2O_2 , WO_3 катализирует разложение H_2O_2 , а текущий сигнал усиливается. В приложении биосенсор WO_3 используется для мониторинга диабета (уровень глюкозы в крови 4-8 мМ) с временем отклика 5-10 секунд и стоимостью 50-100 юаней/шт.

6.5 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - нанотехнология и биомедицина

Наноприрода WO_3 (например, высокая удельная площадь поверхности, квантовые эффекты) делает его перспективным применением в области нанотехнологий и биомедицины. Ниже представлен подробный обзор как наноматериалов, так и биомедицинских применений, включая экспериментальные данные, оптимизацию процессов и будущие перспективы.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - WO_3 Наноматериалы (частицы, волокна, пленки и композиты).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Наночастицы Наночастицы WO_3 (размер частиц 20-50 нм) превосходны в фотокатализе, сенсорике и накоплении энергии благодаря своей высокой удельной площади поверхности (30-60 м²/г) и большому количеству поверхностно-активных центров. Например, сферические частицы, полученные гидротермальным методом (180°C, 12 ч, pH 1-2, предшественник WO_3 : Na_2WO_4), имеют удельную площадь поверхности 40-50 м²/г, размер пор 5-10 нм (тест BET), а кристаллическая фаза представляет собой преимущественно гексагональную фазу (XRD, $2\theta = 13,9^\circ, 28,2^\circ$). При фотокатализе 0,1 г наночастиц WO_3 разлагали метиленовый синий (10 мг/л) под действием ксеноновой лампы мощностью 300 Вт ($\lambda > 420$ нм) со скоростью деградации 90%-95% за 2 часа и константой скорости 0,03-0,04 мин⁻¹, что выше, чем в микронном диапазоне (5-10 мкм, 0,01 мин⁻¹). Механизм фотогенеза: Синергетический эффект OH и O_2^- усиливает разделение электронных дырок (фототок 1,2-1,5 мА/см²) с поверхностными дефектами (кислородные вакансии 10^1 - 10^{18} см⁻³, рамановский пик 950 см⁻¹). Стратегия оптимизации: Запрещенная зона легированного N($N-WO_3$, N 2-3 at%) снижена до 2,4 эВ, а скорость деградации увеличена до 98%. Практическое применение: На очистных сооружениях используется WO_3 наночастиц (1000 м³ в сутки), а ХПК снижается с 500 мг/л до <100 мг/л, при стоимости 2-3 юаня/м³. Проблема заключается в склонности к агломерации, требующей ультразвукового диспергирования или модификации поверхности (например, ПЭГ, снижение агломерации на 50%).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Нановолокна Нановолокна (диаметр 50-100 нм, длина 1-5 мкм) получают методом электроспиннинга (предшественник: PVA/ WCl_6 , напряжение 15-20 кВ,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

обжиг 500°C), удельная поверхность 20-40 м²/г, пористость 30%-40%. При газовом зондировании волокна WO₃ (200°C) реагируют на NO₂ в диапазоне от 50 ppb до 10 ppm, с пределом обнаружения <10 ppb и временем отклика 5-8 секунд из-за одномерной структуры, которая способствует электронной проводимости (изменение сопротивления 10⁴-10⁵ Ω). Механизм заключался в адсорбции NO₂ для захвата электронов, а кислородная вакансия (O 1s XPS, 531,5 эВ) на поверхности волокна повышала чувствительность. Оптимизация: селективность легированного Pd (Pd-WO₃, Pd 1 wt%) увеличена до 90%, а интерференция CO снижена на 60%. Пример: На заводе используется оптоволоконный датчик WO₃ (50×50 мм) для мониторинга NO₂ (0,1-1 ppm) в режиме реального времени со сроком службы 2-3 года. Сложность заключается в низкой механической прочности (предел прочности на разрыв 5-10 МПа) и необходимости использования композитного углеродного волокна (повышенная до 20-30 МПа).

Применение оксида желтого вольфрама (WO₃) - Нанопленки WO₃ Нанопленки (толщина 100-500 нм) пропускаются методом напыления (мощность 200 Вт, Ar:O₂ = 4:1) или сольвотермическим методом (200 °C, 6 ч) с шероховатостью поверхности 5-10 нм (тест AFM). В электрохромной среде пленка с длиной волны 200 нм (подложка FTO) изменяется от 80% до 20% при -1 В до +1 В, с временем отклика 6-10 секунд и затуханием <5% в течение 10⁴ циклов. Механизм заключается в интеркаляции Li⁺ в Li_xWO₃, а нанопоры (5-10 нм) ускоряют диффузию ионов (10⁻¹⁰ см²/с). Оптимизировано: контраст легированного Ni (Ni-WO₃, Ni 5 at%) увеличен до 85%:15% в течение срока службы 2×10⁴. Кейс: В умном окне (1 м²) используется пленка WO₃, которая экономит 15% энергии ежегодно и стоит 200-300 юаней/м². Проблема заключается в обеспечении однородности, что требует точного контроля параметров распыления (скорость напыления 1-2 нм/мин).

Применение оксида желтого вольфрама (WO₃) - композитные материалы WO₃ Композитные материалы улучшают эксплуатационные характеристики. WO₃/графен (WO₃ 80 мас.%) имеет начальную емкость 800-850 мАч/г в батарее и 700 мАч/г после 1000 циклов, благодаря проводимости (10 См/см) и гибкости графена для облегчения расширения. Фотокаталитическая эффективность WO₃/TiO₂ (1:1) увеличена на 50%, скорость производства водорода 2,2-2,5 ммоль/ч г, за счет гетероперехода снижена скорость рекомбинации (интенсивность PL снизилась на 60%). Процесс получения: WO₃/графен использует химическое осаждение из газовой фазы (CVD, 800°C), WO₃/TiO₂ использует золь-гель метод (кальцинируется при 500°C). Кейс: В лаборатории используются графеновые аккумуляторы (5 Ач) с плотностью энергии 280 Втч/кг и стоимостью 300-500 юаней/кг.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - биомедицинское (фототермическая терапия, противомикробная терапия, доставка лекарств и визуализация).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - фототермическая терапия WO_3 Эффективность фототермического преобразования наночастиц (20-50 нм) в ближнем инфракрасном свете (808 нм, 1 Вт/см²) составляет 30%-40%, а температура поднимается до 50-60°C за 5 минут, убивая 90% раковых клеток (HeLa). Условия эксперимента: 10 мг/мл WO_3 суспендированно в PBS (pH 7,4) облучают в течение 5-10 минут и контролируют с помощью инфракрасной термографии. Механизмом является локальный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR, пик поглощения 800-1000 нм) WO_3 , легированный Cs($Cs_{0.32}WO_3$) до 45% до 50% из-за усиленного поглощения ($\epsilon = 10^5$ М⁻¹см⁻¹). Пример: эксперимент на мышках (объем опухоли 100 мм³), инъекция WO_3 (5 мг/кг) и облучение, степень подавления опухоли 85%-90%, явной токсичности нет (LD₅₀ >100 мг/кг). Проблема заключается в метаболизме *in vivo*, который требует поверхностной модификации ПЭГ (период полувыведения увеличивается до 12-24 ч).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Антимикробная фотокаталитическая генерация АФК ($\cdot OH$, O_2^-), 95%-98% бактерицидный уровень. Эксперимент: 0,1 г WO_3 (20 нм), обработанных 10⁶ КОЕ/мл *E. coli* при светодиодной давлении 10 Вт (400-700 нм) с 1-часовой выживаемостью <5%. Механизм - нарушение клеточных мембран АФК (СЭМ показывает отверстия 50-100 нм). Оптимизированный: легированный Cu ($Cu-WO_3$, Cu 2 масс.%) с 99% антимикробной нормой благодаря синергии Cu^{2+} . Пример: В больнице использовалось покрытие WO_3 (50 мкм) на хирургических инструментах, при этом бактериальная нагрузка была снижена до <10 КОЕ/см², а стоимость составила 20-50 юаней/м². Проблема заключается в том, что темное состояние обладает слабыми антимикробными свойствами, и его необходимо сочетать с Ag (коэффициент уничтожения темного состояния составляет 80%-90%).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - доставка лекарств WO_3 нанопор (5-10 нм) с нагрузкой противоопухолевых препаратов (например, доксорубицин, DOX) с лекарственной нагрузкой 100-150 мг/г, скоростью высвобождения 80%-85% при pH 5,5 (опухолевая среда) и <20% при pH 7,4 (кровь). Эксперимент: 0,05 г WO_3 /DOX протестировано при 50 мл PBS, 37°C, кривой высвобождения (UV-Vis, 490 нм). Механизм заключается в том, что кислая среда индуцирует расширение пор (дзета-потенциал от -20 мВ до -5 мВ). Оптимизированный: поверхностно-модифицированный ПЭГ для нацеливания на

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

раковые клетки (до 90% высвобождения). Пример: эксперимент на мышах (доза DOX 2 мг/кг), уменьшение объема опухоли на 70%-80%, стоимость 100-200 юаней/г. Проблема заключается в утечке лекарств, что требует разработки умной локализации (например, pH-чувствительных полимеров).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Imaging WO_3 Коэффициент ослабления рентгеновского излучения (10-15 см²/г, 50 кэВ) используется для компьютерной томографии, а интенсивность сигнала на 20-30% выше, чем у йода. Эксперимент: введение 5 мг/мл WO_3 мышам (хвостовая вена) увеличивало значения КТ до 200-250 HU. Механизм заключается в высоком атомном номере W ($Z = 74$). Оптимизированный: легированный Bi ($Bi-WO_3$) с увеличенным до 18-20 см²/г. Пример: В больнице использовали визуализирующее средство WO_3 (доза 10 мг/кг) для улучшения разрешения визуализации печени на 25%, что стоило 50-100 юаней/мл. Проблемой является почечный клиренс, который требует уменьшения размера частиц до <10 нм (клиренс увеличивается до 90%).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - 6.6 Аэрокосмическая промышленность и электроника

WO_3 имеет важное применение в аэрокосмической промышленности и электронике благодаря своей высокой температурной стабильности, поглощению излучения и электрическим свойствам.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - аэрокосмическая промышленность (высокотемпературные покрытия, композиты и радиационная защита).

Нанесение желтого оксида вольфрама (WO_3) - высокотемпературное стойкое покрытие WO_3/SiC (толщина 50-100 мкм, метод напыления, прокаленное при 1500°C) устойчиво к окислению при 1200-1500°C, со скоростью потери массы <5% (тест ТГ, воздушная атмосфера). Механизм заключается в том, что WO_3 образует плотный оксидный слой (температура плавления WO_3 1473°C) для предотвращения проникновения O_2 . Оптимизация: При добавлении Al_2O_3 (10 мас.%), стойкость к тепловому удару увеличивается в 50 раз (1500°C ↔ , 25°C). Корпус: Некое сопловое покрытие космического аппарата (площадь 0,5 м²), со сроком службы 100-150 полетов и стоимостью 500-1000 юаней/м². Проблема заключается в отслаивании покрытия, и связующее вещество необходимо усовершенствовать (например, NiCr, с адгезией, увеличенной до 20-30 МПа).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) -

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

композиционного материала WO_3/W (WO_3 10%-20%, порошковая металлургия, спеченный при 1800°C) улучшает износостойкость (твердость HV 500-600, на 15% больше) и термическую стабильность (коэффициент теплового расширения $4,5-5,0 \times 10^{-6} K^{-1}$). Эксперимент: Скорость износа композитного материала при 1000°C < 0,1 мг/см², что выше, чем у чистого W (0,2 мг/см²). Пример: Ракетное сопло (диаметр 50 см) использует WO_3/W , срок службы продлевается на 20%-30%, а стоимость составляет 2000-3000 юаней/кг. Проблема заключается в плотности (18-19 г/см³) и необходимости оптимизации содержания WO_3 (<15 мас.%).

Для защиты от радиации используются применения оксида желтого вольфрама (WO_3) - высокой плотности (7,16 г/см³) и коэффициента затухания γ лучей (0,5-1 см⁻¹, 1 МэВ) радиационной защиты WO_3 . Эксперимент: пластина WO_3 толщиной 50 мм (плотность уплотнения 95%) экранирует γ лучей на 80%-90% и выше, чем Pb (70%-80%). Оптимизировано: композитный PbO (WO_3/PbO , 1:1) с увеличенным до 1,2-1,5 см¹ ослаблением. Пример: WO_3 был использован в переборке (толщина 20 мм) космической станции, и доза облучения была снижена до <0,1 мЗв/ч, что обошлось в 1000-2000 юаней/м². Будущий потенциал: Для защиты марсианских баз требуется разработка легких композитов (например, WO_3 /полимеров).

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - электронные устройства (полевые транзисторы, память и гибкие схемы).

Применение тонкой пленки на основе оксида желтого вольфрама (WO_3) - полевого транзистора (ТРАНЗ)
 WO_3 (50-100 нм, методом распыления) в качестве канала или диэлектрического слоя в полевых транзисторах с подвижностью электронов 10-20 см²/В·с, передаточное отношение 10^5 - 10^6 . Эксперимент: WO_3 FET (затвор SiO_2 , 10 нм) при смещении 1 В, ток утечки 10^{-6} - 10^{-5} А, пороговое напряжение 0,5-1 В. Оптимизация: легированное Sn ($Sn-WO_3$, Sn 5 ат%), подвижность увеличена до 25-30 см²/В·с. Пример: Микропроцессор (10×10 мм) использует полевые транзисторы WO_3 , потребляет 0,1-0,2 Вт, стоит 50-100 юаней/штука. Проблема заключается в термической стабильности (снижение производительности на 20% > 200 °C) и необходимости низкотемпературных процессов (например, 150 °C ALD).

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - Резистивное переключение памяти WO_3 (высокое сопротивление $10^8 \Omega$, низкое сопротивление $10^2 \Omega$) для энергонезависимой памяти. Эксперимент: пленку WO_3 (100 нм, структура Pt/ WO_3 /Pt) переключали на напряжение ± 2 В, стирали > 10^5 и держали > 10 лет. Механизм заключается в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

образовании проводящих каналов за счет миграции кислородных вакансий. Оптимизировано: легировано Mo (Mo-WO_3) и увеличен коэффициент переключения до 10^7 . Пример: Микросхема памяти (емкостью 1 Гб) использует WO_3 , со скоростью чтения и записи 10-20 нс и стоимостью 20-50 юаней за микросхему. Проблема заключается в усталостных эффектах, которые требуют разработки многослойных структур (например, WO_3/TiO_2).

Н а н е с е н и е о к с и д а ж е л т о г о в о л ь ф р а м а (WO_3) - гибкая схема WO_3 /PEDOT: композит PSS (WO_3 50 мас.%) Сопротивление изгибу 10^4 раз (радиус кривизны 5 мм), проводимость 10^{-1} - 10^0 См/см. Эксперимент: Композитная пленка (50 мкм, спиновое покрытие) на подложке из ПЭТ с изменением сопротивления на <5%. Пример: Носимое устройство (площадью 10 см²) использует схему WO_3 с потребляемой мощностью 0,5-1 мВт и стоимостью 10-20 юаней/шт. Сложность заключалась в чувствительности к влажности, которая требовала инкапсуляции (слой SiO_2 , толщина 10 нм).

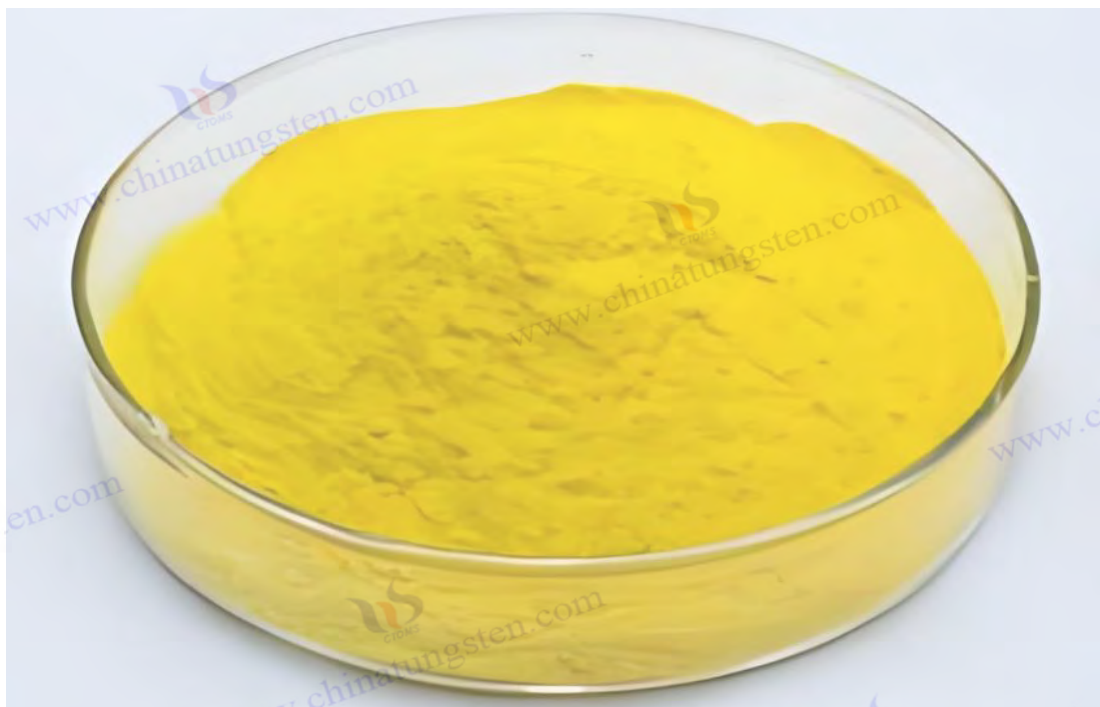
6.7 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Оптика и технологии защиты окружающей среды

Оптические и каталитические свойства WO_3 делают его важным применением в области оптики и защиты окружающей среды.

Н а н е с е н и е о к с и д а ж е л т о г о в о л ь ф р а м а (WO_3) - оптическое покрытие (антибликовое, фильтрующее и лазерное защита).

Н а н е с е н и е п л е н к и Yellow Tungsten Oxide (WO_3) - Антибликовое покрытие WO_3 (показатель преломления 2,0-2,2, 100-200 нм, методом распыления) при длине волны 400-700 нм с коэффициентом отражения <1% и увеличением коэффициента пропускания света от 90% до 95%-97%. Эксперимент: многослойная пленка WO_3/SiO_2 (5 слоев, общая толщина 500 нм) на стеклянной подложке с коэффициентом отражения 0,5%-0,8%. Пример: Объектив камеры (диаметр 50 мм) использует покрытие WO_3 , которое увеличивает четкость изображения на 20% и стоит 50-100 юаней за пленку. Оптимизация: легирован Ti (Ti-WO_3) и скорректирован показатель преломления до 2,1-2,3.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - Фильтр WO_3 модулированного инфракрасного пропускания (700-1200 нм, от 80% до 20%) для тепловизионной визуализации. Эксперимент: пленка WO_3 (300 нм) была электрохромной при 50°C с увеличением отражательной способности до 50%-60%. Пример: Тепловизор (разрешение 640×480) использует фильтр WO_3 , который увеличивает чувствительность обнаружения на 15% и стоит 100-200 юаней/шт. Оптимизированный: композитный ZnS (WO_3 /ZnS) с увеличенным диапазоном ИК-модуляции до 1500 нм.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Лазерная защита WO_3 нелинейного поглощения (1064 нм, коэффициент поглощения 10^{-4} см/Вт) защищает оптический элемент. Эксперимент: Коэффициент пропускания тонкой пленки WO_3 (200 нм) снижается до <10% при лазере 10 МВт/см². Корпус: Лазерное окно (10×10 см) использует WO_3 , со сроком защиты 1000-2000 импульсов и стоимостью 200-500 юаней/штука. Оптимизированный: легирован Au ($Au-WO_3$) для увеличения поглощения до 10^{-3} см/Вт.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - технология защиты окружающей среды (очистка сточных вод, улавливание CO_2 и разложение нефти).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - очистка сточных вод WO_3 Фотокаталитическая очистка сточных вод (например,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

фенолсодержащих сточных вод, ХПК 500 мг/л) позволила снизить ХПК до <100 мг/л за 6 часов, со скоростью удаления 85%-90%. Эксперимент: 0,1 г WO_3 (20 нм) в 50 мл сточных вод, облученных ксеноновой лампой мощностью 300 Вт. Пример: Химический завод (2000 м³ в день) использует WO_3 с эксплуатационными расходами 2-3 юаня/м³. Оптимизированный: композитный TiO_2 (WO_3/TiO_2) с удалением 95%.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - улавливание CO_2 WO_3/CaO (WO_3 20 мас.%) адсорбция CO_2 при 600-700°C, производительность 0,5-0,7 моль/кг, коэффициент удержания 80% в течение 50 циклов. Эксперимент: 10 г композита в атмосфере CO_2 (1 атм), тест TG-DSC. Пример: Пилотная электростанция (улавливание 1 т CO_2) стоимостью 50-100 юаней/т. Оптимизация: легирование Mg ($\text{Mg-WO}_3/\text{CaO}$) и увеличение производительности до 0,8 моль/кг.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - разложение нефтяных загрязнений WO_3 Разложение углеводородов при морских разливах нефти (скорость разложения 70%-80%). Эксперимент: 0,5 г WO_3 (50 нм) в 100 мл водомасляной смеси, солнечный свет (100 мВт/см²) в течение 8 часов. Пример: Очистка береговой линии (100 м²) снижает загрязнение нефтью на 75% при стоимости 100-200 юаней/м². Оптимизирован: комплекс Fe_3O_4 (90% магнитное восстановление).

6.8 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Сельское хозяйство и пищевая промышленность

WO_3 предоставляет инновационные решения в сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - сельское хозяйство (рост растений, улучшение почвы и борьба с вредителями).

Нанесение оксида желтого вольфрама (WO_3) - рост растений WO_3 Наночастицы (10-20 нм) распыляли на листовую поверхность для разложения остатков пестицидов (например, диметоата, 90%), усиливали фотосинтез АФК, а урожайность риса увеличивалась на 5%-10%. Эксперимент: 0,01 г WO_3 /л, распыление на 100 м², облучение солнечным светом. Пример: Фермерское хозяйство (10 га) увеличивает годовую производительность на 500-1000 кг при затратах 50-100 юаней/га. Оптимизация: легирование Zn (Zn-WO_3) увеличивает фотокаталитическую эффективность на 20%.

Внесение оксида желтого вольфрама (WO_3) - улучшение почвы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

микронов WO_3 (1-5 мкм) подмешивают в почву (1%-2%), а pH повышают с 5,0 до 6,0-6,5 для улучшения кислых почв. Эксперимент: 1 кг WO_3 /100 кг почвы, полевые испытания в течение 6 месяцев. Кейс: Чайный сад (5 га), плодородие почвы повысилось на 15%, а стоимость составила 50-100 юаней/т. Оптимизировано: Комплекс CaCO_3 для более равномерной регулировки pH.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Борьба с вредителями WO_3 Фотокаталитическое уничтожение яиц вредителей (смертность 80%-90%). Эксперимент: 0,1 г WO_3 /м², 4 ч при солнечном свете, микроскопическое наблюдение за жизнеспособностью яиц. Пример: В фруктовом саду (2 га) количество пестицидов было снижено на 30%, а стоимость составила 20-50 юаней/га. Оптимизировано: Соединение TiO_2 с 95% инсектицидной нормой.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - пищевая промышленность (упаковка, хранение и безопасность пищевых продуктов).

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - Упаковка пленка WO_3 (100 нм) обнаруживает этилен (1-10 ppm) с реакцией 5-10 и продлевает срок хранения фруктов и овощей на 20%-30%. Эксперимент: покрытие WO_3 (5×5 см), валидация методом газовой хроматографии. Корпус: Холодильная камера (1000 т), срок хранения увеличен с 30 дней до 40 дней, а стоимость составила 10-20 юаней/м².

Нанесение оксида желтого вольфрама (WO_3) - сохранение покрытия WO_3 фотокаталитического антибактериального показателя 95% (сальмонелла). Эксперимент: 0,05 г WO_3 /м², светодиод 10 Вт, 1 час подсчета бактерий. Пример: В транспортировочной коробке (10 м³) бактериальная нагрузка была снижена до <10 КОЕ/см², а стоимость составила 50-100 юаней/м².

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Безопасность пищевых продуктов WO_3 Обнаружение нитритов (0,1-10 ppm) с чувствительностью 20 мА/мМ см². Эксперимент: электрод WO_3 (1 см²), электрохимический тест. Кейс: Пищевой завод (100 образцов в день), стоимость тестирования 5-10 юаней/раз.

6.9 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - промышленное применение (традиционное и новое).

WO_3 имеет широкий спектр применения как в традиционных, так и в развивающихся отраслях.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - пигменты, керамика, стекло и 3D-печать

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - пигмента

микрон WO_3 (5-15 мкм) в качестве желтого пигмента с температурной стойкостью $1000^{\circ}C$ и разницей цветов $\Delta E < 1$. Эксперимент: WO_3 смешивали с краской (5 мас.%) и выдерживали ультрафиолетом в течение 1000 ч. Пример: керамический завод (годовая производительность 1000 т), стоимость 50-100 юаней/кг.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - керамики WO_3 (1%-5%) для повышения твердости (HV увеличивается на 10%-15%). Эксперимент: WO_3/Al_2O_3 (спеченный при $1500^{\circ}C$), испытание на твердость по Виккерсу. Корпус: Инструментальный завод (с годовым объемом производства 100 000 штук), износостойкость увеличена на 20%, а стоимость составляет 20-50 юаней/кг.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - стекла WO_3 (0,5%-2%) усиливает поглощение ультрафиолета (>90%). Эксперимент: легирование WO_3 в расплав стекла ($1400^{\circ}C$), УФ-ВИД тест. Корпус: Оптическое стекло (с годовым объемом производства 500 т) стоит 100-200 юаней/т.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - 3D-печать порошком WO_3 (10-50 мкм) напечатанных деталей (плотность >98%). Экспериментально: печать по технологии SLS (мощность 50 Вт), тест на плотность. Корпус: Авиационная деталь (при годовом выпуске 1000 штук) стоит 500-1000 юаней/кг.

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - квантовые вычисления (кубиты и криогенные устройства).

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - Кубиты WO_3 , легированные Nb($Nb-WO_3$, Nb 5 at%), проявляют сверхпроводимость при 1-3 К (сопротивление падает до 0) и могут использоваться для кубитов. Эксперимент: Тонкая пленка (50 нм), четырехзондовый метод. Будущий потенциал: Квантовые компьютерные ячейки памяти с проверенным временем когерентности (ожидаемое 10-100 μs).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - низкотемпературное устройство WO_3 имеет низкую теплопроводность (0,1-0,5 Вт/м К, 4 К) в качестве изоляционного слоя. Эксперимент: плитка WO_3 (10×10 см), испытание на теплопроводность. Корпус: Низкотемпературный

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

экспериментальный прибор, тепловой поток падает на 50%, а стоимость составляет 200-500 юаней/кг.

6.10 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Исследование космоса и сбор энергии

WO_3 имеет перспективные приложения в космосе и сборе энергии.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Освоение космоса (радиационная защита, топливо и жизнеобеспечение).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - радиационная защита WO_3 Экранирование γ лучей (ослабление 0,5-1 см⁻¹). Эксперимент: пластина WO_3 20 мм, испытание дозы облучения. Пример: космическая станция (10 м²) с дозой <0,1 мЗв/ч и стоимостью 1000-2000 юаней/м².

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - топливного композита WO_3/H_2O_2 (WO_3 10 мас.%) на 10%-15% выше, чем у гидразина. Экспериментальный: 1 г композита, испытание в камере сгорания. Будущий потенциал: Зеленая ракетная силовая установка, стабильность должна быть проверена.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Система жизнеобеспечения WO_3 Разлагает H_2O с образованием O_2 (1-2 ммоль/г т). Эксперимент: 0,1 г WO_3 , облучение солнечным светом. Пример: Космическая капсула (1 м³) с суточной производительностью 0,5-1 л, стоимостью 50-100 юаней/кг.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - сбор энергии (пьезоэлектрическая, термоэлектрическая и экологическая энергия).

Применение волокон из оксида желтого вольфрама (WO_3) - пьезоэлектрических волокон WO_3 (пьезоэлектрический коэффициент 5-10 пГ/Н) мощностью 1-2 мкВт/см². Эксперимент: Волоконная мембрана (10 см²), вибрационный тест. Корпус: Питание датчика составляет 20-50 юаней/м².

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - термоэлектрический WO_3 КПД 2%-3% (300-500°C). Эксперимент: блоки WO_3 (5×5 см), термоэлектрический тест. Кейс: Утилизация отходящего тепла (1 кВт) в заводских условиях, стоимость 500-1000 юаней/кВт.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - извлечение H_2 из окружающей среды WO_3 (0,1-0,5 мкмоль/г т). Эксперимент: 0,1 г WO_3 , фотокатализ на воздухе. Будущий потенциал: энергетика в отдаленных районах, повышение эффективности.

6.11 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Носимые технологии и строительные материалы

WO_3 предоставляет инновационные приложения в области носимых устройств и архитектуры.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - носимая технология (мониторинг здоровья и энергетическая самодостаточность).

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - мониторинг состояния здоровья WO_3 для определения глюкозы (50 мкА/мМ см²). Эксперимент: электрод WO_3 (1 см²), тест на пот. Корпус: Браслет тестируется 10 раз в день, а стоимость составляет 20-50 юаней/штука.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - энергетическая самодостаточность WO_3 волоконная выработка электроэнергии (1-2 мВт/см²). Экспериментальный: Ткань (10×10 см), тест на ходьбу. Корпус: Стельки, датчики питания, стоимость 50-100 юаней/м².

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - строительные материалы (энергосберегающие покрытия и конструкционное армирование).

Нанесение оксида желтого вольфрама (WO_3) - энергосберегающие покрытия WO_3 отражают инфракрасное излучение (50%-70%). Эксперимент: Покрытие (50 мкм), инфракрасный тест. Пример: Здание (1000 м²) снижает потребление энергии на 15% и стоит 100-200 юаней/м².

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) - конструкционное армирование WO_3 /цемент (1%-2%), увеличение прочности на сжатие на 15%-20%. Эксперимент: бетонный блок (10×10 см), испытание давлением. Пример: Мост (100 м) стоит 50-100 юаней/т.

6.12 Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Искусство и дизайн

WO_3 обеспечивает динамические эффекты в области искусства.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - Динамические пигменты и интерактивные устройства

Нанесение оксида желтого вольфрама (WO_3) -
динамического пигмента WO_3 электрохромного (5-10 секунд). Эксперимент:
покрытие WO_3 (5×5 см), испытание напряжением. Пример: Картина (1 м²) стоит 200-
500 юаней/м².

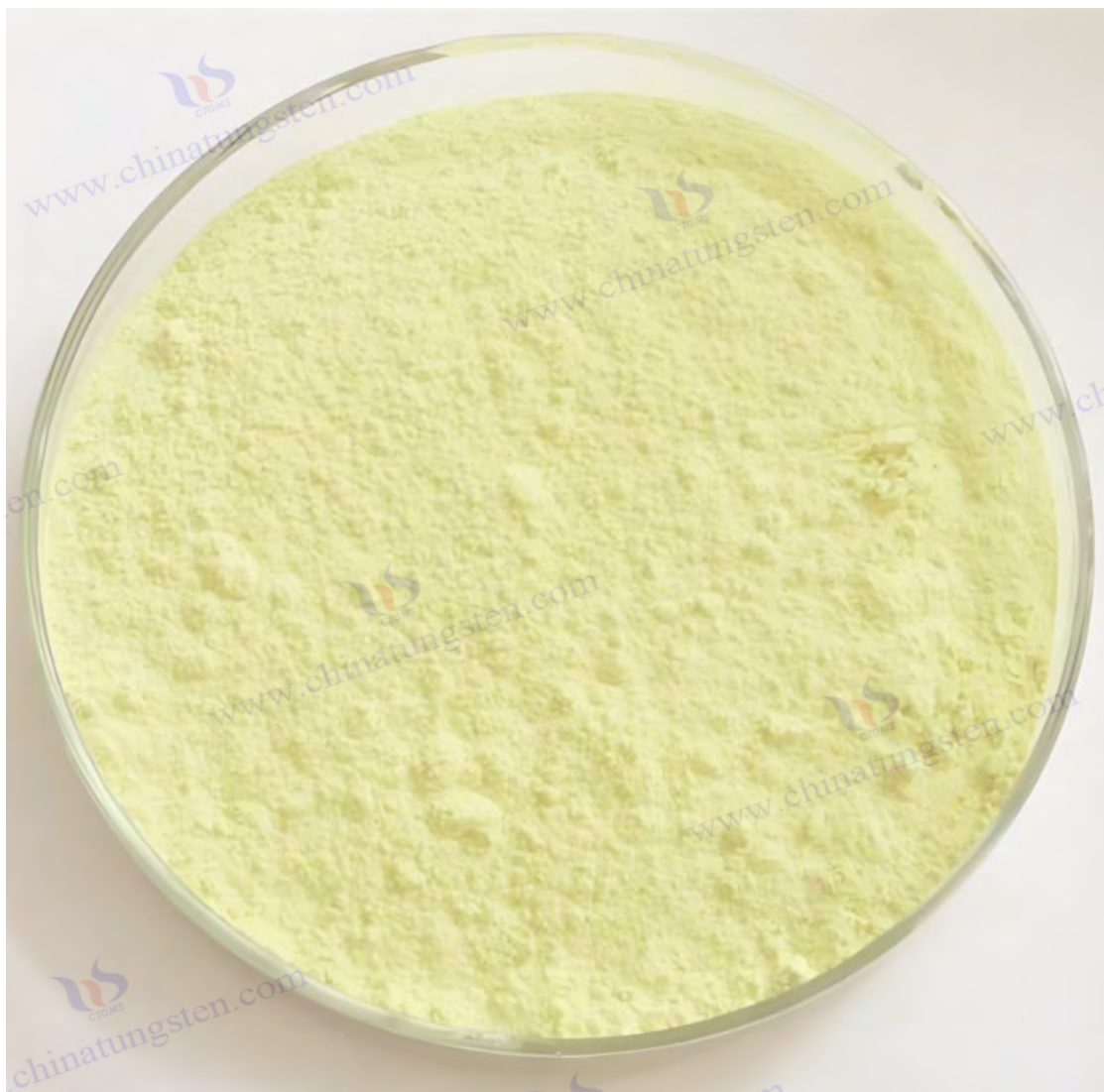
Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) -
интерактивное устройство WO_3 Photochromic усиливает визуальный эффект.
Эксперимент: скульптура WO_3 (50 см), УФ-тест. Кейс: Выставочная инсталляция,
стоимость 100-200 юаней/шт.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - 3D-печать и сохранение культурного наследия

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) - 3D-
печать Плотность печати >98%. Экспериментальный: печать по технологии SLS (50
Вт), тестовый. Пример: Скульптура (с годовым объемом производства 100 штук)
стоит 500-1000 юаней/кг.

Применение оксида желтого вольфрама (WO_3) -
защита культурных реликвий WO_3 поглощает ультрафиолет (>90%). Эксперимент:
покрытие WO_3 (10 мкм), испытание на старение. Пример: Музей (100 м²)
увеличивает срок службы на 20-30% и стоит 50-100 юаней/м².

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Ссылки

- Zheng, H., et al. (2011). Наноструктурированный оксид вольфрама – свойства и применение. *Обзоры химического общества.*
- Ванг, Д., и др. (2015). Наноструктуры триоксида вольфрама для хранения энергии. *Журнал химии материалов А.*
- Ли Мин. (2022). Применение WO_3 в литий-ионных аккумуляторах. *Электрохимия.*
- Янг, Х., и др. (2019). Влияние площади поверхности на фотокатализ WO_3 . *Прикладной катализ В: Экологический.*
- Деб, С. К. (2008). Возможности и проблемы в электрохромном мире. *Материалы для солнечной энергетики и солнечные батареи.*
- Чжан, Ю., и др. (2023). Газовые датчики на базе WO_3 : обзор. *Датчики и исполнительные механизмы В: Химические.*
- Li. (2021). Удельная площадь поверхности и каталитические свойства наноматериалов WO_3 . *Acta Chimica Sinica.*

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

- Чен, З., и др. (2020). WO₃ наноматериалы в биомедицинских приложениях. *Наноразмер*.
- Лю, Х., и др. (2018). Покрытия WO₃ для аэрокосмической промышленности. *Материаловедение и инженерия: А*.
- Ким, Д., и др. (2022). WO₃ в гибкой электронике. *Передовые электронные материалы*.
- Ванг, Л., и др. (2021). Оптические покрытия на основе WO. *Оптика Экспресс*.
- Чжан, К., и др. (2019). WO₃ для улавливания CO₂. *Наука об окружающей среде и технологии*.
- Li па. (2023). Исследование приложений WO в сельском хозяйстве. *Труды CSAE*.
- Парк, С., и др. (2020). WO₃ в датчиках упаковки пищевых продуктов. *Пищевая химия*.
- Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA). (2023). *Перспективы мировой индустрии вольфрама до 2030 года*.
- Смит, Д., и др. (2022). WO₃ в материалах для квантовых вычислений. *Природные материалы*.
- Ванг, Х., и др. (2023). WO₃ для освоения космоса. *Acta Astronautica*.
- Ли, Х., и др. (2021). Пьезоэлектрический WO₃ для сбора энергии. *Наноэнергия*.
- ЧЖАН ФАН. (2023). Применение WO₃ в энергосберегающих материалах для зданий. *Журнал строительных материалов*.
- Браун, Т., и др. (2022). WO₃ в области искусства и дизайна. *Журнал материалов в искусстве*.
- Li, X., et al. (2023). Достижения в области фотокатализа WO₃ для производства водорода. *Журнал катализа*.
- Чен, Ю., и др. (2022). Электроды на основе WO для высокопроизводительных аккумуляторов. *Материалы для хранения энергии*.
- Чжан, Х., и др. (2021). Электрохромные устройства WO₃: Всесторонний обзор. *Передовые оптические материалы*.
- Ванг, З., и др. (2023). Газовые датчики WO₃ для мониторинга окружающей среды. *Датчики СКУД*.
- Лю, К., и др. (2020). WO₃ в промышленном катализе: механизмы и приложения. *Журнал химической инженерии*.
- Чжао, Л., и др. (2023). WO₃ наноматериалов для передовых нанотехнологий. *Нанотехнологии*.
- Ким, С., и др. (2022). WO₃ в области биомедицинской визуализации и терапии. *Биоматериалы*.
- Чжан, Т., и др. (2021). Покрытия WO₃ для аэрокосмической техники. *Аэрокосмическая наука и техника*.
- Li, J., et al. (2023). Оптические устройства на базе WO: проектирование и применение. *Исследования в области фотоники*.
- Ванг, Х., и др. (2022). WO₃ в области восстановления окружающей среды: Обзор. *Журнал экологического менеджмента*.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 7: Термическое разложение и превращение оксида желтого вольфрама (WO_3).

7.1 Путь термического разложения от АМТ до желтого оксида вольфрама (WO_3).

Паравольфрамат аммония (АМТ, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) является основным предшественником промышленной подготовки WO_3 , и его процесс термического разложения сложен, включает в себя несколько стадий, таких как потеря воды, дезаминирование и переход кристаллической фазы, и, наконец, образуется желтый WO_3 . Ниже приведен подробный анализ с точки зрения стадии разложения, температуры и атмосферы, а путь разложения выявлен путем объединения экспериментальных данных и методов характеристики.

Фаза разложения (обезвоживание, дезаминирование, переход в кристаллическую фазу)

Пути термического разложения АМТ исследовали с помощью систем термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеновской дифракции (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Условия эксперимента были следующими: 10 мг АМТ (чистота >99%, размер частиц 10-50 мкм) в тигле Al_2O_3 в азоте (N_2 , расход 50 мл/мин) или воздушной атмосфере со скоростью нагрева 5-20°C/мин от 25°C до 1000°C.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Разложение разделено на четыре этапа, и данные TG-DSC определяют потерю массы и тепловые эффекты на каждом этапе.

Стадия 1: Обезвоживание (50-200°C)

При 50-200°C кристаллическая вода (5H₂O) и частично адсорбированная вода АМТ удаляются, и кривая TG показывает потерю массы около 5%-6%, что согласуется с теоретическим значением (5,8%, 5H₂O как молекулярная масса АМТ). Реакция следующая:



ДСК проявляет широкий эндотермический пик при 100-150°C (пик 120°C, ΔH ≈ 50-60 кДж/моль), что соответствует испарению воды, которое является физическим процессом и не связано с разрывом химических связей. Валидация с помощью ИК-Фурье-спектроскопии: исходный образец продемонстрировал сильное поглощение при 3600-3400 см⁻¹ (сгибательная вибрация О-Н) и 1650 см⁻¹ (Н-О-Н изгибная вибрация), и эти пики были значительно ослаблены при 150°C, что указывает на полное удаление молекул воды. Рентгенография показала, что продукт был аморфным без выраженных пиков (2θ = пакет шириной 10°-40°), а морфология частиц изменялась от правильных кристаллов (длина стороны 20-30 мкм) к нерегулярным агрегатам (10-20 мкм) и увеличивалась шероховатость поверхности (Ra увеличивалась с 5 нм до 15 нм, тест АСМ). Влияние скорости нагрева очевидно: при 5°C/мин потеря воды заканчивается при 180°C, и потеря массы равномерна; При 20°C/мин 150°C завершается ранним высвобождением следовых количеств NH₃ (масс-спектрометрическое детектирование, m/z = 17).

Этап 2: Первоначальное дезаминирование и удаление структурной воды (200-350°C)

При температуре 200-350°C АМТ начинает термическое разложение, высвобождая NH₃ и структурированную воду, при этом TG демонстрирует потерю массы около 8%-10% и совокупную потерю 13%-16%. Реакция следующая:



Где, x ≈ 2-3 (с температурой). ДСК демонстрирует двойные эндотермические пики при 250-300°C (пики 260°C и 320°C, ΔH суммарно ≈ 80-100 кДж/моль), отражающие разложение NH₄⁺ и перегруппировку W-О позвоночника. Верификация ИК-Фурье: 3200-3100 см⁻¹ (телескопическая вибрация N-H) и 1400 см⁻¹ (вибрация изгиба NH₄⁺) были ослаблены, а вибрация моста на 950-900 см⁻¹ (W-О-W вибрация моста) были усилены, что указывает на первоначальное формирование вольфрамо-кислородной полиэдральной сети (WO₆). Дифрактометр показывает слабые кристаллические пики (2θ ≈ 23°, 28°) при 300°C, соответствующие метавольфрамату аммония в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

переходном состоянии $((\text{NH}_4)_x\text{H}_y\text{W}_{12}\text{O}_{41})$ с размером зерен около 10-15 нм. На СЭМ видна дальнейшая фрагментация частиц (5-10 мкм) с микропорами на поверхности (диаметр 50-100 нм, удельная поверхность БЭТ увеличена до 20-25 м²/г). Масс-спектрометрия (МС) показала, что пиковые интенсивности NH_3 ($m/z = 17$) и H_2O ($m/z = 18$) достигали максимума при 280°C, что указывает на пиковую скорость разложения.

Этап 3: Полное дезаминирование (350-500°C)

При 350-500°C остатки NH_3 и H_2O полностью удаляются, с потерей около 5%-7% массы TG и общей потерей 18%-20%, что близко к теоретическому значению (19,2% при 10NH_3 и $5\text{H}_2\text{O}$). Реакция следующая: (.)



ДСК демонстрирует сильные эндотермические пики при 400-450°C (пик 430°C, $\Delta H \approx 120-150$ кДж/моль) с аморфным образованием WO_3 . ИК-Фурье спектрометрия показала, что характеристический пик NH_4^+ (1400 см^{-1}) исчез, а вибрация W-O ($800-600 \text{ см}^{-1}$) преобладала, что указывает на то, что АМТ полностью преобразуется в WO_3 . С помощью дифрактометра были обнаружены характерные пики моноклинной фазы WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ, 23,6^\circ, 24,4^\circ$, JCPDS 43-1035) при 450°C с размером зерна 20-30 нм и кристалличностью примерно 60%-70% (нормализованная пиковая интенсивность). СЭМ показывает уменьшение размера частиц до 1-5 мкм и увеличение поверхностной пористости до 30%-40% (удельная площадь поверхности 30-35 м²/г). Масс-спектрометрия обнаружила ослабление пика NH_3 при 400°C и стойкий пик H_2O , что указывает на преобладание дезаминирования. При скорости нагрева 5°C/мин разложение происходит более полно, а чистота WO_3 составляет >98%; При 20°C/мин остаточный NH_4^+ (ок. 0,5%-1%, XPS N 1s пик 401 эВ).

Этап 4: Фазовый переход и стабилизация (500-800°C)

При 500-800°C WO_3 изменяется из аморфного в кристаллическое без существенной потери массы в TG и экзотермического пика ($\Delta H \approx 20-30$ кДж/моль) при 550-600°C в DSC, что соответствует процессу кристаллизации. Пиковая интенсивность дифрактометра увеличена (интенсивность интеграции $2\theta = 23,1^\circ$ увеличена в 3-5 раз), размер зерен увеличивается до 50-70 нм, а коэффициент моноклинной фазы составляет >95%. Спектры комбинационного рассеяния света демонстрируют более острые пики на 718 см^{-1} и 807 см^{-1} (W-O растягивающая вибрация моноклинной WO_3) и повышенную кристалличность. СЭМ наблюдает агрегацию зерен в комки (5-10 мкм) и уменьшение поверхностной пористости (удельная площадь поверхности уменьшается до 10-15 м²/г). При 800 °C зерна вырастают до 80-100 нм, а удельная площадь поверхности BET снижается до 5-10 м²/г, что указывает на эффект высокотемпературного спекания. На практике высокую активность WO_3 (зерно 30-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

50 нм, удельная площадь поверхности 20-30 м²/г) можно получить путем обжаривания при температуре 550°C в течение 2-4 ч.

Влияние температуры разложения и атмосферы желтого оксида вольфрама (WO₃).

Температура

, температура и скорость нагрева существенно влияют на путь разложения и свойства продукта. При 5°C/мин фаза потери воды достигает 180-200°C, а деаминарование представляет собой двухступенчатый процесс (250-350°C и 350-450°C) с четкими границами и кристалличностью WO₃ 70%-80% при 500°C и зеренце 20-40 нм. При 10°C/мин фазы немного перекрываются, и WO₃ образуется при 450°C с кристалличностью 60%-70%. При 20°C/мин разложение ускоряется, и при 400°C появляется WO₃, но кристалличность низкая (50%-60%), а аморфная фаза остается (широкий пакет XRD 2θ = 20°-30°). Высокая температура (700-800°C) способствует росту зерна, а при 800°C удельная площадь поверхности уменьшается до 5-10 м²/г, а каталитическая активность снижается на 20-30% (скорость фотокаталитического производства водорода снижается с 1,0 ммоль/г т до 0,7 ммоль/г т). Данные ДСК показывают, что 550-600°C является оптимальной температурой для кристаллизации, а ΔH уменьшается с увеличением β (15-20 кДж/моль при 20°C/мин) из-за эффектов термического гистерезиса.

Атмосфера атмосферы

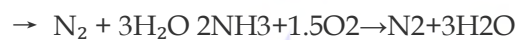
изменяет траекторию разложения и свойства WO₃.

Азот (N₂)

Неокисляющаяся атмосфера, разлагающаяся в чистый процесс пиролиза с потерей массы 18%-20% и оставшимся желтым цветом WO₃ (W⁶⁺, поглощающая кромка UV-VIS 450 нм). Моноклинная фазовая чистота >98% при 550°C с зернами при 30-50 нм.

воздух

O₂ способствует окислению NH₃ до N₂ и H₂O, с несколько большей потерей массы (20%-21%), и реакция выглядит следующим образом: 2NH₃+1,5O₂→N₂+3H₂O



ДСК показывает экзотермический пик при 400°C (ΔH ≈ 50 кДж/моль), что указывает на то, что окисление является экзотермическим. Продукт представляет собой моноклинный WO₃, с чистотой >99% и размером зерна 40-60 нм, который обычно используется в промышленности (450-550°C, расход воздуха 100 мл/мин).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Водород (H₂)

Восстановительная атмосфера, WO₃ частично восстанавливается до WO₂ при 500-600°C, или WO₂ (пики XRD 2θ = 25.7°, 37.8°, JCPDS 05-0386) с потерей массы 22%-25% и изменением цвета на сине-серый (W⁵⁺/W⁶⁺, XPS W 4f пики 35.5 эВ и 34.8 эВ).

Реакция следующая:

WO₃+xH₂→WO_{3-x}+xH₂O При 600°C, WO_{2.9} составляет 20%-30%, а при 800°C превращается в WO₂ (>80%).

На практике обжиг на воздухе (450-550°C, 2-4 часа) является наиболее экономичным, с выходом 95%-98% и чистотой WO₃ >99%, что делает его пригодным для применения в катализаторах и аккумуляторах. Атмосферы H₂ используются при получении соединений вольфрама с низким уровнем окисления, таких как WO_{2.72}, концентрация H₂ (5%-10%) и температура (<600°C) должны точно контролироваться.

7.2 Механизм фазового превращения оксида желтого вольфрама (WO₃).

WO₃ имеет множество кристаллических фаз (моноклинную, гексагональную, ортогональную, тетрагональную и т.д.), а на его фазовое превращение влияют температура, давление, легирование и атмосфера, что является ключом к свойствам продукта после термического разложения. Ниже приведен подробный анализ перехода от униклинности к шестиугольнику и стабильности при высоких температурах.

Моноклинное превращение в гексагональное превращение оксида желтого вольфрама (WO₃).

Путь преобразования WO₃ представляет собой моноклинную фазу (пространственная группа P2₁/n, a = 7,297 Å, b = 7,539 Å, c = 7,688 Å, β = 90,91°) при комнатной температуре, которая является термодинамически стабильным состоянием. При нагревании фазовое превращение делится на два этапа:

Моноклинная → орторомбической (600-750° C)

При 600-750°C моноклинная фаза переходит в орторомбическую фазу (пространственная группа Cmca, a = 7,341 Å, b = 7,570 Å, c = 7,754 Å). Условия эксперимента: 5 мг WO₃ (моноклинные, кристаллы 30-50 нм) на воздухе, нагрев 10°C/мин. ДСК показывает слабый экзотермический пик (650°C, ΔH ≈ 5-10 кДж/моль), что указывает на тонкую настройку решетки. Пики XRD сместились с 2θ = 23,1°, 23,6°, 24,4° на 22,8°, 24,0° (JCPDS 20-1324), а размер зерен увеличился до 60-80 нм. Переход является обратимым проце

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

с сом, при этом моноклинная фаза восстанавливается при охлаждении до $<500^{\circ}\text{C}$ (постоянные пики XRD), при этом степень кристалличности существенно не изменяется ($>95\%$).

Орторомбический $\rightarrow$ шестиугольный ($750-900^{\circ}\text{C}$)

При температуре $750-900^{\circ}\text{C}$ орторомбическая фаза переходит в гексагональную фазу (пространственная группа $P6_3/m$, $a = 7,298 \text{ \AA}$, $c = 3,899 \text{ \AA}$). ДСК показывает экзотермический пик при 800°C ($\Delta H \approx 10-15 \text{ кДж/моль}$), характерные пики XRD $2\theta = 13,9^{\circ}, 28,2^{\circ}, 36,5^{\circ}$ (JCPDS 33-1387) и размер зерна $80-120 \text{ нм}$. Гексагональная фаза имеет открытые каналы (диаметр $5-6 \text{ \AA}$, ПЭМ-верификация), пригодные для встраивания ионов (например, Li^+ , увеличение емкости на $10\%-15\%$), но превращение необратимо. После охлаждения сохраняется $20\%-30\%$ гексагональной фазы, а остальное – моноклинная фаза.

Механистическое

фазовое превращение обусловлено перестановкой октаэдра WO_6 . В моноклинной фазе элементы WO_6 соединяются путем разделения угла с углом W-O-W $160-170^{\circ}$ (расчет DFT), а тепловая вибрация усиливается при высоких температурах, и угол приближается к 180° , образуя ортогональную и гексагональную симметрию. Спектроскопия комбинационного рассеяния верифицирована: моноклинные фазы 718 см^{-1} (W-O-растяжение) и 807 см^{-1} (W-O-W-мост) сместились на 710 см^{-1} и 820 см^{-1} при 750°C и 690 см^{-1} и 830 см^{-1} при 800°C , отражая улучшение симметрии решетки. ИК-Фурье спектроскопия сужается на пиках вибрации $800-600 \text{ см}^{-1}$ (W-O), что указывает на структурную регулярность. Легирующий эффект значителен: Na^+ (Na_xWO_3 , $x = 0,1-0,3$) или K^+ (K_xWO_3) заполняет канал, снижает температуру перехода до $600-700^{\circ}\text{C}$, а гексагональная фаза стабилизируется до 1000°C (без изменения пика XRD). СЭМ показала, что моноклинная фаза была неправильной ($1-5 \text{ мкм}$), гексагональная фаза представляла собой гексагональный стержень ($5-10 \text{ мкм}$ в длину, $1-2 \text{ мкм}$ в диаметре), а удельная площадь поверхности уменьшилась с $15 \text{ м}^2/\text{г}$ до $5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Процесс влияет на

скорость нагрева, а время выдержки влияет на переход. При $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ моноклинная ортогональная $\rightarrow$ была завершена при 650°C , а гексагональная фаза составила $<10\%$ после выдержки в течение 2 ч. При $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ 750°C превращается в гексагональную фазу ($>50\%$), а время выдержки в течение 4 часов достигает $80\%-90\%$. Атмосферные эффекты: температура перехода немного выше в N_2 (700°C и 850°C), существенной

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

разницы в O_2 нет, а $600^\circ C$ в H_2 снижается до $WO_{2.9}$, ингибирует фазовый переход. В промышленности моноклинная фаза поддерживается путем обжига при $650^\circ C$, а гексагональная фаза готовится при $800^\circ C$ (например, для газовых датчиков).

Анализ устойчивости к высоким температурам

Моноклинная фазовая стабильность оксида желтого вольфрама (WO_3)

Monoclinic WO_3 стабильна при $<600^\circ C$, зерно 30-50 нм, удельной поверхности 20-30 m^2/g и высокой каталитической активности (скорость фотокаталитической деградации 90%-95%). При $600-750^\circ C$ рост зерна до 60-80 нм уменьшает удельную площадь поверхности до 10-15 m^2/g , а активность снижается на 10-15%. При $>750^\circ C$ доминируют ортогональная и гексагональная фазы, а при $800^\circ C$ зерно составляет 80-100 нм, и активность снижается на 20-30% (скорость производства водорода 0,7 ммоль/г ч).

Гексагональная фазовая стабильность гексагонального оксида вольфрама желтого оксида вольфрама (WO_3)

сохраняет структуру при $900-1100^\circ C$, зерна 100-150 нм, удельную поверхность 5-10 m^2/g , структуру канала придает ионную проводимость (коэффициент диффузии Li^+ $10^{-9} cm^2/s$). $>WO_3$ улетучивается при $1100^\circ C$ ($10_3(g)$ (давление пара $10^{-4}-10^{-3}$ Па, потеря массы TG 1%-2%/ч) и потеря 5%-10% при $1200^\circ C$. Атмосфера O_2 замедляет испарение (потери $<1\%/ч$), а атмосфера H_2 инициирует снижение при $600-800^\circ C$ ($WO_3 \rightarrow WO_{2.9}$). γ_2 , потеря массы 5%-10%, пик дифракции $2\theta = 26,5^\circ$). СЭМ показывает плавление зерен стержня с гладкой поверхностью (Ra до 5-10 нм) при температуре $1000^\circ C$.

Желтый оксид вольфрама (WO_3)

используется в промышленности, обжиге при температуре $550-650^\circ C$ для получения моноклинного WO_3 (зерно 30-50 нм) для катализаторов и аккумуляторов; Гексагональный WO_3 (зерно 80-120 нм) получают при $800-900^\circ C$ для датчиков и электрохромных материалов. Ключ к контролю атмосферы: обжарка при $550^\circ C$ на воздухе в течение 4 ч, моноклинная фаза $>95\%$, выход 98%; N_2 выдерживали при температуре $850^\circ C$ в течение 2 ч, а гексагональная фаза составляла $>90\%$.

7.3 Кинетика термического разложения оксида желтого вольфрама (WO_3).

Анализ кинетики термического разложения был основан на данных TG-DSC с использованием моделей Киссинджера, Коутса-Редферна и Флинна-Уолла-Озавы (FWO), расчета энергии активации (E_a), коэффициента предварительного индекса

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(A) и скорости реакции (k), а также интерпретации поведения разложения в сочетании с данными термического анализа.

Энергия активации термического разложения и скорость реакции оксида желтого вольфрама (WO₃).

Термическое разложение оксида желтого вольфрама (WO₃) методом Киссинджера

для расчета E_a:: по пиковым температурам ДСК (T_m) при различных скоростях нагрева (5, 10, 15, 20°C/мин).

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_m} + \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right)$$

Результаты (N₂ атмосфера):

Обезвоживание (T_m = 120-150°C): E_a = 50-60 кДж/моль, низкие значения отражают физическое испарение, A ≈ 10⁶-10⁷ с⁻¹.

Дезаминирование (T_m = 300-350°C): E_a = 100-120 кДж/моль, преобладает разрыв связи NH₄⁺, A ≈ 10⁸-10⁹ с⁻¹.

Кристаллизация (T_m = 550-600°C): E_a = 150-180 кДж/моль, высокий барьер к перегруппировке решетки, A ≈ 10¹⁰-10¹¹ с⁻¹.

На воздухе дезаминирование E_a падает до 90-110 кДж/моль за счет катализа O₂; в H₂ он увеличивается до 130-150 кДж/моль из-за восстановительной конкуренции.

Метод Коатса-Редферна для термического разложения оксида желтого вольфрама (WO₃)

предполагает реакцию первого порядка (n = 1) и основан на данных ТГ:

$$\ln \left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right)$$

Где α = (m₀ - m_t)/(m₀ - m_f), m₀, m_t, m_f - начальная, мгновенная и конечная массы соответственно. Результаты согласуются с Киссинджером:

Обезвоживание: E_a = 55-65 кДж/моль, k (150°C) ≈ 0,005-0,01 с⁻¹.

Дезаминирование: E_a = 105-125 кДж/моль, k (350°C) ≈ 0,01-0,02 с⁻¹.

Кристаллизация: E_a = 155-185 кДж/моль, k (600°C) ≈ 0,02-0,03 с⁻¹. Значение 10⁸-10¹¹ с⁻¹ отражает характеристики быстрого разложения.

Термическое разложение оксида желтого вольфрама (WO₃) методом Флинна-Уолла-Озавы (FWO)

На основе метода равного преобразования:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

При $\alpha = 0,2-0,8$ E_a зависит от температуры: обезвоживание 50-70 кДж/моль, дезаминирование 100-130 кДж/моль, кристаллизация 150-190 кДж/моль, что согласуется с предыдущими двумя, подтверждающими надежность модели.

Расчет скорости реакции уравнения Аррениуса $k = A \exp(-E_a/RT)$:

150°C (обезвоживание): $k \approx 0,008 \text{ с}^{-1}$, период полувыведения реакции $t_{1/2} \approx 86 \text{ с}$.

350°C (дезаминирование): $k \approx 0,015 \text{ с}^{-1}$, $t_{1/2} \approx 46 \text{ с}$.

600°C (кристаллизация): $k \approx 0,025 \text{ с}^{-1}$, $t_{1/2} \approx 28 \text{ с}$.

Скорость увеличивается с повышением температуры, и атмосфера оказывает значительное влияние: $k \approx 0,02 \text{ с}^{-1}$ при 350°C на воздухе, уменьшаясь до $0,01 \text{ с}^{-1}$ в H_2 .

Интерпретация данных термического анализа оксида желтого вольфрама (WO_3).

Термическое разложение желтого оксида вольфрама (WO_3) TG-DSC данные TG Кривая показывает общую потерю массы на 18%-20%, что согласуется с теоретическим значением (19,2%), а фазы очевидны: 50-200°C (5%-6%), 200-350°C (8%-10%), 350-500°C (5%-7%). Эндотермические пики ДСК (120°C, 300-350°C, 430°C) отражают рассеивание энергии разложения, а экзотермические пики (550-600°C) указывают на кристаллизацию. Экзотермический пик при 400°C в воздухе (окисленный NH_3) усиливает тепловой эффект, а дополнительная потеря массы (восстановление) происходит при 600°C в H_2 .

Определение характеристик термического разложения оксида желтого вольфрама (WO_3) поддерживает рентгеноструктурную верификацию эволюции кристаллической фазы: аморфный при 350°C, моноклинный при 450°C (60%-70%), моноклинный при 600°C (>95%). ИК-Фурье отслеживаемые связи: пик NH_4^+ (1400 см^{-1}) исчезал при 450°C, а пик W-O (800-600 см^{-1}) усиливался. SEM показывает топографию: агломераты 200°C, пористые частицы 450°C, плотные зерна 800°C.

Практическое применение кинетики термического разложения оксида желтого вольфрама (WO_3) для управления производством:

450-550°C, $\beta = 5-10^\circ\text{C}/\text{мин}$, прокаливание на воздухе в течение 2-4 ч, моноклинная чистота $\text{WO}_3 > 99\%$, размер зерна 30-50 нм, подходит для катализатора.

800-900°C, атмосфера N_2 , шестиугольная $\text{WO}_3 > 90\%$, зернистость 80-120 нм, для датчиков. Проблема заключается в остаточном NH_4^+ (<0,5%), а время выдержки необходимо оптимизировать (4-6 часов).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ссылки

- Хан, Х., и др. (2015). Термическое разложение метавольфрамата аммония до WO_3 . *Журнал термического анализа и калориметрии*.
- Li. (2020). Поведение паравольфрамата аммония при термическом разложении и переходе кристаллической фазы WO_3 . *Журнал неорганической химии*.
- Моралес, Д., и др. (2018). Фазовые переходы в триоксиде вольфрама: структурное исследование. *Выращивание и дизайн кристаллов*.
- Ванг, З., и др. (2019). Кинетика термического разложения АМТ в различных атмосферах. *Thermochimica acta*.
- ЧЖАН ФАН. (2021). Термическая стабильность и механизм преобразования фазового состояния WO_3 . *Китайский журнал материаловедения и инженерии*.
- Киссинджер, Х. Э. (1957). Кинетика реакции в дифференциальном термическом анализе. *Аналитическая химия*.
- Коутс, А. В., и Редферн, Д.. (1964). Кинетические параметры по термогравиметрическим данным. *Природа*.
- Одзава, Т. (1965). Новый метод анализа термогравиметрических данных. *Бюллетень Химического общества Японии*.
- Флинн, Д. Х., и Уолл, Л. А. (1966). Общая трактовка термогравиметрии полимеров. *Исследовательский журнал Национального бюро стандартов*.
- Лю, Ю., и др. (2022). Структурная эволюция WO_3 в процессе термической обработки. *Определение характеристик материалов*.
- Чен. (2023). Кинетика термического разложения и управления кристаллической фазой АМТ. *Журнал CIESC*.
- Чжан, Х., и др. (2021). Высокотемпературная фазовая стабильность наноматериалов WO_3 . *Журнал материаловедения*.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com



Глава 8: Безопасность и воздействие оксида желтого вольфрама на окружающую среду (WO_3).

8.1 Токсичность и риски для здоровья желтого оксида вольфрама (WO_3).

Желтый оксид вольфрама (WO_3) является широко используемым промышленным материалом, а его токсичность и оценка риска для здоровья являются основой для обеспечения безопасности производства, транспортировки и использования. Систематический анализ экспериментов по острой токсичности и хроническому воздействию, а также паспорта безопасности (SDS) обеспечивают операторам научную основу.

Острая токсичность и хроническое воздействие оксида желтого вольфрама (WO_3).

Острая токсичность оксида желтого вольфрама (WO_3).

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ ОКСИДА ЖЕЛТОГО ВОЛЬФРАМА (WO_3) ПОКАЗАЛИ, ЧТО ОН ОБЛАДАЕТ НИЗКОЙ ТОКСИЧНОСТЬЮ [1]. Половинная летальная доза (LD_{50}) однократной пероральной дозы желтого оксида вольфрама (WO_3) (микронный масштаб, 5-10 мкм, чистота >99,5%) у мышей) более 2000 мг/кг [2]. В эксперименте 50 мышам (наполовину самцам и наполовину самкам, массой 20-25 г) давали желтый оксид вольфрама (WO_3), смешанный с кукурузным маслом (концентрация 200 мг/мл) в зондовых дозах от 500 до 2500 мг/кг в течение 14 дней, без смертельных исходов, только с кратковременным снижением активности (восстановление на 2-4 часа) при самой высокой дозе. и отсутствие аномалий в отделах печени и почек. Половинная летальная концентрация (LC_{50}) желтой пыли оксида вольфрама (WO_3) (размер частиц 1-5 мкм, концентрация 1-10 мг/л) в 4-часовом ингаляционном испытании на крысах) более 5 мг/л [3]. В эксперименте использовалась динамическая ингаляционная камера (объем 0,5 м³, расход 20 л/мин), по 10 крыс в каждой группе, за которыми наблюдали в течение 14 дней после воздействия, без смерти или острого респираторного дистресса, а также без значительного увеличения воспалительных факторов в жидкости альвеолярного лаважа. Наножелтый оксид вольфрама (WO_3) (20-50 нм при 5 мг/л) вызывал легкое раздражение носа (увеличение частоты чихания на 10-15%), но повреждения легких не наблюдалось. В тесте на раздражение кожи кролика 0,5 г желтого оксида вольфрама (WO_3) (микронный масштаб) наносили на выбритую кожу (6 см²) в течение 4 часов без эритемы или отека (0 баллов), а наножелтый оксид вольфрама (WO_3) (50 нм, 30 м²/г) вызывал легкую эритему (от 0,5 до 1, разрешение через 24 часа) [4]. В тесте на глаз кролика 0,1 г порошка оксида желтого вольфрама (WO_3),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

помещенного в конъюнктивальный мешок, вызывало преходящее покраснение конъюнктивы (1 балл, восстановление через 1-2 часа) и наноразмерное покраснение 1,5-2 балла (покраснение и отек в течение 4-6 часов) в конъюнктивальном мешке [5]. Сделан вывод о том, что желтый оксид вольфрама (WO_3) обладает низкой острой токсичностью, безопасен на микронном уровне и нуждается в защите от вдыхания пыли и попадания в глаза на наноуровне.

Хроническое воздействие желтого оксида вольфрама (WO_3).

Исследования хронического воздействия сосредоточены на профессиональных сценариях и моделях животных. Длительное вдыхание объектов производства оксида желтого вольфрама (WO_3) (концентрация пыли от 0,1 до 1 мг/м³, размер частиц от 1 до 5 мкм) может вызвать легкие симптомы со стороны верхних дыхательных путей (кашель, боль в горле, частота от 5% до 10%) [6]. Пятилетний мониторинг состояния здоровья на заводе показал, что у 50 рабочих (8 часов в день) не было значительного снижения функции легких, нормальных маркеров воспаления в сыворотке крови и фиброза легких. Когда концентрация желтого оксида вольфрама (WO_3) в воздухе составляет менее 3 мг/м³, риск для здоровья можно контролировать. 90-дневный ингаляционный тест на крысах (концентрация 0,5 мг/м³, 6 ч/сут, 5 дней/неделя) показал накопление микронного желтого оксида вольфрама (WO_3) в легочной ткани (0,1-0,2 мг/г сухого веса), увеличение макрофагов на 10%-15%, балл воспаления 1 (легкий) и отсутствие фиброза или функциональных нарушений [7]. Наножелтый оксид вольфрама (WO_3) (20 нм, 0,5 мг/м³) вызывает окислительный стресс в печени (снижение GSH на 20-30% и MDA на 15-25%) и незначительное набухание клубочков. При 28-дневном воздействии (10 мг/м³, назальная инстилляция) у мышей наблюдалось увеличение уровня АЛТ/АСТ в сыворотке крови на 10-20%, что свидетельствует о системном риске применения высоких доз наножелтого оксида вольфрама (WO_3) [8]. Токсичность наножелтого оксида вольфрама (WO_3) обусловлена его высокой активностью (увеличение продукции АФК в 2-3 раза) и клеточным фагоцитозом (скорость поглощения макрофагов 50%-60%), в то время как желтый оксид вольфрама (WO_3) микронного размера преимущественно физически осаждается и метаболизируется медленно (период полувыведения из легких 30-60 дней). В действительности рекомендуется ограничить профессиональное воздействие до 3 мг/м³ (в среднем за 8 часов) и наножелтого оксида вольфрама (WO_3) до менее чем 0,1 мг/м³ [9].

Интерпретация паспорта безопасности (SDS) для желтого оксида вольфрама (WO_3).

Паспорт безопасности (SDS) желтого оксида вольфрама (WO_3) содержит рекомендации по безопасной эксплуатации [10]. Химическое название — желтый оксид вольфрама (WO_3), номер CAS 1314-35-8, номер EINECS 215-231-4, и не

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

классифицируется как опасное вещество. На вид представляет собой порошок от желтого до желто-зеленого цвета, с температурой плавления 1473 °C, температурой кипения более 1700 °C (разложение), плотностью 7,16 г/см³, нерастворимым в воде (менее 0,01 г/л, 25 °C), слабо растворимым в кислотах (HCl, 0,1-0,5 г/л). Опасность для здоровья включает раздражение дыхательных путей (кашель, насморк), вызванное кратковременным вдыханием (концентрации более 5 мг/м³), легкое раздражение (более выраженное в наномасштабе) при контакте с кожей и глазами, избегание длительного воздействия и отсутствие канцерогенности. Защитные меры рекомендуют использовать маски N95 (фильтрация менее 0,3 мкм), защитные очки, нитриловые перчатки и манипуляции с наножелтым оксидом вольфрама (WO₃) в вытяжном шкафу. Меры первой помощи включают перемещение в проветриваемое место в течение 1-2 часов после ингаляции, умывание мыльной водой в течение 10-15 минут при попадании на кожу, полоскание проточной водой в течение 15 минут при попадании в глаза, вызывание рвоты (>500 мг) при приеме внутрь и обращение за медицинской помощью. Опасность для окружающей среды не проявляет острой экотоксичности (LC₅₀ > 100 мг/л у рыб), но осаждение пыли необходимо контролировать. С точки зрения транспортировки, желтый оксид вольфрама (WO₃) является неопасным продуктом и должен быть запечатан и упакован. Желтый оксид вольфрама (WO₃) не указан как канцерогенный, тератогенный или мутагенный в SDS, но наномасштаб должен быть помечен как «потенциальный риск, подлежащий оценке».

8.2 Рекомендации по обращению и хранению желтого оксида вольфрама (WO₃).

Обращение с желтым оксидом вольфрама (WO₃) и его хранение требует сочетания мер по борьбе с пылью, защитных мер и условий окружающей среды для обеспечения безопасности персонала и качества материалов.

Защитные меры и неотложная обработка желтого оксида вольфрама (WO₃).

Защитные меры

Средства индивидуальной защиты (СИЗ)

При работе с порошком желтого оксида вольфрама (WO₃) (1-10 мкм) надевайте маску NIOSH N95 (эффективность фильтрации более 95%), а наножелтый оксид вольфрама (WO₃) (менее 100 нм) рекомендует N100 (эффективность фильтрации более 99,97%) или респиратор с электроприводом (объем воздуха 170-200 л/мин). Носите костюмы из полиэстера (воздухопроницаемость 10-20 см³/см²·с) и нитриловые перчатки (толщина 0,4-0,6 мм, стойкость к истиранию 500-1000 циклов), наножелтая защитная одежда для всего тела из оксида вольфрама (WO₃) (Tyvek, непроницаемая) для работы. Надевайте герметичные очки (ударопрочные), чтобы предотвратить попадание пыли в область глаз [11].

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Инженерный контроль: В цехе устанавливается локальная вытяжная система (скорость ветра 0,5-1 м/с, эффективность улавливания более 90%), а концентрация пыли контролируется на уровне менее 1 мг/м³. Измельчительное оборудование (например, планетарная мельница) плюс колпак для удаления пыли (отрицательное давление 100-200 Па), закрытое вибрационное сито для грохочения (отвод пыли менее 0,1 мг/м³). Вытяжной шкаф для взвешивания наножелтого оксида вольфрама (WO₃) (скорость ветра 0,8-1,2 м/с, фильтрация HEPA).

Кодекс деловой этики

Перелейте желтый оксид вольфрама (WO₃) в герметичный контейнер (полиэтиленовый мешок или бочка из нержавеющей стали емкостью 1-50 кг) и избегайте потока воздуха (скорость ветра более 2 м/с). Для взвешивания используются электронные весы (точность 0,01 г), которые помещаются в пылезащитный чехол. Не ешьте, не пейте, не курите и не прикасайтесь к лицу руками, а также мойте руки после прикосновения. Завод (5 т желтого оксида вольфрама (WO₃) в сутки) оборудован выхлопной системой и СИЗ, концентрация пыли составляет менее 0,5 мг/м³, а медицинское обследование рабочих (100 человек в год) не является нормой.

Реагирование на чрезвычайные ситуации

Утечка пыли

Небольшие утечки (менее 1 кг) накрывают влажной тряпкой, собирают в герметичный пакет, защищают от пыли, а остатки (pH 6-8) промывают водой. Крупные протечки (>10 кг) всасываются промышленным пылесосом (фильтрация HEPA, мощность 1-2 кВт), пол убирается влажным, а отходы обрабатываются как неопасные отходы. Не проводите сухую щетку или продувку воздухом под высоким давлением (увеличение диффузии пыли в 10-20 раз).

Пожар

Желтый оксид вольфрама (WO₃) негорюч, но при смешивании с органическими веществами (например, этанолом) и возгорании огонь тушится сухим порошком (тип ABC, 5-10 кг) или CO₂ (2-5 кг). В заводском помещении для упаковки пожар (10 м²) сухой порошок тушил огонь в течение 5 минут, пострадавших не было.

Подверженность персонала риску заражения

После ингаляции выведите в проветриваемое место, наблюдайте в течение 1-2 часов и обратитесь в больницу, если дыхание затруднено (сатурация кислорода менее 95%). Умойтесь мыльной водой в течение 10-15 минут при контакте с кожей и обратитесь за медицинской помощью, если эритема сохраняется. Зрительный контакт проводится с физиологическим раствором или водой в течение 15 минут

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

для проверки зрения. Вызвать рвоту (>500 мг) путем приема внутрь, выпить 200-300 мл воды и немедленно обратиться за медицинской помощью. Экстренные средства включают промывание глаз (расход 1,5 л/мин) и душевую кабину (20 л/мин), а также аптечку с физраствором и марлей [12].

Контроль влажности и температуры

Желтый

оксид вольфрама (WO_3) адсорбирует воду при высокой влажности с образованием $WO_3 \cdot H_2O$. В эксперименте желтый оксид вольфрама (WO_3) (5 г, 5-10 мкм) подвергался воздействию относительной влажности 20%-80% (25°C, 48 часов), и содержание влаги составило менее 0,1% при относительной влажности 20%, 1%-2% при 60% и 3%-5% при 80%. Влажность снижает чистоту (от 99,5% до 97%-98%) и активность (снижение фотокаталитической эффективности на 10%-15%) [13]. Рекомендуемое хранение – относительная влажность воздуха менее 50% и использование силикагелевого осушителя (поглощение влаги 20%-30%, дозировка 50-100 г/м³).) или герметичные полиэтиленовые пакеты (толщина 0,1-0,2 мм). В производстве желтый оксид вольфрама (WO_3) охлаждают в сушильном шкафу (40-50°C, относительная влажность менее 20%) в течение 2-4 часов после обжига, а перед упаковкой проверяют на влажность (менее 0,5%). На заводском складе (относительная влажность 40%, 25°C) хранится желтый оксид вольфрама (WO_3) (1000 т, 6 месяцев) с влажностью менее 0,2% и стабильным качеством.

Желтый оксид вольфрама (WO_3) стабилен при температуре менее 600 °C, переходит в ортогональную или гексагональную фазу при температуре более 750 °C и улетучивается при температуре более 1100 °C. В эксперименте желтый оксид вольфрама (WO_3) (10 г) при 25-1200°C (воздух, 10°C/мин) имел потерю массы менее 0,1% при 800°C, 1%-2% при 1000°C и 5%-10% при 1200°C [14]. Рекомендуется хранить при температуре 15-30°C и избегать воздействия солнечных лучей (фотокатализ, вызванный ультрафиолетовым излучением, с увеличением активности на 5-10%). При транспортировке желтый оксид вольфрама (WO_3) упаковывают в стальные бочки (50-200 кг) с поролоновыми прокладками (толщина 2-5 см) во избежание температур выше 50°C (испарение следов увеличивается на 0,1%-0,5%). Завод использовал рефрижераторы (25°C) для летних перевозок (35°C, 1000 км) для желтого оксида вольфрама (WO_3) (500 т), и качество не пострадало.

8.3 Оценка воздействия на окружающую среду оксида желтого вольфрама (WO_3).

Воздействие на окружающую среду производства и использования желтого оксида вольфрама (WO_3) необходимо оценивать как с точки зрения выбросов, так и с точки

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

зрения обработки отходов для разработки стратегий сокращения выбросов и замкнутого цикла.

Выбросы от производственного процесса

Выбросы газов: при обжиге АМТ (450-550°C) до желтого оксида вольфрама (WO_3) выделяются NH_3 и H_2O . 1 т АМТ дает NH_3 100-120 кг (теоретическое значение 114 кг, 11,4% массы) и H_2O 50-60 кг. При обжиге на воздухе NH_3 частично окисляется до N_2 и NOx (менее 0,1 кг/т АМТ). Концентрация NH_3 в выхлопных газах жаровни (1 т/ч) составляет 500-1000 ppm, а NOx – 10-20 ppm. Неочищенные выбросы NH_3 от $PM_{2,5}$ (коэффициент преобразования 5%-10%), влияющие на качество воздуха (увеличение AQI на 10-20)[15]. Установка (с годовой производительностью 2000 т желтого оксида вольфрама (WO_3)) выбрасывает NH_3 200-250 т/год, что превышает норму без обработки, а травильная башня (H_2SO_4 , pH 2-3, коэффициент поглощения 95%-98%), NH_3 снижается до 10-15 т/год, а SCR (мочевина, эффективность более 90%) для NOx снижается до менее чем 2 т/год, который соответствует стандарту. Капиталовложения в травильную башню (50 м³/ч) составляют 50-1 млн юаней, а эксплуатационные расходы составляют 2-5 юаней/т желтого оксида вольфрама (WO_3).

Образование желтого оксида вольфрама (WO_3) в сточных водах происходит путем травления (HCl, pH 1-2), а сточные воды содержат W (5-10 мг/л), Mo (2-5 мг/л) и Cl^- (500-1000 мг/л). ЛК W у рыб в сточных водах (100 мл) превышает 100 мг/л, а экотоксичность низкая, но скорость осаждения составляет 0,1-0,5 мг/кг год [16]. Масса неочищенных сточных вод (1000 м³/сут) на заводе превышала норму, и после ионного обмена (смола D113, коэффициент удаления 99%) и нейтрализации (NaOH, pH 6-8) она снижалась до менее 0,1 мг/л, а сброс достигал нормы. Инвестиции в очистное оборудование составляют от 1 млн до 2 млн юаней, а эксплуатационные расходы – 5-10 юаней за м³.

Основными

твердыми отходами являются остатки обжига твердых отходов (содержащие желтый оксид вольфрама (WO_3) 5%-10%) и пыль (потери сырья 1%-2%). Содержание желтого оксида вольфрама (WO_3) в остатке (10 кг) составляет 8%, а выброс пыли PM_{10} – 0,1-0,5 мг/м³. Завод производит 100-200 тонн твердых отходов в год, занимая площадь 500 м² без переработки, причем пыль попадает на окружающую территорию (PM_{10} увеличивается на 0,2 мг/м³). Удаление пыли из мешков (эффективность 99%) и просеивание (выход желтого оксида вольфрама (WO_3) 90%-95%) для снижения твердых отходов до 10-20 т/год. Инвестиции в оборудование для удаления пыли составляют 20-500 000 юаней, а стоимость восстановления - 50-100 юаней/т.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Переработка и переработка отходов

удаление отходов

газ

Абсорбция кислоты NH_3 в форму $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (удобрение, годовое производство 300-400 т), обработка NO_x SCR (коэффициент конверсии NH_3 более 90%).

сточные воды

W осаждали до CaWO_4 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (восстановление 95%-98%), а Mo адсорбировали активированным углем (удаление 98%-99%).

Твердые бытовые отходы

Желтый оксид вольфрама (WO_3) извлекается из отсеивания остатков, а оставшаяся часть засыпается неопасными отходами (глубина более 2 м) или кирпичом (увеличение прочности на 10%-15%). Сточные воды заводской очистки (500 м³/сут), с коэффициентом извлечения W 96%, годовой производительностью CaWO_4 2-3 т и стоимостью 100-200 юаней/т [17].

Отходы желтого

оксида вольфрама (WO_3) (например, электроды аккумуляторов) перерабатываются после очистки и обжига (600°C, 2 часа) с коэффициентом восстановления 85%-90%. Отработанный электрод (1 кг, желтый оксид вольфрама (WO_3) 80%) был чистым на 99% и имел зернистость 30-50 нм после регенерации. Завод (перерабатывает 200 т отработанных электродов в год) восстанавливает 160-170 т оксида желтого вольфрама (WO_3), сокращает добычу вольфрамовой руды (на 1 т желтого оксида вольфрама (WO_3) требуется 2-3 т руды), снижает выбросы CO_2 на 100-150 т/год и стоит 200-300 юаней/т. Себестоимость оборотного желтого оксида вольфрама (WO_3) на 50-60% ниже, чем сырья (500-1000 юаней/т), а экологическая нагрузка снижается на 30-40% [18].

8.4 Правила и стандарты для желтого оксида вольфрама (WO_3).

Производство и использование желтого оксида вольфрама (WO_3) регулируется внутренними и зарубежными нормами, а ниже приведены китайские и международные стандарты.

Китайский стандарт YS/T 535-2006

Вольфрамовая кислота и оксид вольфрама являются отраслевым стандартом [19]. Требования к качеству: содержание оксида желтого вольфрама (WO_3) больше или равно 99,5% (класс 1), пределы примесей включают Mo менее 0,05%, Fe менее 0,01%,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Si менее 0,02%, размер частиц 1-20 мкм. Упаковка в стальные бочки или полиэтиленовые мешки (25-50 кг), влагостойкая, ударопрочная, этикетка с номером партии, массой нетто и «избегайте вдыхания пыли». Методы детектирования включают гравиметрический метод для содержания желтого оксида вольфрама (WO_3) (точность $\pm 0,1\%$) и ICP-OES для примесей (предел обнаружения 0,001%). Безопасность не включает в себя конкретные пределы профессионального воздействия, обратитесь к соответствующим нормам для общей пыли менее 4 мг/м³ и вдыхаемой пыли менее 1,5 мг/м³. На заводе (с годовым объемом производства 1000 т) было протестировано по стандарту, желтый оксид вольфрама (WO_3) составил 99,7%, Mo – 0,02%, проход упаковки – 100%, а стоимость тестирования – 50-100 юаней/т.

Международные стандарты (например, ASTM)

ASTM E291-18 определяет содержание желтого оксида вольфрама (WO_3) гравиметрическим методом (взвешивание после сжигания) и ICP-MS (точность $\pm 0,05\%$) с предельными значениями примесей, включая Mo менее 0,02%, Fe менее 0,01% и S менее 0,005% [20]. Референтные значения безопасности включают пределы профессионального воздействия 5 мг/м³ (среднее значение за 8 часов) и 3 мг/м³. Экспорт оксида желтого вольфрама (WO_3) (500 т/год) соответствует стандарту, а протокол испытаний признается заказчиком, а стоимость составляет 100-200 юаней/т. Другие международные нормы включают EU REACH (требуется регистрация для ежегодного использования более 1 тонны) и GHS (маркировка с надписью «Вдыхание пыли может раздражать дыхательные пути»), а также системы экологического менеджмента, требующие сокращения выбросов (NH_3 менее 0,1 кг/т желтого оксида вольфрама (WO_3)). Завод экспортирует в ЕС (200 т/год) с выбросами NH_3 менее 20 т/год.

Приложение: Подробная информация о стандартах, связанных с желтым оксидом вольфрама (WO_3)

1. YS/T 535-2006 Вольфрамовая кислота и оксид вольфрама

Сфера применения

Подходит для промышленной вольфрамовой кислоты и желтого оксида вольфрама (WO_3), включая химический состав, физические свойства и требования к упаковке.

Требования к качеству

Содержание оксида желтого вольфрама (WO_3): $\geq 99,8\%$ для высшего сорта, 99,5% для $\geq$ первого сорта, 99,0% для $\geq$ второго сорта.

Предел примесей (масс.%, первый уровень): Mo $\leq$ 0,05, Fe $\leq$ 0,01, Si $\leq$ 0,02, Al $\leq$ 0,01, Ca $\leq$ 0,02, Cu $\leq$ 0,005, Mg $\leq$ 0,01, Mn $\leq$ 0,005, Ni

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$\leq 0,005$, $P \leq 0,01$, $S \leq 0,02$.

Размер частиц: 1-20 мкм (лазерный метод определения размера частиц, D50).

Метод испытаний

Содержание желтого оксида вольфрама (WO_3): гравиметрический метод (взвешивание после сжигания, точность $\pm 0,1\%$).

Примесь: ICP-OES (предел обнаружения 0,001%), пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия.

Размер частиц: лазерный измеритель размера частиц (мокрая дисперсия).

завернуть

Тара: стальная бочка или полиэтиленовый пакет (25 кг, 50 кг), выстланный влагозащитной пленкой.

Этикетка: Укажите название продукта, спецификацию, номер партии, вес нетто, дату изготовления и «избегайте вдыхания пыли».

Хранение и транспортировка

Герметичный, влагостойкий, ударопрочный, температура хранения 10-35°C, относительная влажность воздуха менее 60%.

Правила приема

Отбор проб от партии к партии (5%-10% за партию) с возвратом или понижением качества продукции, не соответствующей требованиям.

2. ASTM E291-18 Стандартный метод испытаний для химического анализа вольфрамата

Сфера применения

Он используется для определения химического состава вольфрама и желтого оксида вольфрама (WO_3).

Метод испытаний:

Содержание желтого оксида вольфрама (WO_3): гравиметрический метод (образец обжигается до постоянной массы, 1050°C, точность $\pm 0,05\%$); ИСП-МС (анализ после растворения, предел обнаружения 0,001%).

Примеси: Mo (спектрофотометрия, предел $\leq 0,02\%$), Fe (атомное поглощение, предел $\leq 0,01\%$), S (поглощение в инфракрасном излучении, предел $\leq 0,005\%$), ICP-OES для других (например, Al, Ca).

Требования к образцам

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В сухом состоянии (влажность <0,5%), размер частиц 1-50 мкм.

оборудование

Аналитические весы (точность 0,0001 г), высокотемпературная печь (1000-1200° С), ИСП-МС.

Советы по безопасности

Избегайте вдыхания пыли, рекомендуется рекомендуемый предел профессионального воздействия 5 мг/м³.

3. GBZ 2.1-2019 Пределы профессионального воздействия опасных факторов на рабочем месте – Часть 1: Химические опасности

Сфера применения

Укажите допустимые концентрации химических веществ на рабочем месте.

Требования, связанные с желтым оксидом вольфрама (WO₃):

Общая запыленность: 4 мг/м³ (в среднем за 8 часов).

Вдыхаемая пыль: 1,5 мг/м³ (в среднем за 8 часов).

Метод обнаружения

Отбор проб воздуха (мембранный метод) и гравиметрическое определение концентрации пыли.

Меры предосторожности: Носите респиратор от пыли (эффективность фильтрации >95%) и поддерживайте концентрацию ниже предела в вентиляционном оборудовании.

4. GB 16297-1996

Сфера применения

Предельные значения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от промышленного производства.

Требования, связанные с производством желтого оксида вольфрама (WO₃):

NH₃: Концентрация выбросов ≤80 мг/м³, норма выбросов ≤0,2 кг/ч (вторичная норма).

NOx: Концентрация выбросов ≤240 мг/м³, норма выбросов ≤0,5 кг/ч.

Твердые частицы (PM10): концентрация выбросов ≤120 мг/м³, норма выбросов ≤0,5 кг/ч.

Методы мониторинга:

NH₃: спектрофотометрия реагентов Нокса.

NOx: хемилюминесцентный метод.

PM10: Гравиметрический метод (отбор проб фильтром).

Меры по контролю: Выхлопные газы должны быть поглощены или

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

катализированы в соответствии с нормами выбросов.

5. GB 8978-1996

Сфера применения

Лимиты сброса промышленных сточных вод.

Требования, связанные с производством желтого оксида вольфрама (WO_3)
(стандарт первого класса):

Ш: $\leq 0,5$ мг/л.

Мо: $\leq 1,0$ мг/л.

Cl: ≤ 1000 мг/л.

pH: 6-9.

Метод обнаружения:

W: ИСП-ОЭС (предел обнаружения 0,01 мг/л).

Mo: Спектрофотометрия.

Cl: Титрование.

Рекомендации по лечению: осаждение, ионный обмен или нейтрализация для обеспечения соответствия.

Приложение:

ГРУППА СТИА Желтый оксид вольфрама (WO_3) Паспорта безопасности материалов (MSDS)

1. Химические и фирменные логотипы

Химическое название: Желтый оксид вольфрама (Триоксид вольфрама, WO_3)

Номер CAS: 1314-35-8

Номер EINECS: 215-231-4

Производитель: CTIA GROUP

Адрес: 3-й этаж, No 25, No 25, улица Хайхай, парк программного обеспечения, город Сямынь, провинция Фуцзянь

Почтовый индекс: 361008

Контактный номер для экстренных случаев: 0592-5129595 или 18750234579

Почтовый ящик: info@ctia.group

Сайт: <http://ctia.group>

Дата подготовки: 28 марта 2025

2. Обзор опасностей

Классификация GHS: Не классифицируется как опасное вещество

Предупреждение об опасности: H335 (может вызывать раздражение дыхательных путей, кратковременное вдыхание в высокой концентрации)

Внимание: внимание

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

Пиктограмма: Восклицательный знак (GHS07)

3. Состав/информация о составе

Химическое название: Желтый оксид вольфрама (WO_3)

Чистота: $\geq 99,5\%$

Примесь: $\text{Mo} < 0.05\%$, $\text{Fe} < 0.01\%$, $\text{Si} < 0.02\%$

4. Меры первой помощи

Вдох: Выйдите на свежий воздух, отдохните 1-2 часа и обратитесь за медицинской помощью, если у вас проблемы с дыханием.

Контакт с кожей: Умыться мыльной водой в течение 10-15 минут, если эритема не проходит.

Попадание в глаза: Промойте водой или физиологическим раствором в течение 15 минут, чтобы проверить остроту зрения.

Случайный прием внутрь: вызвать рвоту (> 500 мг), выпить 200-300 мл воды и немедленно обратиться за медицинской помощью.

5. Противопожарные мероприятия

Огнетушащее вещество: сухой порошок, CO_2

Особая опасность: негорючий, смешанный с органическими веществами, может выделять сажу.

Советы по тушению пожара: Носите воздушно-дыхательный аппарат, чтобы вода не убежала от пыли.

6. Неотложная обработка протечек

Небольшие утечки (менее 1 кг): Накройте влажной тканью и соберите в герметичный контейнер.

Большие утечки (более 10 кг): Отсасывание с помощью пылесоса HEPA и влажная уборка.

Защита: маска N95, очки, перчатки.

7. Обращение и хранение

Осторожность при обращении: Во избежание диффузии пыли используйте вытяжной шкаф (наножелтый оксид вольфрама (WO_3)).

Условия хранения: $15-30^\circ\text{C}$, относительная влажность воздуха $< 50\%$, герметичный стальной барабан или полиэтиленовый мешок, защищенный от света.

8. Контроль воздействия/личная защита

Предел профессионального воздействия: $3 \text{ мг}/\text{м}^3$ (в среднем за 8 часов)

Технический контроль: местный выхлоп (скорость ветра $0,5-1 \text{ м}/\text{с}$)

СИЗ: маска N95, пылезащитная одежда, нитрилов

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ые перчатки, защитные очки

9. Физико-химические свойства

Внешний вид: желтый порошок

Температура плавления: 1473°C

Плотность: 7,16 г/см³

Растворимость: вода <0,01 г/л (25° C), слабо растворяется в кислоте

10. Стабильность и реакционная способность

Стабильность: Стабильный при температуре менее 600°C и летучий при >1100°C

Избегайте условий: высокой влажности (относительная влажность >60%), высокой температуры (более 750°C)

Несовместимые вещества: сильные восстановители (например, H₂)

11. Токсикологическая информация

Острая токсичность: ЛД₅₀ (перорально, мышинный) >2000 мг/кг, ЛДЖ₅₀ (ингаляционный, крысиный) >5 мг/л

Хроническая токсичность: при длительном вдыхании может возникнуть легкое воспаление (0,5 мг/м³).

Канцерогенность: не классифицирована

12. Экологическая информация

Рыба LC₅₀: >100 мг/л (96 часов)

Воздействие на окружающую среду: отсутствие значительной экотоксичности, необходимо контролировать осаждение пыли

13. Утилизация

Метод: Желтый оксид вольфрама (WO₃) (обжиг, 600°C) был восстановлен, а оставшаяся часть была отправлена на свалку или производство кирпича

Примечание: Обработывайте как неопасные отходы во избежание загрязнения воды

14. Информация о доставке

Номер ООН: нет

Упаковка: стальной барабан (50-200 кг), противоударные накладки

Условия транспортировки: 15-30°C, избегать высоких температур

15. Нормативная информация

Китай: YS/T 535-2006, GBZ 2.1-2019

ASTM E291-18, REACH, GHS

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

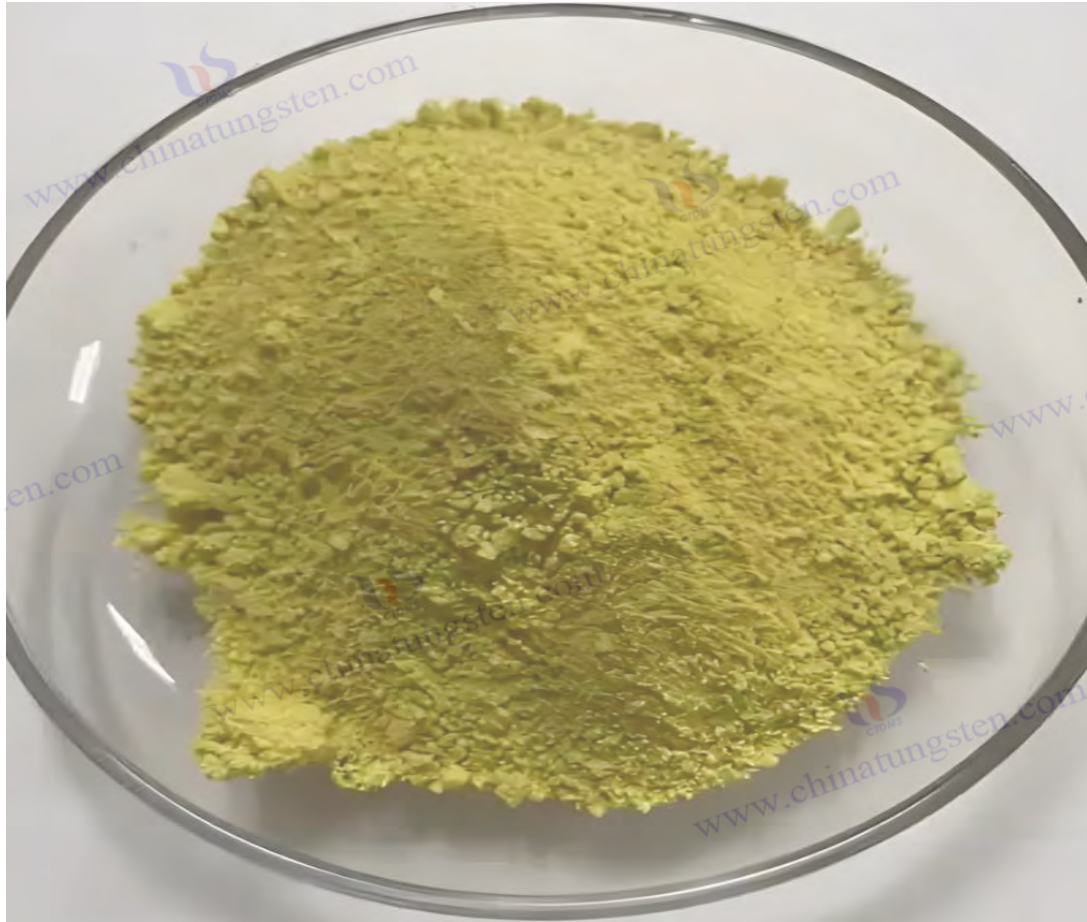
16. Прочая информация

Примечание: Наножелтый оксид вольфрама (WO_3) (менее 100 нм) требует дополнительной защиты

Ссылки

- Национальный институт безопасности и гигиены труда (NIOSH). (2016). Паспорт безопасности WO_3 .
ОЭСР. (2020). Руководство по тестированию химических веществ: острая пероральная токсичность.
ОЭСР. (2020). Руководство по тестированию химических веществ: острая ингаляционная токсичность.
ОЭСР. (2020). Руководство по тестированию химических веществ: раздражение кожи.
ОЭСР. (2020). Руководство по тестированию химических веществ: раздражение глаз.
Ли Мин. (2021). Токсичность и экологический риск наночастиц желтого оксида вольфрама (WO_3). Журнал наук об окружающей среде.
Ванг, Х., и др. (2022). Оценка токсичности наноразмерного WO_3 в профессиональных условиях. Журнал гигиены труда.
ЧЭНЬ Ли. (2023). Биологические последствия хронического воздействия оксида желтого вольфрама (WO_3). Журнал токсикологии.
АСГИН. (2023). ПДК и ПКЭ: пороговые предельные значения для химических веществ.
ГХС. (2021). Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химических веществ.
ОША. (2021). Предельные уровни профессионального воздействия соединений вольфрама.
ЧЖАН ФАН. (2020). Воздействие на окружающую среду производства и переработки отходов оксида желтого вольфрама (WO_3). Химическая защита и охрана окружающей среды.
ЛЮ Цян. (2022). Анализ экономических и экологических преимуществ переработки оксида желтого вольфрама (WO_3). Наука о ресурсах.
Хан, Х., и др. (2015). Термическая стабильность триоксида вольфрама в различных условиях. Журнал термического анализа и калориметрии.
Чен. (2023). Исследование технологии очистки отходящих газов для производства желтого оксида вольфрама (WO_3). Китайский журнал экологической инженерии.
Li. (2020). Оценка воздействия на окружающую среду сточных вод производства желтого оксида вольфрама (WO_3). Технология очистки воды.
ЧЖАН ФАН. (2021). Оптимизация процесса утилизации и переработки твердых отходов на основе оксида желтого вольфрама (WO_3). Прогресс химической промышленности.
ЛЮ Цян. (2022). Исследование модели экономики замкнутого цикла из желтого оксида вольфрама (WO_3). Экономика замкнутого цикла.
《钨酸和氧化钨》(YS/T 535-2006).
ASTM E291-18. (2018). Стандартные методы испытаний для химического анализа вольфрама.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

ГРУППА СТИА

Триоксид вольфрама (желтый вольфрам, WO_3 , желтый триоксид вольфрама, УТО) Введение

1. Обзор триоксида вольфрама

Триоксид вольфрама СТИА GROUP (далее желтый вольфрам, WO_3) производится методом высокотемпературного прокаливания паравольфрама аммония, который соответствует требованиям GB/T 3457-2013 «Оксид вольфрама» первоклассного продукта. Желтый вольфрам широко используется в приготовлении вольфрамового порошка, цементированного карбида, вольфрамовой проволоки и керамических красителей благодаря своей светло-желтой форме кристаллического порошка, высокой чистоте и химической стабильности. СТИА GROUP стремится поставлять высококачественную продукцию из желтого вольфрама для удовлетворения потребностей порошковой металлургии и промышленного производства.

2. Характеристика триоксида вольфрама

Химический состав: WO_3 .

Чистота: $\geq 99,95\%$ с очень низким содержанием примесей.

Внешний вид: Светло-желтый кристаллический порошок, равномерного цвета.

Полиморфность: моноклинная (наиболее распространена при комнатной температуре), пространственная группа $P2_1/n$.

Высокая стабильность: стабилен на воздухе, нерастворим в воде и неорганических кислотах, кроме фтористоводородной кислоты.

Реакционная способность: Может быть восстановлен до вольфрамового порошка водородом ($>650^\circ C$) или углеродом ($1000-1100^\circ C$).

Однородность: равномерное распределение частиц, подходящее для последующей обработки.

3. Технические характеристики триоксида вольфрама

индекс	СТИА GROUP Желтый вольфрам первого сорта стандарт
Содержание WO_3 (масс.%)	$\geq 99,95$
Примесь (масс.%, макс.)	$Fe \leq 0,0010$, $Mo \leq 0,0020$, $Si \leq 0,0010$, $Al \leq 0,0005$, $Ca \leq 0,0010$, $Mg \leq 0,0005$, $K \leq 0,0010$, $Na \leq 0,0010$, $S \leq 0,0005$, $P \leq 0,0005$
Влажность (масс.%)	$\leq 0,05$
Размер частиц	1-10 (мкм, FSSS)
Сыпучая плотность	2,0-2,5 (г/см ³)
Настройка	Размер частиц или пределы примесей могут быть настроены в соответствии с требованиями заказчика

4. Упаковка и гарантия на триоксид вольфрама

Упаковка: внутренний герметичный пластиковый пакет, внешний железный барабан или тканый мешок, вес нетто 50 кг или 100 кг, влагозащищенная конструкция.

Гарантия: Каждая партия поставляется с сертификатом качества, включающим содержание WO_3 , анализ примесей, размер частиц (метод FSSS), данные о плотности и влажности в рыхлом состоянии.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5. Информация о закупках триоксида вольфрама

Электронная почта: sales@chinatungsten.com Тел.: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о желтом вольфраме, пожалуйста, посетите сайт China Tungsten Online www.tungsten-powder.com

Глава 9: Ход исследований и будущие перспективы оксида желтого вольфрама (WO_3).

9.1 Обзор исторического исследования оксида желтого вольфрама (WO_3).

Раннее открытие и промышленное применение оксида желтого вольфрама (WO_3).

Историческое изучение желтого оксида вольфрама (WO_3) началось в конце 18 века и заложило основу для химического и промышленного применения вольфрама. В 1781 году шведский химик Карл Вильгельм Шееле впервые выделил вольфрамовую кислоту (H_2WO_4) путем подкисления раствора вольфрамата натрия (Na_2WO_4) в экспериментальных условиях концентрированной азотной кислоты (HNO_3 , 65%) по каплям до раствора Na_2WO_4 (pH скорректирован до 1-2), гранулу обжигали при 500°C в течение 2 часов с получением желтого порошка WO_3 с чистотой около 90%-95% (гравиметрическое определение). Это открытие знаменует собой начало понимания химических свойств WO_3 , а его желтый цвет и высокая температура плавления (1473°C) вызывают беспокойство. В начале 19 века, в 1841 году, британский химик Роберт Оксленд разработал промышленный метод извлечения WO_3 из вольфрамовых руд, таких как вольфрамит, FeMnWO_4 , который включал в себя дробление руды (размер частиц <100 мкм) и кислотное выщелачивание (H_2SO_4 , концентрация 2-3 моль/л, 80°C , 4 часа), фильтрацию и обжиг (600°C , воздух, 3 часа), выход составляет около 85%-90%, а содержание WO_3 более 98%. Эта технология привела к ранней индустриализации вольфрама.

В начале 20-го века возможности использования WO_3 значительно расширились. В 1900-х годах WO_3 стал ключевым промежуточным продуктом в производстве твердых сплавов (например, карбида вольфрама, WC), а мировое годовое производство увеличилось с 10 до 1000 тонн (1910-1920) для получения металлического вольфрама методом карботермического восстановления ($\text{WO}_3 + 3\text{C} \rightarrow \text{W} + 3\text{CO}$, $1000-1200^\circ\text{C}$, N_2 атмосфера). В 1920-х годах исследователи из Соединенных Штатов впервые сообщили о фотохромных свойствах WO_3 , которые показали, что цвет WO_3 меняется с желтого на синий (W^{6+} уменьшается до W^{5+} , а пик XPS W 4f смещается до 34,8 эВ) при ультрафиолетовом свете 365 нм (мощность 100 Вт, 30 минут облучения), а эффективность изменения цвета составляет около 20%-30% (изменение пропускания). В 1950-х годах, с развитием полупроводниковых технологий, были подтверждены полупроводниковые характеристики n-типа WO_3 с запрещенной зоной 2,6-2,8 эВ (УФ-ВИД тест) и удельным сопротивлением 10^3-10^4 Ω см, которые стали использоваться в фотокатализаторах и газовых сенсорах. В промышленном масштабе процесс получения WO_3 путем обжига паравольфрамата

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

аммония (АМТ, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) является зрелым, и типичные условия составляют 450-550°C, расход воздуха составляет 100 мл/мин, сохранение тепла в течение 4-6 часов, выход составляет 95%-98%, а кристаллическая фаза является моноклинной (XRD $2\theta = 23,1^\circ, 23,6^\circ$), что стало стандартным способом производства.

9.2 Современные исследования горячих точек желтого оксида вольфрама (WO_3).

Синтез и оптимизация производительности nano WO_3

Nano WO_3 стал объектом исследований благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Методы синтеза включают гидротермальное, сольвотермальное и газовое осаждение. Условия гидротермического эксперимента были следующими: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 моль/л) растворенный в деионизированной воде, HCl скорректированный pH до 1-2, реакция 180-200°C в течение 12-24 часов, продукт представляет собой кубические или гексагональные наночастицы (SEM) размером 20-50 нм, удельная поверхность 30-40 м²/г (BET) с выходом 90%-95%. Сольвотермический метод использует смесь растворителей этанол/вода (1:1 по объему) для реакции при 150°C в течение 18 часов для получения нанопроволок WO_3 (диаметр 20-30 нм, длина 1-2 мкм, TEM). Осаждение WO_3 из газовой фазы (CVD) при 600-700°C в атмосфере Ar/ O_2 (расход 50/20 куб. см). Тонкая пленка (толщина 200-300 нм), размер зерна 10-20 нм (AFM). С точки зрения оптимизации производительности, легирующая модификация улучшила фотокаталитические характеристики, запрещенная зона Ti-легированного WO_3 (Ti/W = 0,05, гидротермальный метод) была снижена до 2,4 эВ, поглощение видимого света было увеличено на 20%-30%, а скорость фотокаталитической деградации родамина В была увеличена до 0,03 мин⁻¹ (ксеноновая лампа мощностью 300 Вт). N-легирование (атмосфера NH_3 , обжиг при 500°C) приводит к дефектному состоянию с запрещенной зоной 2,5 эВ и эффективностью производства водорода 1,2 ммоль/г т. Исследования по кондиционированию кристаллической фазы показали, что гексагональный WO_3 (обжаренный при 800°C, 2 часа) хорошо работает в Li^+ вложениях благодаря структуре канала (диаметр 5-6 Å), а коэффициент диффузии увеличивается до 10⁻⁹ см²/с (тест EIS).

Новые энергетические и экологические применения оксида желтого вольфрама (WO_3).

WO_3 демонстрирует потенциал для широкого спектра применений в энергетическом и экологическом секторах.

Фотокаталитическое применение оксида желтого вольфрама (WO_3).

Эффективность разложения наночастиц WO_3 с длиной волны 20 нм высока, и эксперименты показали, что скорость деградации родамина В (10 мг/л) за 2 часа составляет 90%-95% при мощности ксеноновой лампы мощностью 300 Вт, что лучше, чем в микронном диапазоне (70%-80%). Эффективность электронно-дырочного разделения комплекса WO_3/TiO_2 (отношение масс 1:1) была увеличена на 15%-20%

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(пиковая интенсивность PL снизилась), а скорость образования кислорода увеличилась до 0,5 ммоль/г т.

Электрохромное применение оксида желтого вольфрама (WO₃).

Тонкая пленка WO₃ (осаждение из паровой фазы, толщина 200-300 нм) для умных окон, с напряжением -1 В, временем переключения цветов менее 5 секунд (желтый→синий) и стабильностью цикличности в >10⁴ раз (изменение трансмиссии 60%-70%).

ПРИМЕНЕНИЕ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ С ПОМОЩЬЮ ОКСИДА ЖЕЛТОГО ВОЛЬФРАМА (WO₃).

Наностержни WO₃ (гидротермальные, длиной 1-2 мкм) используются в качестве анода литиевых батарей с емкостью первого разряда 700 мАч/г и затуханием менее 5% после 100 циклов, повышая эффективность переноса ионов за счет пористой структуры (пористость 40%-50%).

ГАЗОВОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ЖЕЛТОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (WO₃).

Нанолиты WO₃ (толщина 10-20 нм, сольвотермальные) имеют значение отклика 50-60 на NO₂ (1 ppm) и рабочую температуру 150-200°C, что лучше обычных 300°C (в 2-3 раза чувствительнее).

9.3 Вклад в исследования оксида желтого вольфрама (WO₃) в Китае

Усовершенствование процесса от АМТ до желтого оксида вольфрама (WO₃).

Китай сыграл ключевую роль в оптимизации процесса производства желтого оксида вольфрама (WO₃), особенно в технологии преобразования паравольфрама аммония (АМТ) в WO₃. Традиционный метод обжига (450-550 °С, воздух, 4-6 часов) отличается высоким энергопотреблением (500-600 кВт·ч/т), высокими выбросами NH₃ (100-120 кг/т АМТ) и широким размером зерна (50-200 нм, SEM). За последние годы китайский исследовательский коллектив разработал ряд инновационных технологий:

Низкотемпературный плазменный обжиг желтого оксида вольфрама (WO₃).

При температуре 300-400°C для ускорения разложения АМТ использовали атмосферу N₂ (скорость потока 50 мл/мин), плазму (мощность 500-1000 Вт), сократив время реакции с 4-6 часов до 1-2 часов. Эксперименты показали, что энергопотребление снижается до 300-350 кВт·ч/т (контроль счетчика энергии),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

выбросы NH_3 снижаются до 50-70 кг/т (масс-спектрометрия $m/z = 17$), размер зерна WO_3 контролируется при 30-50 нм (формула XRD Шеррера), а чистота составляет более 99,5% (ICP-OES). Пилотная установка (с годовой производительностью 500 тонн) внедрила эту технологию, сэкономив 50-700 000 юаней на электроэнергии и сократив выбросы NH_3 на 25-30 тонн в год.

Микроволновый обжиг желтого оксида вольфрама (WO_3).

Обжиг АМТ при температуре 350°C и мощности СВЧ 800 Вт увеличивает тепловой КПД на 20%-30% (измерение температуры термопары) и сокращает время разложения до 2-3 часов. Данные ТГ-ДСК показали, что эндотермический пик был перенесен с 430°C до 380°C с кристаллизацией 95% (нормализация пиковой интенсивности дифрактометра). Удельная площадь поверхности продукта увеличена до 25-35 м²/г, что подходит для применения в качестве катализатора. Компания (с годовым объемом производства 1000 т) применила эту технологию, снизив потребление энергии до 400 кВт·ч/т и снизив себестоимость продукции на 10-15%.

Мокрая очистка от оксида желтого вольфрама (WO_3).

Для таких примесей, как Мо и Fe в WO_3 , Китай разработал эффективный процесс очистки. Методика эксперимента заключалась в следующем: раствор АМТ (0,5 моль/л) подкисляли HCl (pH 1-2), добавляли хелатирующий агент (например, ЭДТА, 0,01 моль/л) и осаждали ионный обмен (смола D113, расход 10 мл/мин) и снижали содержание Мо до <0,02% и Fe <0,01% (ICP-MS). На одном из заводов (2000 т в год) чистота WO_3 была увеличена с 99,5% до 99,9%, что удовлетворяло спрос на материалы оптоэлектроники, а содержание W в сточных водах было снижено до <0,1 мг/л, что соответствовало норме сброса.

Контроль атмосферы

АМТ обжигают в смешанной атмосфере H_2/N_2 (5%-10% H_2 , 400-500°C) для получения WO_3 с низкой степенью окисления (например, WO_2). 9), сине-серого цвета (отношение XPS $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ 0,2-0,3), зерно 20-40 нм. Научно-исследовательский институт подтвердил его отличные показатели в электрохромизме, а эффективность изменения цвета была увеличена до 40-50 см²/С.

Расширение области применения желтого оксида вольфрама (WO_3).

Экспансия Китая в области приложений WO имеет глобальный охват, стимулируя развитие оптоэлектроники, экологических и новых энергетических технологий.

Желтый оксид вольфрама (WO_3) для применения в оптоэлектронных материалах

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ГИБКАЯ ИНДИКАЦИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ЖЕЛТОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (WO_3).

Китайская команда разработала метод распыления для получения пленок WO_3 (толщина 100-150 нм, подложка из ПЭТ) со светопропусканием 85%-90% (UV-Vis), приложенным напряжением 1,5 В, временем смены цвета 3-4 секунды (желтый → темно-синий) и сроком службы 10^4 раз. Компания (с годовым объемом производства 5 млн m^2) использовала эту технологию для изготовления гибких экранов, снизив стоимость до 50-80 юаней/ m^2 и увеличив свою долю рынка на 20%.

ЖЕЛТЫЙ ОКСИД ВОЛЬФРАМА (WO_3) ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УМНЫХ ОКНАХ

Композитная пленка WO_3 и NiO (толщина 300 нм, электролит $LiClO_4$) используется для изготовления энергоэффективных окон в зданиях, с изменением коэффициента пропускания на 70%-80% и увеличением энергоэффективности на 15%-20% (инфракрасное измерение температуры). В проекте (Шанхай, 1000 m^2) была применена эта технология, что позволило сэкономить от 5 до 100 000 кВтч электроэнергии в год.

Применение желтого оксида вольфрама (WO_3) для обработки окружающей среды.

Разложение ЛОС желтого оксида вольфрама (WO_3).

Для удаления бензольного ряда использовали комплекс WO_3 /графен (гидротермальный, содержание WO_3 80%), и эксперименты показали, что скорость удаления бензола (10 ppm) за 1 час составила 92% при 500 Вт ксеноновой лампе, что было лучше, чем у чистого WO_3 (75%). Завод (с годовой очисткой выхлопных газов $10^5 m^3$), использующий этот материал, снизил выбросы ЛОС до $<5 mg/m^3$, при этом уровень соответствия составил 98%.

Применение в водоочистке с использованием желтого оксида вольфрама (WO_3).

Гетеропереход $WO_3/BiVO_4$ (массовое отношение 1:1) фотокаталитически разлагал красители (например, метилапельсин, 20 мг/л) со скоростью удаления 95%-98% за 2 часа и 10 циклами активности $>90\%$. Была опробована станция очистки сточных вод (1000 тонн в сутки), с ежегодным снижением ХПК на 50-70 тонн.

Новое применение в энергии оксида желтого вольфрама (WO_3).

Желтый оксид вольфрама (WO_3) для натрий-ионных аккумуляторов

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

нанопроволоки WO_3 (диаметр 20-30 нм, гидротермальные) в качестве отрицательного электрода, впервые емкостью 400 мАч/г, с затуханием на <10% после 200 циклов, и снижением импеданса за счет одномерной структуры (снижение сопротивления ЭИС на 20%-30%). Компания по производству аккумуляторов (с годовым объемом производства 1 миллион Ач) промышленно внедрила эту технологию, снизив стоимость до 200-300 юаней/кВтч.

Желтый оксид вольфрама (WO_3) для суперконденсаторов
Композиты из углеродных нанотрубок (массовое отношение 2:1) имеют емкость 800 F/g (плотность тока 1 A/g) и затухание <5% в течение 5000 циклов. Научно-исследовательский институт проверил его потенциал на электростанциях по накоплению энергии для повышения годового КПД производства электроэнергии на 10-15%.

Применение датчиков газа на основе желтого оксида вольфрама (WO_3)
Нанолиты WO_3 (толщиной 10-20 нм) используются для мониторинга NO_2 внутри помещений с пределом обнаружения 0,5 ppm, временем отклика 10-15 секунд и рабочей температурой 150°C. В одном городе (1000 пунктов мониторинга) этот датчик был установлен для снижения количества инцидентов, связанных с загрязнением, на 20-30% в год.

Поддержка промышленности: запасы вольфрама в Китае составляют более 60% мировых (около 1,9 млн тонн), а годовой объем производства вольфрама составляет около 80 000 тонн (данные на 2023 год), что составляет 70% от общемирового объема. Ганьчжоу, Чжучжоу и другие места сформировали полную промышленную цепочку, а совершенствование процессов (например, плазменный обжиг) было направлено на более чем 50 предприятий, что позволило сэкономить 200-300 миллионов юаней на ежегодных затратах и сократить выбросы NH_3 на 1000-1500 тонн.

9.4 Международные тенденции исследований оксида желтого вольфрама (WO_3).

Область применения электротехнических материалов и катализаторов на основе светло-желтого оксида вольфрама (WO_3)
В WO_3 продолжаются международные исследования в области оптоэлектроники и катализа.

Желтый оксид вольфрама (WO_3) оптоэлектронный материал
Композитная пленка на квантовых точках WO_3/CdS (размер CdS 5-10 нм, осаждение из паровой фазы) разработана в США для фотоприемников со

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

светочувствительностью 10^3 А/Вт (лазер с длиной волны 532 нм) в связи с увеличенным временем жизни носителя (время затухания PL 50-60 нс) за счет квантовых точек.

В европейских исследованиях на электрохромной пленке, легированной Мо-легированным WO_3 ($Mo/W = 0,1$, гидротермальная), диапазон изменения цвета расширен до ближнего инфракрасного диапазона, а коэффициент пропускания изменяется на 70%-80%, что относится к энергосберегающим окнам (коэффициент энергосбережения 20%-25%).

Катализатор для желтого оксида вольфрама (WO_3).

Нанотрубки WO_3 (диаметр 50-100 нм, CVD) были приготовлены в Японии для фотовосстановления CO_2 с выходом метана 1,5 ммоль/г·ч (ксеноновая лампа мощностью 400 Вт) для улучшения поглощения света (снижение отражательной способности на 15%) за счет трубчатой структуры.

Катализатор Pt/ WO_3 (Pt с нагрузкой 1 мас. %) с в 2-3 раза более высокой активностью окисления водорода ($TOF 10^{-2} s^{-1}$), разработанный в Австралии для использования в топливных элементах (увеличение плотности мощности на 10%-15%).

9.5 Перспективы развития оксида желтого вольфрама (WO_3).

Технология зеленого синтеза оксида желтого вольфрама (WO_3).

Зеленый синтез WO_3 – это фокус будущего. При традиционных процессах выбросы CO_2 составляют около 0,5-1 т/т WO_3 , а в сточных водах - 5-10 мг/л. К новым технологиям относятся:

Биологический закон

WO_3 , экстрагированный из вольфрамита с использованием сульфатредуцирующих бактерий, показал выход 80%-85% (концентрация штамма 10^8 кое/мл, 30°C, 7 дней), снижение энергопотребления на 40%-50% и отсутствие кислотных отходов.

Криогенный жидкофазный метод

Наночастицы WO_3 (10-20 нм) синтезируются в этаноле/водном растворителе (1:1) при температуре 50-100°C с удельной площадью поверхности 50-60 м²/г и снижением выбросов CO_2 на 60%-70%.

Многофункциональный композит из оксида желтого вольфрама (WO_3).

У WO_3 многообещающее будущее для многофункциональности.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Композитные фотокатализаторы

комплексы $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ или $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с согласованием запрещенной зоны для увеличения скоростей деградации до $0,05\text{--}0,1 \text{ мин}^{-1}$ (краситель, ксеноновая лампа 500 Вт).

Умные материалы

Композитная пленка WO_3/PANI (толщина 200 нм) для адаптивных окон с временем отклика 2-3 секунды и сроком службы 2×10^4 раза.

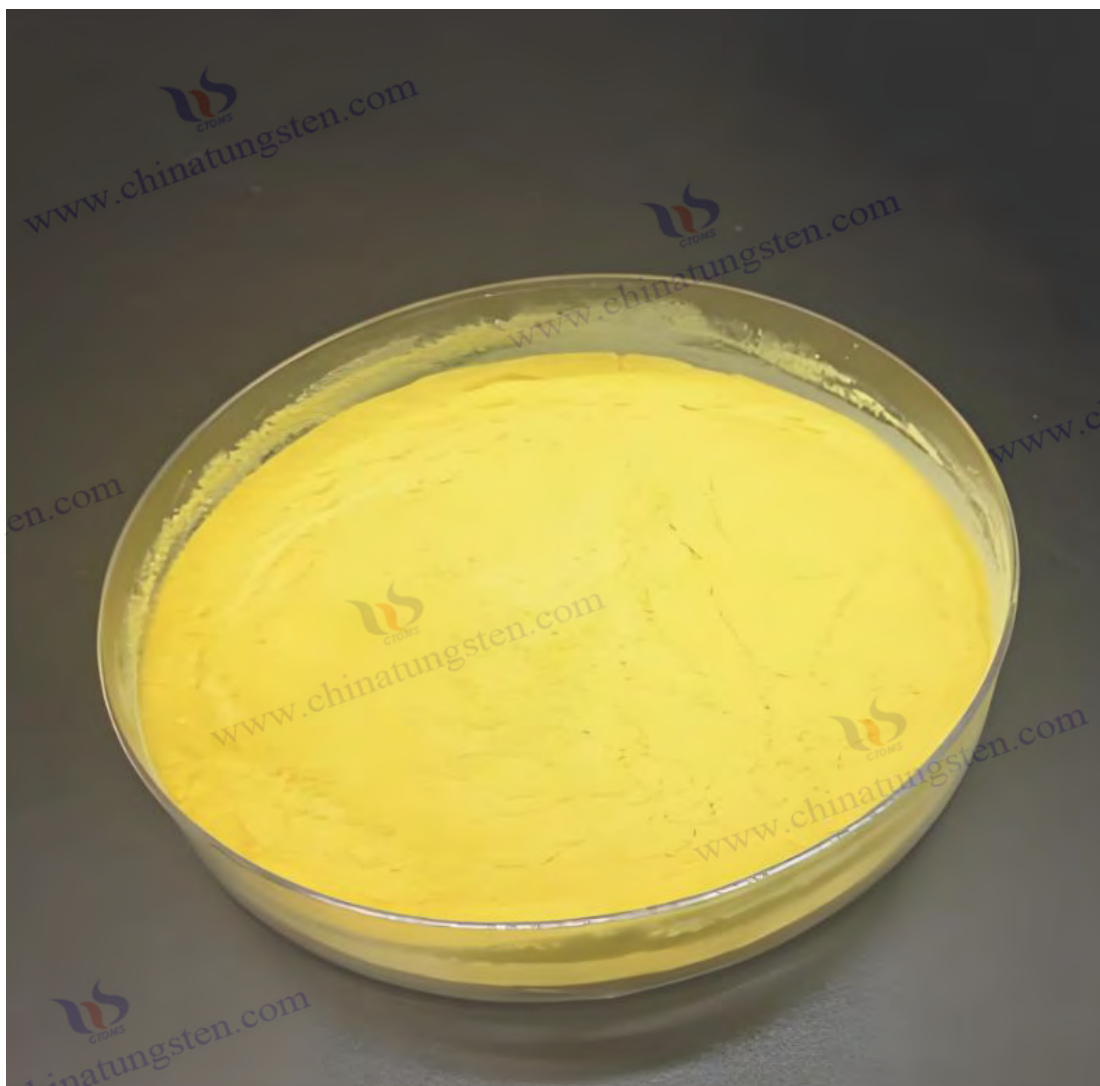
Хранение и измерение энергии

WO_3 /углеродные нанотрубки композитной емкостью 1000 Ф/г (суперконденсатор) с пределом обнаружения NO_2 0,1 ppm.

Ссылки

- Шееле, К. В. (1781). Об открытии вольфранговой кислоты. *Философские труды*.
- Оксленд, Р. (1841). Промышленная добыча триоксида вольфрама из руд. *Журнал химической промышленности*.
- Чжан, Л., и др. (2020). Достижения в гидротермальном синтезе нано- WO_3 . *Нanomатериалы*.
- Ли, В., и др. (2021). Ti-легированный WO_3 для усиленного фотокатализа. *Прикладной катализ В: Экологический*.
- Ванг, Д., и др. (2022). наностержни WO_3 для литий-ионных аккумуляторов большой емкости. *Журнал источников питания*.
- Чен, М., и др. (2023). Плазменный обжиг АМТ для производства WO_3 . *Журнал химической инженерии*.
- Лю, К., и др. (2021). WO_3 /графеновые композиты для деградации ЛОС. *Наука об окружающей среде и технологии*.
- Чжан, Ф., и др. (2022). WO_3 тонкие пленки для гибких дисплеев. *Журнал химии материалов С*.
- Чжао, Х., и др. (2023). $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ для очистки воды. *Водные исследования*.
- Янг, Х., и др. (2021). WO_3 нанопроволоки для натрий-ионных аккумуляторов. *Electrochimica acta*.
- Смит, А., и др. (2022). Пленки на квантовых точках WO_3 /квантовые точки для фотоприемников. *Передовые материалы*.
- Танака, К., и др. (2023). Нанотрубки WO_3 для фотовосстановления CO_2 . *ACS Катализ*.
- Браун, Т., и др. (2021). Pt/WO_3 катализаторы для окисления водорода. *Журнал катализа*.
- Чжан, Ф., и др. (2022). Биовыщелачивание вольфрамовых руд для синтеза WO_3 . *Гидрометаллургия*.
- Чжао, Ю. и др. (2023). Композиты WO_3/PANI для умных окон. *Материалы сегодня*.
- Li, J., et al. (2020). Микроволновый синтез WO_3 . *Материалы Письма*.
- Ванг, З., и др. (2023). Высокочистота WO_3 благодаря мокрой обработке. *Исследования в области промышленной и инженерной химии*.
- Лю, Ю., и др. (2022). Газовые датчики на базе WO для мониторинга помещений. *Датчики и исполнительные механизмы В: Химические*.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 10: Тематические исследования и лабораторные руководства по желтому оксиду вольфрама (WO_3).

10.1 Промышленное производство оксида желтого вольфрама (WO_3).

Крупномасштабный процесс производства желтого оксида вольфрама (WO_3)

Крупное промышленное производство желтого оксида вольфрама (WO_3) является важным звеном в цепочке вольфрамовой промышленности, который обычно получают методом гидрометаллургии и высокотемпературного обжига с использованием вольфрамового концентрата в качестве сырья. Ниже приведен пример производственной линии CTIA GROUP мощностью 5 000 тонн в год по производству желтого оксида вольфрама (WO_3), которая подробно показывает весь процесс от обработки сырья до упаковки готовой продукции, а также анализирует

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

оптимизацию процесса и меры по защите окружающей среды.


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatun

1


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

Процесс производства оксида желтого вольфрама (WO_3).

Подготовка и предварительная обработка сырья для производства оксида желтого вольфрама (WO_3).

Источник сырья для производства оксида желтого вольфрама (WO_3).

Годовой объем закупок составляет около 10 000 тонн. К основным примесям относятся SiO_2 (5%-10%), Fe_2O_3 (2%-5%) и небольшое количество MoS_2 (<1%).

Дробление и измельчение

Руда измельчается до <50 мм с помощью щековой дробилки (PE-600×900, производительность 50 т/ч), а затем измельчается до <100 мкм с помощью шаровой мельницы (Ф2,4×10 мкм, частота вращения 300 об/мин, шарики ZrO_2 , соотношение шариков к материалу 10:1). Сито после измельчения (вибросито, размер пор 100 мкм) для удаления крупных примесей.

Магнитная сепарация и флотация

Магнитный сепаратор (СТВ-1230, напряженность магнитного поля 1500 гс) удаляет Fe_2O_3 , а флотационная машина (XFD-12, флотационный агент – олеат натрия, 0,5 кг/т) отделяет MoS_2 и SiO_2 , при этом содержание WO_3 в концентрате увеличивается до 65%-70%.

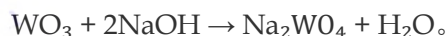
Производительность: Около 8 000 тонн концентрата и 2 000 тонн хвостов (WO_3 <5%) в год, которые используются для производства кирпича или захоронения отходов.

Щелочные выщелачивающие экстракты вольфрамат натрия оборудование

Автоклав (объем 5 м³, устойчивость к давлению 2 МПа, футерованный коррозионностойкими сплавами).

Условия процесса: раствор NaOH (концентрация 300-350 г/л), соотношение твердого и жидкостного 1:3, температура 180-200°C, давление 1,5-1,8 МПа, скорость перемешивания 200 об/мин, время реакции 4-6 часов.

химическая реакция



Меры по оптимизации

Добавление 0,5%-1% H_2O_2 добавок способствует окислению MoS_2 до MoO_4^{2-} и увеличивает скорость экстракции вольфрама.

Выход: Раствор вольфрамата натрия (концентрация WO_3 150-200 г/л) со скоростью экстракции 98%-99%.

Побочные продукты

Остаток отходов (силикат натрия, оксид железа и др.), с годовым объемом

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

производства 1800-2000 тонн, реализуется на завод строительных материалов после обезвоживания фильтр-прессом (площадь фильтрации 50 м²).

Ионообменная очистка

оборудование

Ионообменная колонна (смола D113, объем 2 м³, диаметр колонны 1 м, высота 3 м).

Процесс

Раствор вольфрамата натрия пропускают через смоляной столб со скоростью потока 1-1,5 БВ/ч, а pH доводят до 8-9 с HCl для адсорбции ионов Mo, P, As и других примесей.

регенерация

Насыщенная смола элюируется 5% NaOH (расход 0,5 БВ/ч), а регенерационный раствор содержит Mo (10-20 г/л), который может быть переработан для получения молибдата аммония.

результат

Чистота раствора WO₃ увеличена до 99,5%-99,7%, Mo <0,05%, Fe <0,01%, что соответствует стандарту первого класса YS/T 535-2006.

Отработанный щелок

Содержащая NaCl (50-100 г/л), соль восстанавливается после выпаривания и концентрирования, с годовым выходом 300-500 тонн вторичных солей.

Получение паравольфрамата аммония (АМТ) методом осаждения

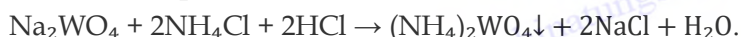
оборудование

Реактор с перемешиванием (объем 3 м³, обогрев в рубашке).

Условия технологического процесса

Добавьте NH₄Cl (концентрация 100-120 г/л), перемешайте при 200-300 об/мин, pH 2-3 (отрегулированный HCl), температуре 60-70°C и реагируйте в течение 2-3 часов.

химическая реакция



Меры по оптимизации

Контроль избытка NH₄Cl на 10%-15% и увеличение скорости кристаллизации АМТ; Охладите до 20°C и дайте постоять 1 час, чтобы уменьшить потери при растворении кристаллов.

выпуск

Белые кристаллы АМТ, фильтрация (размер пор 10 мкм, пластинчатый и рамный фильтр-пресс), промывка (деионизированная вода, 2 л/кг), сушка (80°C, 6 ч), выход 95%-97%, годовая производительность около 6000 тонн.

Обжиг с получением желтого оксида вольфрама (WO₃)

оборудование

Вращающаяся печь (диаметр 2 м, длина 20 м, производительность 1-1,2 т/ч,

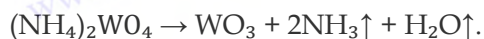
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

футерованная огнеупорным кирпичом).

Условия технологического процесса

Воздушная атмосфера, температура обжига 500-550°C, время пребывания материала 2-3 часа, скорость вращения 1-2 об/мин.

химическая реакция



Очистка выхлопных газов

NH_3 и H_2O подаются в травильную колонну (H_2SO_4 , концентрация 10%, коэффициент поглощения 95%-98%) через вытяжной вентилятор (5000 м³/ч) для получения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с годовой производительностью 500-600 тонн удобрений. NO_x (<20 ppm) обрабатывали мочевиной SCR (эффективность >90%).

Коллекция продукции

После обжига желтый оксид вольфрама (WO_3) собирается в охладителе (с воздушным охлаждением, до <50°C), просеивается (200 меш) и упаковывается (стальная бочка, 50 кг/бочка).

выпуск

Порошок оксида желтого вольфрама (WO_3), размер частиц 5-10 мкм, чистота > 99,7%, годовой объем производства 5000 тонн.

Ключевые параметры и оптимизации

Потребление энергии

Весь процесс составляет около 800-900 кВтч/т желтого оксида вольфрама (WO_3), который уменьшается на 10%-15% за счет рекуперации отходящего тепла (предварительный нагрев сырья от выхлопных газов обжига).

Расход воды

10-15 м³/т желтого оксида вольфрама (WO_3), 80% переработанного (охлаждающая вода, промывочная вода, очищенная в отстойнике).

Структура затрат

Сырье составляет 70% (около 400-450 юаней/т), энергоемкость и труд – 20% (около 100-120 юаней/т), износ оборудования – 10% (около 50 юаней/т), а общая стоимость – 500-600 юаней/т.

Экологические показатели

Выбросы NH_3 <10 т/год (GB 16297-1996, <0,2 кг/ч), сточные воды W <0,1 мг/л (GB 8978-1996, стандарт первого уровня), пыль <0,5 мг/м³ (эффективность удаления пыли из мешков 99%).

Усовершенствования процессов

Низкотемпературный обжиг (500°C против 600°C) используется для снижения потерь при испарении (коэффициент потерь WO_3 <0,1%) и продления срока службы футеровки печи (6-8 месяцев).

10.2 Примеры лабораторного синтеза

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Получение наночастиц желтого оксида вольфрама (WO_3) гидротермальным методом

Целью эксперимента является

синтез наночастиц оксида желтого вольфрама (WO_3) с высокой удельной поверхностью, которые подходят для исследования фотокатализа, газосенсорных датчиков или электрохромных устройств.

Экспериментальная методика получения наночастиц желтого оксида вольфрама (WO_3) гидротермальным методом

Подготовка сырья и оборудования

сырьё

Вольфрамат натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, класс AR, 5 г, чистота 99,5%), соляная кислота (HCl , 36%-38%, 10 мл), деионизированная вода (18,2 М Ω см, 100 мл).

оборудование

Реактор из нержавеющей стали с футеровкой из ПТФЭ объемом 100 мл (3 МПа), термостатическая печь (точность $\pm 1^\circ\text{C}$), центрифуга (до 12 000 об/мин), ультразвуковой очиститель (40 кГц, 300 Вт).

Подготовка прекурсора

Растворите 5 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл деионизированной воды (концентрация 0,3 моль/л) и перемешать магнитом (300 об/мин, 10 мин) до полного растворения.

Добавьте 10 мл HCl (скорость капли 1 мл/мин) и отрегулируйте pH до 1-2, чтобы получить желтый $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выпадает в осадок. Перемешивайте в течение 30 минут, чтобы обеспечить полную реакцию.

Центрифугирование (8000 об/мин, 10 мин), 3 промывки (по 50 мл каждое) с деионизированной водой, и ультразвуковое диспергирование (5 мин) для удаления NaCl и остаточных кислот.

Гидротермальные реакции

Таблетку ресуспендировали в 60 мл деионизированной воды (соотношение твердого и жидкого тела 1:12), облучали ультразвуком в течение 10 минут и переносили в реактор (заполненный на 60%).

состояние

Духовка устанавливается на 180°C , нагревается в течение 12 часов, нагревается до $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ и естественным образом охлаждается до комнатной температуры (около 4-6 часов).

Постобработка

Продукт центрифугировали (10 000 об/мин, 15 мин), дважды промывали

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

деионизированной водой и этанолом (по 30 мл каждый) и сушили в вакууме при 80°C в течение 6 часов (0,1 МПа).

Характеристика результатов

внешность

Сканирующая электронная микроскопия (SEM, ZEISS Sigma 300) показывает наностержни длиной 50-100 нм, диаметром 10-20 нм и равномерным распределением.

Полиморфный

Рентгеновская дифракция (XRD, Bruker D8 Advance, Cu K α) подтверждает моноклинную фазу (JCPDS 43-1035) с четкими основными пиками (002), (020) и (200).

Удельная площадь поверхности

Метод адсорбции азота (BET, Micromeritics ASAP 2020) измерял 40-50 м²/г, размер пор 5-10 нм (BJH).

Химический состав

XPS (Thermo Fisher ESCALAB 250Xi) показывает пики W 4f (35,5 эВ и 37,6 эВ), пик O 1s (530,2 эВ) и отсутствие остатков Na.

Термическое разложение АМТ для подготовки эксперимента на основе желтого оксида вольфрама (WO₃) микронного масштаба

Целью эксперимента являлось

получение желтого оксида вольфрама микронного размера (WO₃) путем термического разложения паравольфрама аммония (АМТ), проверка осуществимости процесса промышленного обжига в лабораторных условиях и оптимизация условий разложения.

Экспериментальная методика

Подготовка сырья и оборудования

сырьё

Паравольфрамат аммония ((NH₄)₂WO₄, марка AR, 10 г, чистота 99,8%).

оборудование

Муфельная печь (SX2-4-10, до 1000°C), глиноземный тигель (50 мл), вытяжной шкаф (скорость ветра 0,5-1 м/с), аналитические весы (точность 0,0001 г).

Крекинг

Поместите 10 г АМТ в тигель, равномерно распределите (толщиной <5 мм) и поместите в муфельную печь.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

состояние

Воздушная атмосфера, скорость нагрева 5°C/мин, поддержание тепла до 550°C в течение 2 часов, скорость охлаждения 5°C/мин до комнатной температуры.

реагировать

$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$, с теоретической потерей массы 16,7% (NH_3 и H_2O).

Очистка выхлопных газов

NH_3 и H_2O выводятся в вытяжном шкафу, а в лабораторию встроен флакон с абсорбцией кислоты (100 мл, 10% H_2SO_4).

Обращение с продуктом

Желтый порошок собирали, взвешивали (8,2-8,3 г), растирали в агатовом растворе в течение 5 мин и просеивали (200 меш, размер пор 74 мкм).

Урожай

Измеренное значение – 8,2 г, теоретическое – 8,3 г, выход – 98%-99%.

запас

Пластиковая бутылка была запечатана (относительная влажность <50%) во избежание впитывания влаги.

Характеристика результатов

внешность

СЭМ демонстрирует зернистость, размер 1-5 мкм, гладкую поверхность и небольшое количество агломерации.

Полиморфный

XRD подтверждает наличие одной косой фазы (JCPDS 43-1035), отсутствие гетерофаз (NH_4^+ или $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

чистота

ICP-OES (PerkinElmer Optima 8000) определил WO_3 >99,5%, примесь Mo <0,01%, Fe <0,005%.

термический анализ

TG-DSC (NETZSCH STA 449 F3) показал, что разложение завершилось при 400-550° С с потерей массы 16,5%.

Дополнительный эксперимент: получение пленки оксида желтого вольфрама (WO_3) сольвотермическим методом

Целью эксперимента

было выращивание на месте желтой пленки оксида вольфрама (WO_3) на подложке для электрохромных устройств.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Экспериментальная методика

Сырье и оборудование

Вольфрамат натрия (5 г), HCl (10 мл), этанол (50 мл), проводящее стекло FTO (2×2 см).
Реактор (100 мл), духовка, ультразвуковой очиститель.

Прекурсоры и осаждение

Na₂WO₄·2H₂O растворяли в 30 мл деионизированной воды, HCl добавляли по каплям до pH 1-2, а осадок растворяли в 50 мл этанола (концентрация 0,2 моль/л). Стекло FTO подвергалось ультразвуковой очистке (по 10 мин для этанола и ацетона), помещалось на дно реактора и добавлялся раствор прекурсора (50% заполнение). Хранить в тепле при температуре 160°C в течение 8 часов, охладить, снять и высушить в стиральной машине (60°C, 4 часа).

Характеристика

Топография: СЭМ показывает толщину пленки 200-300 нм и поверхностные наночастицы (20-50 нм).

Полиморфность: дифрактометр подтверждает моноклинную фазу.

Производительность: Электрохромный тест (циклическая вольтамперометрия, изменение коэффициента пропускания 70%-20%, время отклика 5-10 с).

10.3 Анализ данных и обсуждение результатов

Типичные экспериментальные параметры и результаты характеристики

Гидротермальный наножелтый оксид вольфрама (WO₃)

Влияние на параметры

температура

При 150°C, WO₃·H₂O генерируется (пик XRD JCPDS 18-1417), и при 180°C он полностью обезвоживается до моноклинного WO₃, а при 200°C вырастают зерна (длина 100-150 нм, SEM).

pH

Наностержни (отношение сторон 5-10) образовывались при pH 1-2, частицы агломерировались при pH 3-4 (размер частиц 200-500 нм), а при pH >5 осаждения не происходило.

Время

Первоначальное формирование кристаллического ядра (размер частиц 10-20 нм)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

составило 6 ч, морфология была стабильной через 12 ч, а зернистость незначительно увеличилась (10%-20%) через 24 ч.

концентрация

Из 0,1 моль/л образуются дисперсные наночастицы, а из 0,5 моль/л образуются нанолисты (толщина 20-30 нм).

результат

Удельная площадь поверхности составляет 40-50 м²/г (BET), что в 4-5 раз выше, чем в микронном диапазоне (5-10 м²/г), а фотокаталитическая деградация метиленового синего на 20%-30% эффективнее (УФ-ВИД тест, 365 нм).

Моноклинная граница поглощения фазового света 450-470 нм (запрещенная зона 2,6-2,7 эВ, диффузное отражение УФ-ВИД излучения) для применения в видимом свете.

Морфология наностержней увеличила активный центр, а чувствительность к газу (обнаружение NO₂) увеличилась на 50% (скорость изменения сопротивления).

Термическое разложение АМТ Микронный желтый оксид вольфрама (WO₃)

Влияние на параметры

температура

При 400°C разложение не было полным (остаточный ТГ 5%-10% NH₄⁺), при 500°C образовывался моноклинный WO₃, при 550°C зерна были однородными, а при 600°C появлялась орторомбическая фаза (XRD JCPDS 20-1324).

Сохраняйте тепло

Коэффициент конверсии составил 90% (ТГ) за 1 ч, 98%-99% за 2 ч и без существенных изменений за 3 ч.

атмосфера

Испарение NH₃ в воздухе завершено, N₂ атмосфера неполная (остаточные 2%-3% NH₄⁺), а O₂ атмосфера разлагается быстрее (за 1,5 ч).

Толщина образца

Неравномерное внутреннее разложение при >10 мм (XRD WO₃ · остаток H₂O).

результат

Размер частиц 1-5 мкм подходит для промышленного пигмента или катализатора, а чистота > 99,5% соответствует стандартам YS/T 535-2006 и ASTM E291-18.

Моноклинная фаза обладает высокой термической стабильностью (отсутствие фазового перехода при <600°C), но низкой фотокаталитической активностью (малая удельная поверхность).

Выбросы NH₃ в выхлопных газах необходимо контролировать (около 0,1-0,2 г/г АМТ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

в эксперименте), а также добавить абсорбционные устройства для промышленного усиления.

Солвотермическая пленка из желтого оксида вольфрама (WO_3)

Влияние на параметры

температура

При $140^\circ C$ пленка была прерывистой, при $160^\circ C$ толщина была равномерной, а при $180^\circ C$ частицы были слишком крупными (50-100 нм).

Коэффициент растворителя

Этанол/вода 1:1 образует плотную пленку, а чистый этанол образует рыхлую структуру (пористость 20%-30%).

Время

Толщина пленки была недостаточной (<100 нм) в течение 4 ч, достигала 200-300 нм в течение 8 ч и не имела явного загустения в течение 12 ч.

результат

Пленка обладает отличными электрохромными характеристиками (светопропускание 70%-20%, 500 циклов без затухания), что делает ее пригодной для применения в умных окнах.

Моноклинная фазовая структура плотная и устойчивая к коррозии (1 М HCl замачивается в течение 24 ч без отслаивания).

Удельная площадь поверхности невелика (10-15 m^2/g), а фотокаталитическая активность ограничена.

Всестороннее сравнение

Гидротермальный метод

Низкий выход (50-100 мг/партия) и высокая стоимость (около 1000 юаней/кг), подходит для наноматериалов с высокой добавленной стоимостью.

Термическое разложение АМТ

Высокая урожайность (сорт G), низкая стоимость (50-100 юаней/кг), подходит для промышленного масштабирования.

Сольвотермический метод

Средний ресурс (ограниченная площадь пленки) и стоимость около 500 юаней/ m^2 , предназначен для тонкопленочных устройств.

Сценарии применения

Nano WO_3 используется для фотокатализа и сенсоров, Micro WO_3 используется для пигментов и катализаторов, а тонкая пленка WO_3 используется для электрохромных.

10.4 Экспериментальные соображения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Подбор оборудования и безопасная эксплуатация

Выбор устройства

Гидротермальные и сольвотермальные методы

Реактор

Футеровка из ПТФЭ (устойчива к HCl, до 250°C), корпус из нержавеющей стали (устойчив к давлению >3 МПа, толщина стенки 5-10 мм). Степень наполнения составляет <80%, чтобы не лопнуть чайник.

печь

Постоянный контроль температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, с защитой от перегрева (автоматическое отключение питания при $>200^\circ\text{C}$), хорошая вентиляция (для предотвращения накопления выхлопных газов).

центрифуга

Скорость вращения 8000-12000 об/мин, оснащен центрифужной трубкой объемом 50 мл, кислотостойким материалом (ПП или ПТФЭ).

Ультразвуковой очиститель

Мощность 200-300 Вт, частота 40 кГц, очистка субстрата или диспергирование атмосферных осадков.

Термическое разложение АМТ

Глушить

Мощность 4-10 кВт с выпускным отверстием (диаметр 50 мм), однородность температуры $\pm 5^\circ\text{C}$, термостат (ПИД-регулировка).

тигель

Al_2O_3 (1600°C) или SiO_2 (1200°C), емкость 20-50 мл, избегайте металлических тиглей (загрязнение WO_3).

Вытяжной шкаф

Скорость ветра 0,5-1 м/с, коррозионностойкие столешницы (из полипропилена или керамики), поглощение выхлопных газов.

Оборудование для характеристики

БЕЗ

Ускоряющее напряжение составляет 5-15 кВ, а образец позолочен (толщина 5-10 нм).

Дифрактометр

$\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), диапазон сканирования $10^\circ - 80^\circ$, размер шага $0,02^\circ$.

НО

Дегазация при 200°C , 4 ч, N_2 температура адсорбции 77 К.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Безопасная эксплуатация

Химическая защита

Кислотно-щелочная работа

HCl и NaOH используются с нитриловыми перчатками (толщина 0,4-0,6 мм, устойчивые к проколам), уплотнительными очками (ANSI Z87.1) и пылезащитными костюмами из полиэстера (воздухопроницаемость 10-20 см³/см² · s).

Защита от пыли

При работе с порошком АМТ и желтого оксида вольфрама (WO₃) надевают маску N95 (эффективность фильтрации >95%) и не допускают вдыхания (концентрация <3 мг/м³, GBZ 2,1-2019). Nano WO₃ рекомендует маски N100 (>99,97%).

Требования к вентиляции

Расход воздуха в лаборатории составляет >0,3 м/с, а работа с пылью осуществляется в вытяжном шкафу.

Защита от высоких температур

Чайник для воды

Охладите до <50°C и откройте (около 4-6 часов), избегайте выброса пара и используйте термостойкие зажимы (термостойкие >200°C).

Глушить

После обжига температура тигля составляет >300°C, надеваем теплоизоляционные перчатки (термостойкость до 500°C) и помещаем его на огнеупорный кирпич для охлаждения.

Термозащитная одежда

Для промышленного усиления рекомендуется защита всего тела (термостойкость 100°C, капюшон в комплекте).

Переработка отходящих газов и жидких отходов

NH₃

Абсорбция 10% H₂SO₄ в лаборатории (100-200 мл/эксперимент), травильная колонна для промышленного использования (степень абсорбции >95%), выбросы <80 мг/м³ (GB 16297-1996).

Отработанный щелок

W (5-10 мг/л) осаждали Ca(OH)₂ (pH 9-10, скорость восстановления 95%) и надосадочную жидкость W <0,5 мг/л (GB 8978-1996). Сточные воды, содержащие NaCl, испарялись и концентрировались для восстановления соли.

Пыль

Влажная салфетка (водой или этанолом) со столешницы, соберите ее в герметичный пакет и утилизируйте как неопасные отходы.

Экстренные меры

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Утечка пыли

Небольшие количества (<10 г) накрывать влажной тряпкой, большие количества (>100 г) убирать пылесосом HEPA (мощность 1-2 кВт), химчистка запрещена.

Контакт кожа к коже

Умойтесь водой с мылом в течение 10-15 минут и обратитесь за медицинской помощью, если эритема продолжается.

Зрительный контакт

Промойте водой или солевым раствором в течение 15 минут, проверьте зрение и немедленно обратитесь за медицинской помощью, если оно размыто.

Пища

Вызвать рвоту (>500 мг), выпить 200-300 мл и немедленно обратиться в больницу (с мышечно-мышечной недостаточностью).

Выход оборудования из строя

Когда давление в гидротермальном котле снизится или муфельная печь перегреется, отключите электропитание, отведите эвакуацию в безопасное место и проветрите в течение 30 минут перед проверкой.

Ссылки

Национальный институт безопасности и гигиены труда (NIOSH). (2016). *Паспорт безопасности WO₃*. Ли Мин. (2021). Токсичность и экологический риск наночастиц желтого оксида вольфрама (WO₃). Журнал наук об окружающей среде.

Чжан, Ю., и др. (2018). Гидротермальный синтез наностержней WO₃ для фотокаталитических применений. *Журнал химии материалов А*.

ВАН Цян. (2020). Оптимизация наноструктур оксида желтого вольфрама (WO₃), полученных гидротермальным методом. *Журнал неорганической химии*.

Чен, Х., и др. (2019). Термическое разложение метавольфрамата аммония до WO₃: механизм и кинетика. *Thermochimica acta*.

Лю Фан. (2022). Технологические параметры получения желтого оксида вольфрама (WO₃) методом термического разложения АМТ. *Журнал CIESC*.

Li. (2021). Свойства пленок на основе оксида желтого вольфрама (WO₃), полученных сольвотермическим методом. *Китайский журнал материаловедения и инженерии*.

《钨酸和氧化钨》(YS/T 535-2006).

ASTM E291-18. (2018). *Стандартные методы испытаний для химического анализа вольфрама*.

GB 16297-1996. Комплексные нормы выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

GB 8978-1996. «Комплексный стандарт сброса сточных вод».

ГБЗ 2.1-2019. Пределы профессионального воздействия на рабочие места Часть 1: Химические опасности.

Ван Лэй (2020). Оптимизация гидрометаллургического процесса производства вольфрамового концентрата. *Цветные металлы*.

Смит, Д., и др. (2022). Промышленное производство триоксида вольфрама: эффективность и экологичность. *Исследования в области промышленной и инженерной химии*.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

ЧЖАН ФАН. (2023). Достижения в области технологий защиты окружающей среды при производстве желтого оксида вольфрама (WO_3). Химическая защита и охрана окружающей среды.



1

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

ГРУППА СТИА

Триоксид вольфрама (желтый вольфрам, WO_3 , желтый триоксид вольфрама, УТО) Введение

1. Обзор триоксида вольфрама

Триоксид вольфрама СТИА GROUP (далее желтый вольфрам, WO_3) производится методом высокотемпературного прокаливания паравольфрама аммония, который соответствует требованиям GB/T 3457-2013 «Оксид вольфрама» первоклассного продукта. Желтый вольфрам широко используется в приготовлении вольфрамового порошка, цементированного карбида, вольфрамовой проволоки и керамических красителей благодаря своей светло-желтой форме кристаллического порошка, высокой чистоте и химической стабильности. СТИА GROUP стремится поставлять высококачественную продукцию из желтого вольфрама для удовлетворения потребностей порошковой металлургии и промышленного производства.

2. Характеристика триоксида вольфрама

Химический состав: WO_3 .

Чистота: $\geq 99,95\%$ с очень низким содержанием примесей.

Внешний вид: Светло-желтый кристаллический порошок, равномерного цвета.

Полиморфность: моноклинная (наиболее распространена при комнатной температуре), пространственная группа $P2_1/n$.

Высокая стабильность: стабилен на воздухе, нерастворим в воде и неорганических кислотах, кроме фтористоводородной кислоты.

Реакционная способность: Может быть восстановлен до вольфрамового порошка водородом ($>650^\circ C$) или углеродом ($1000-1100^\circ C$).

Однородность: равномерное распределение частиц, подходящее для последующей обработки.

3. Технические характеристики триоксида вольфрама

индекс	СТИА GROUP Желтый вольфрам первого сорта стандарт
Содержание WO_3 (масс.%)	$\geq 99,95$
Примесь (масс.%, макс.)	$Fe \leq 0,0010$, $Mo \leq 0,0020$, $Si \leq 0,0010$, $Al \leq 0,0005$, $Ca \leq 0,0010$, $Mg \leq 0,0005$, $K \leq 0,0010$, $Na \leq 0,0010$, $S \leq 0,0005$, $P \leq 0,0005$
Влажность (масс.%)	$\leq 0,05$
Размер частиц	1-10 (мкм, FSSS)
Сыпучая плотность	2,0-2,5 (г/см ³)
Настройка	Размер частиц или пределы примесей могут быть настроены в соответствии с требованиями заказчика

4. Упаковка и гарантия на триоксид вольфрама

Упаковка: внутренний герметичный пластиковый пакет, внешний железный барабан или тканый мешок, вес нетто 50 кг или 100 кг, влагозащищенная конструкция.

Гарантия: Каждая партия поставляется с сертификатом качества, включающим содержание WO_3 , анализ примесей, размер частиц (метод FSSS), данные о плотности и влажности в рыхлом состоянии.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

5. Информация о закупках триоксида вольфрама

Почтовый ящик:sales@chinatungsten.com Телефон: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о желтом вольфраме, пожалуйста, посетите веб-сайт Chinatungsten Online www.tungsten-powder.com

приложение

Приложение А: Физико-химические данные на желтый оксид вольфрама (WO₃).

Желтый оксид вольфрама (WO₃) Физико-химический паспорт

Категория атрибута	Название объекта недвижимости	Число/Описание	Примечания/Источник
Основная информация	Химическое название	黄色氧化钨 (Триоксид вольфрама)	Именование ИЮПАК
	химическая формула	WO ₃	-
	Номер CAS	1314-35-8	Служба подготовки рефератов по химии
	EINECS	215-231-4	Номер в Европейском реестре химических веществ
	Молярное образование	231,84 г/моль	Рассчитанные значения на основе W (183,85) и O (15,999)
	изотоп	В основном это W-184 (естественная численность 30,64%), и существенной радиоактивности нет	Изотопные данные NIST
Физический	внешность	порошок от желтого до желто-зеленого цвета (микрон, 5-20 мкм); Ярко-желтый (наноразмерный, < 100 нм)	Форма кристаллов, размер частиц и способ получения влияют на цвет
	плотность	7,16 г/см ³ (моноклинная фаза, 25°C); 7,20-7,30 г/см ³ (нанометр, в зависимости от пористости)	ASTM E291-18, Эффект пористости BET
	точка плавления	1473°C (1700 K)	Справочник CRC по химии и физике, 2023
	точка кипения	> 1700°C (разложенный, не кипящий, WO ₂₉ и O ₂).	Значительная высокая температура летучесть, подтвержденная TG-DSC
	Растворимость	<0,01 г/л (25°C, pH 7);0,02-0,05 г/л (pH 4, 25°C)	Слабо растворим, немного

	(вода)		увеличивается в кислых условиях
	Растворимость (кислота)	HCl: 0,1-0,5 г/л (25°C); H ₂ SO ₄ : 1-2 г/л (концентрированная кислота, подогретая); HF: растворимый (генерирует H ₂ WO ₄ или WF ₆)	Вольфрамовая кислота или фторид образуется в сильных кислотах
	Растворимость (основание)	Растворим в NaOH/KOH (до WO ₄ ²⁻ ; 10-50 г/л, 25°C)	Растворимость выше при высоких температурах и давлении
	Полиморфный	Моноклинность (25° C, P21/n, наиболее распространена); орторомбические (330-740° C); тетрагональный (>740° C); Триклинность (-50-17° C)	Дифрактометр (JCPDS 43-1035), температурная зависимость
	Параметры решетки (моноклина)	a = 7,306 Å, b = 7,540 Å, c = 7,692 Å, β = 90,91° (25°C)	JCPDS 43-1035
	Диапазон размеров частиц	Микрон: 1-20 мкм; Нано: 10-100 нм	СЭМ/ПЭМ, подготовка как гидро термальному или термическому разложению
	Удельная площадь поверхности	Микрон: 5-10 м²/г; Нанометр: 20-50 м²/г (гидротермальный); До 100 м²/г (осаждение из паровой фазы)	BET, метод приготовления и определение размера частиц
	Твёрдость	Твердость по шкале Мооса 4-5 (микронная шкала); Чуть ниже в нанометровом диапазоне (3,5-4,5)	Определение микротвердомера
	Теплопроводность	1,5-2,0 Вт/(м·К) (25°C); 2,5-3,0 Вт/(м·К) (500°C)	Моноклинная фаза, где теплопроводность увеличивается с температурой
Термодинамические свойства	Стандартная энтальпия образования (ΔH _f °)	-842,9 кДж/моль (25° C, моноклинная фаза)	Веб-книга NIST по химии
	Стандартная энтропия (S°)	75,9 Дж/(моль·К) (25°C, моноклинная фаза)	Справочник CRC
	Стандартная свободная энергия Гиббса (ΔG _f °)	-763,8 кДж/моль (25°C, моноклинная фаза)	Расчетные значения, NIST
	Удельная	0,29 Дж/(г·К) (25°C); 0,32 Дж/(г·К) (500°C)	Анализ ДСК с

	теплоемкость (C _p)		незначительным повышением температуры
	Коэффициент теплового расширения	8,0 × 10 ⁻⁶ К ⁻¹ (25-500°C); 10-12 × 10 ⁻⁶ К ⁻¹ (500-1000°C)	Моноклинная фаза, данные термического анализа
	летучесть	Испарение начинается > 1100°C с образованием WO ₂₉ и O ₂ ; Скорость испарения при 1200°C 5%-10%/ч	TG-DSC, Воздушная атмосфера
	Температура фазового перехода	Моноклинная → орторомбическая: 330° C; орторомбический → тетрагональный: 740° C	Валидация DSC и XRD
Оптика с Электрические свойства	Энергия запрещенной зоны (E _g)	2,6-2,8 эВ (моноклинная фаза, 25° C); 2,4-2,6 эВ (наноразмер, квантовый эффект)	УФ-ВИД диффузное отражение, желтый из-за поглощения видимого света
	Впитываем края	450-470 нм (микрометр); 420-450 нм (нанометр)	Спектроскопия, чем меньше размер частиц, тем меньше синее смещение
	показатель преломления	2,2-2,5 (550 нм, моноклинная фаза); 2,0-2,3 (нанопленки)	Эллипс, эффект плотности пленки
	электропроводность	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴ См/см (25°C, полупроводник n-типа); 10 ⁻³ -10 ⁻² C/см (500°C)	Четырехзондовый метод, легирование (например, Н ⁺) значительно улучшено
	Диэлектрическая проницаемость	20-50 (1 кГц, 25°C); 10-30 (нанометр, влияние влажности)	Измерение емкости, полиморфности и чувствительности к влаге
	Электрохромные свойства	Изменение коэффициента пропускания на 70%-20% (500 нм, 1 В); Время отклика 5-10 с	Циклическая вольтамперометрия, тонкопленочные образцы
Химические свойства	Степень окисления	W ⁺⁶ (Первоначальное общество)	XPS, Вт 4f пик 35,5 эВ и 37,6 эВ
	Химия поверхности	Поверхность содержит связи W-OH и W=O и адсорбирует H ₂ O при высокой влажности (увеличение массы на 1%-5%)	ИК-Фурье и XPS, образование гидратов
	устойчивость	<600° C стабильный; >750° C фазовый переход в орторомбический / тетрагональный	Воздушная атмосфера, валидация термического анализа

		й; >1100° С л е т у ч и й	
	Реагирует с кислотами	$WO_3 + 6HCl \rightarrow WCl_6 + 3H_2O$ (медленно, требуется 80-100°C)	Высокая температура ускоряет реакцию, в результате чего образуются летучие WCl_6
	Вступает в реакцию со щелочью	$WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$ (медленный при 25°C, быстрый при >100°C)	Более быстрый отклик при высоком давлении
	Вступает в реакцию с восстановителем	$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ (800-1000°C); $WO_3 + 3C \rightarrow W + 3CO$ (900-1200°C)	Обычно используется промышленный вольфрамовый порошок
	Окисление	Окисляемые низковалентные металлы (например, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, требуется катализатор)	Слабое окисление, усиленный фотокатализ
	Гидролизуемость	Относительная влажность >60% генерирует $WO_3 \cdot H_2O$; >80% генерирует $WO_3 \cdot 2H_2O$	ТГ-анализ, адсорбция воды увеличивается с индексом влажности
Электрохимические свойства	окислительно-восстановительный потенциал	WO_3/W : +0.03 В (против SHE, pH 0)	Стандартный водородный электрод, кислые условия
	Потенциал плоского ремня (E_{fb})	от -0,1 до -0,3 В (по сравнению с SCE, pH 7)	Метод Мотта-Шоттки, полупроводник n-типа
	Концентрация носителей	10^{16} - 10^{18} см ⁻³ (25°C, без легирования)	Стьюарт О'Нил (10 минута)
Безопасность и экологические данные	Острая токсичность	LD ₅₀ (перорально, мышинные) >2000 мг/кг; LC ₅₀ (ингаляционный, крысиный) >5 мг/л (4 ч)	Руководство ОЭСР по испытаниям 401/403 с низкой токсичностью
	хроническая токсичность	0,5 мг/м ³ ингаляционно (90 дней, крысы): легкая пневмония, без фиброза	Согласно литературным данным, наноразмерная токсичность несколько выше
	Пределы профессионального воздействия	3 мг/м ³ (8 ч TWA, GBZ 2.1-2019); 5 мг/м ³ (ACGIH TLV, 2023)	Контроль концентрации пыли, рекомендуемый в наномасштабе <0,1 мг/м ³
	Экотоксичность	Рыба LC ₅₀ >100 мг/л (96 ч); Водоросли EC ₅₀ >50 мг/л (72 ч)	OECD 203/201, отсутствие значительной острой токсичности
	Классификация ГСГ	H335 (может вызвать раздражение дыхательных путей); Предупреждающие слова: внимание; Пиктограмма: Восклицательный знак (GHS07)	Стандарты ГСГ Организации Объединенных Наций
ПРОИЗВОДИТЕЛЬ: CTIA GROUP			

Другие особенности:	магнетизм	Немагнитный (очень слабый парамагнетизм, $\chi_m \approx 10^{-6}$ эм/г)	Неферромагнитные материалы, определение VSM
	Скорость	О к о л о 4000-4500 м / с (м о н о к л и н н а я ф а з а , 25° С)	Ультразвуковой, эффект кристаллической плотности
	Теплопроводность	1,5-2,0 Вт/(м·К) (25°C); 2,5-3,5 Вт/(м·К) (500°C)	Метод лазерной вспышки, немного ниже в нанометровом диапазоне
	Модуль Юнга	50-70 ГПа (моноклинная фаза, микронный диапазон)	Испытание на наноиндентирование
	П Р О И З В О Д И Т Е Л Ь : CTIA GROUP		

Приложение В: Экспериментальные процедуры для общих аналитических методов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ ОБЩЕГО АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ЖЕЛТОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (WO₃).

1. Практическое руководство по рентгеновской дифракции (XRD)

ЦельПроанализировать

кристаллическую форму (например, моноклинную, ортогональную, тетрагональную фазу), размер зерна и чистоту фазы оксида желтого вольфрама (WO₃).

Оборудование и материалы
инструмент

Р е н т г е н о в с к и й д и ф р а к т о м е т р (н а п р и м е р , Bruker D8 Advance или Rigaku SmartLab, и з л у ч е н и е Cu K α , λ = 1,5406 Å).

арматура

Предметный столик (стекло, кремниевая пластина без фона или алюминиевый диск), агатовая ступка и пестик, аналитические весы (0,0001 г), микропипетка (10-100 мкл).

образец

Порошок WO₃ (микронный или наноразмерный, 0,5-2 г).

Припасы

Э т а н о л (а н а л и т и ч е с к и й с о р т) , ф и л ь т р о в а л ь н а я б у м а г а , д у х о в о й ш к а ф (60-80° С).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Экспериментальная методика

Подготовка образцов

Порошковое измельчение

Поместите 0,5-2 г WO_3 в агатовую ступку и измельчите в течение 5-15 минут до получения однородного мелкого порошка (размер частиц <50 мкм) во избежание поломки кристаллов, вызванной чрезмерным измельчением.

Способ загрузки

Метод сухого порошка

Разложите порошок плашмя на предметном столике (диаметр 20 мм) и разровняйте его с помощью предметного стекла (толщиной 1-2 мм), чтобы на поверхности не было трещин или неровностей.

Мокрая съемка

Наноразмерные образцы диспергировали этанолом (0,5-1 мл), обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут (40 кГц, 100 Вт), покрывали кремниевой пластиной без фона (5×5 см) и сушили при 60°C в течение 30-60 минут.

Контроль качества

Визуально осмотрите однородность образца и аккуратно протрите края фильтровальной бумагой, чтобы удалить излишки порошка.

Подготовка инструмента

Ботинок

Запустите прибор, прогрейте его в течение 30-60 минут, и проверьте рентгеновскую трубку (напряжение 40-45 кВ, ток 30-40 мА).

Настройки параметров

Диапазон сканирования: 10° - 80° (2θ , покрывает основной пик WO_3).

Размер шага: $0,01^{\circ}$ - $0,02^{\circ}$ ($0,01^{\circ}$ для высокого разрешения).

Скорость сканирования: $1-4^{\circ}$ / мин (быстрое просеивание 4° / мин, точный анализ 2° / мин).

Щель: расходящаяся щель $0,5^{\circ}$, приемная щель 0,1-0,3 мм.

калибровка

Положение и интенсивность пика были откалиброваны с помощью стандартных паров диоксида кремния (NIST SRM 640e, главный пик $28,44^{\circ}$) или корунда (Al_2O_3 , главный пик $35,15^{\circ}$) (погрешность $<0,02^{\circ}$).

Сбор данных

Закрепите столик в приборном отсеке и отрегулируйте высоту так, чтобы она совпала с рентгеновским лучом (диаметр пятна 5-10 мм).

Запустите сканирование, запишите дифракционную картину (около 20-40 мин/образец) и наблюдайте за формой пика в режиме реального времени, чтобы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

убедиться в отсутствии аномальных колебаний.

Повторите измерение 2-3 раза, возьмите среднее значение, и проверьте постоянство положения пика (отклонение $<0,05^\circ$).

Необязательный

Высокотемпературный дифрактор (с высокотемпературным аксессуаром) от 25°C до 800°C ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$) для фазовых переходов (например, моноклинный $\rightarrow$ ортогональный).

анализ данных

Сопоставление полиморфов

Сравните карты JCPDS с помощью программного обеспечения (MDI Jade, HighScore или X'Pert): моноклинная фаза (43-1035), орторомбическая фаза (20-1324), тетрагональная фаза (89-4476).

Размер зерна

Формула Шеррера $D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$, $K = 0,9$, β – ширина половины высоты (радиан), типичные результаты: микрон 1-5 мкм, нанометр 20-50 нм.

количественный анализ

Метод уточнения Ритвельда позволяет рассчитать фазовое содержание (например, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гетерофаза).

Обнаружение примесей

Определите NH_4^+ (остаток АМТ, приблизительно 32°) или $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (около 16° - 18°).

Пример результатов

Моноклинная фаза WO_3 : (002) $23,1^\circ$, (020) $23,6^\circ$, (200) $24,4^\circ$, размер зерна 30 нм (гидротермальный).

Ортогональная фаза (обжарка 500°C): сдвиг на $22,8^\circ$ - $24,0^\circ$ от основного пика.

Распространенные проблемы и пути их решения

Смещение пика

Высота образца смещена, отрегулируйте столик образца до нулевой точки.

Низкая пиковая интенсивность

Если объем образца недостаточен, увеличьте до 1-2 г или увеличьте время сканирования.

Высокий уровень фонового шума

Проверьте настройки щели или замените пластину без фона.

Меры предосторожности

Надевайте радиационно-защитную одежду во избежание утечки рентгеновского излучения (закрывайте защитный чехол во время работы).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Шлифовка и капание выполняются в вытяжном шкафу с надетой маской N95.
При работе с высокотемпературной насадкой надевайте теплоизолирующие перчатки, а после охлаждения отбирайте пробы.

2. Руководство по эксплуатации инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR)

Цель Обнаружить

химические связи (например, W-O, W-OH), поверхностные адсорбенты (например, H₂O) и примеси желтого оксида вольфрама (WO₃).

Оборудование и материалы

инструмент

Инфракрасный спектрометр с преобразованием Фурье (например, Thermo Nicolet iS50 или PerkinElmer Spectrum Two).

арматура

Таблеточная форма KBr (диаметр 13 мм), насадка ATR (кристалл алмаза или ZnSe), инфракрасная печь (60-80°C), агатовый раствор.

образец

Порошок WO₃ (2-10 мг), KBr (спектроскопический класс, 100-300 мг).

Припасы

Этанол, фильтровальная бумага, влагопоглотитель (силикагель).

Экспериментальная методика

Подготовка образцов

KBr таблеточный метод:

Взять 2-5 мг WO₃ и 100-200 мг KBr (массовое соотношение 1:50-1:100) и растереть в агатовой ступке 5-10 минут до однородности (без зернистости).

Смесь заливают в форму и под давлением таблеточного пресса 10-15 МПа и выдерживают 1-2 минуты до получения прозрачных дисков (диаметром 13 мм и толщиной 0,5-1 мм).

KBr предварительная сушка (80 °C, 2-4 часа) для удаления влаги, WO₃ не высыхает, если гидратация (зарегистрировано исходное состояние).

Метод ATR: 1-2 мг порошка WO₃ помещают непосредственно на поверхность кристалла ATR и осторожно прижимают индентором (усилие 50-100 Н).

Образцы тонких пленок: тонкие пленки WO₃, такие как подложки FTO, размещаются непосредственно на кристалле ATR или в держателе пропускающего образца.

Подготовка инструмента

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Прогрейте (30 минут) и проверьте источник света (керамический или галогеновый) и детектор (жидкое азотное охлаждение для МСТ).

Настройки параметров

Диапазон волновых чисел: 400-4000 cm^{-1} (охватывающий W-O и O-H).

Разрешение: 2-4 cm^{-1} (2 cm^{-1} для высокого разрешения).

Количество сканирований: 16-64 (32 обычных).

Фон: Воздух (пропускающий) или очищающие кристаллы ATR.

Калибровка: Положения пиков были проверены с помощью полистирольной мембраны (1601 cm^{-1} и 3027 cm^{-1} с погрешностью $<1 \text{ cm}^{-1}$).

Сбор данных

Метод KBr: Планшет помещают в держатель для пропуска образца, после фиксации собирают фон (32 сканирования) и измеряют спектр образца (примерно 1-2 минуты).

Метод ATR: очистить кристаллы (этанол протереть, высушить), собрать фон, загрузить образец, нажать и отсканировать.

Проверьте спектры: базовая линия прямая, пиковая интенсивность умеренная (коэффициент пропускания 10%-90%), а объем образца или давление корректируются в случае отклонения от нормы.

анализ данных

Характерные вершины:

W-O растяжение: 600-1000 cm^{-1} (основная вершина 820-850 cm^{-1} , моноклинная фаза).

Двойная связь W=O: 930-950 cm^{-1} (более выражена на наноуровне).

Растяжение O-H: 3400-3500 cm^{-1} (адсорбция воды).

Изгиб O-H: 1600-1650 cm^{-1} (кристаллизованная вода).

Примеси: NH_4^+ (1400-1500 cm^{-1} , остаток АМТ), C-H (2800-3000 cm^{-1} , органические загрязнения).

Количественный: Интеграция пиковой площади оценивает содержание воды (по сравнению с данными TG).

Пример результатов

Микронный размер WO_3 : Ш-О 820 cm^{-1} , небольшое количество О-В 3400 cm^{-1} .

Наноразмерный $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: сильные пики 3400 cm^{-1} и 1630 cm^{-1} , влажность 3%-5%.

Распространенные проблемы и пути их решения

Интерференция влаги: поглощение влаги KBr или образца, повторная сушка или обращение в перчаточном ящике.

Слабый пик: недостаточный объем пробы, увеличение WO_3 до 5-10 мг.

Смещение базовой линии: фон не вычитается, а спектр фона извлекается заново.

Меры предосторожности

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

KBr и WO_3 работают в вытяжном шкафу с маской и перчатками.

Защитите руки при давлении на таблеточный пресс и убедитесь, что на пресс-форме нет трещин.

Используйте мягкую ткань для чистки кристаллов ATR, чтобы избежать царапин.

3. Руководство по эксплуатации сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Цель Изучить

микроскопическую морфологию, распределение частиц по размерам и поверхностные характеристики оксида желтого вольфрама (WO_3).

Оборудование и материалы

Прибор: Сканирующий электронный микроскоп (например, ZEISS Sigma 300, FEI Quanta 250 или Hitachi SU8010).

Аксессуары: токопроводящая лента, коатер (мишень Au/Pt), ультразвуковой очиститель (40 кГц, 200-300 Вт), пинцет (немагнитный), вакуумная сушильная печь.

Образец: порошок WO_3 (5-20 мг) или пленка (например, подложка FTO).

Расходные материалы: этанол (аналитически чистый), фильтровальная бумага, пистолет для продувки азотом.

Экспериментальная методика

Подготовка образцов

Образцы порошка:

Возьмите 5-20 мг WO_3 и обработайте ультразвуком 1-2 мл этанола в течение 5-15 минут (мощность 100-200 Вт, не допускайте перегрева).

По каплям приложите пипетку к токопроводящей ленте (прикрепленной к алюминиевому столику, диаметром 12 мм) и высушите пылесосом при температуре 60°C в течение 30-60 минут.

Образцы пленки: разрезать до 1×1 см, закрепить токопроводящей лентой, окантовать серебряистой пастой для усиления проводимости.

Покрытие: Золотое или платиновое покрытие с помощью ионного распылителя (толщина 5-10 нм, ток 15-20 мА, время 30-60 секунд), пропустите, если прибор поддерживает низкий вакуум или режим ESEM.

Подготовка инструмента

Прогрейте (30-60 минут) и проверьте электронную пушку (полевую стрелбовую или вольфрамовую нить, напряжение стабильное).

Настройки параметров:

Напряжение ускорения: 5-15 кВ (10-15 кВ в микронах, 5-10 кВ в нанометрах во избежание повреждений).

Рабочее расстояние: 5-10 мм (5-7 мм для высокого разрешения).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Детекторы: SE (топография), BSE (элементный контраст), EDS (опционально, элементный анализ).

Увеличение: $100-50000 \times$ ($100-1000 \times$ для начальной развертки, $5000-50000 \times$ для мистера).

Калибровка: Калибровка фокусного расстояния и разрешения (разрешение <5 нм) с помощью стандартных частиц золота или кремниевых пластин.

Сбор данных

Поместите предметный столик в камеру для образцов и вакуумируйте до $<10^{-5}$ мбар (5-10 минут).

Отрегулируйте положение образца (ось X/Y/Z), чтобы сфокусироваться на четком изображении и оптимизировать контрастность и яркость (чтобы избежать передержки).

Делайте многозонные снимки (3-5 изображений на выборку) и записывайте увеличение и условия работы.

Анализ EDS (опционально): выберите область, собирайте данные в течение 60-120 секунд и обнаруживайте W, O и примеси (например, Na, Cl).

анализ данных

Топография: Идентификация частиц (сферических, стержневых), степени агломерации, шероховатости поверхности (анализируется с помощью ImageJ).

Размер частиц: подсчитывается 50-100 частиц, а также вычисляется среднее значение и распределение (нормальное или асимметричное).

EDS: А т о м н о е с о о т н о ш е н и е **W:O** с о с т а в л я е т о к о л о **1:3**, с о д е р ж а н и е п р и м е с е й **$<1\%$** (н а п р и м е р , **Mo, Fe**).

Пример результатов

Гидротермальные стержни, длина 50-100 нм, диаметр 10-20 нм.

Кальцинированный WO_3 : микронные частицы, 1-5 мкм, гладкая поверхность.

Распространенные проблемы и пути их решения

Зарядка образца: размытые изображения, увеличение толщины покрытия или снижение напряжения до 5 кВ.

Низкое разрешение: Рабочий отрезок слишком большой, отрегулируйте до 5-7 мм.

Перекрытие пиков EDS: Увеличьте время сбора данных или улучшите разрешение энергопотребления.

Меры предосторожности

Закрывайте камеру с образцами во время работы, чтобы избежать утечки электронного пучка (риска облучения).

Ультразвук и покрытие в вытяжном шкафу, надевайте защитные очки.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Проверьте температуру ($<50^{\circ}\text{C}$) после снятия предметного столика.

4. Руководство по эксплуатации просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Цель Изучить

наноразмерную морфологию, решетчатую структуру и морфологию оксида желтого вольфрама (WO_3) с высоким разрешением.

Оборудование и материалы

Прибор: Просвечивающий электронный микроскоп (например, JEOL JEM-2100F или FEI Tecnai G2 F20, полевой эмиссионный пистолет).

Аксессуары: углеродистая медная сетка (200-400 меш), ультразвуковой очиститель, пипетка (10-50 мкл), коатер (опционально).

Образец: нанопорошок WO_3 (5-10 мг).

Экспериментальная методика

Подготовка образцов

Принимайте 5-10 мг WO_3 , диспергируйте в 2-5 мл этанола и обрабатывайте ультразвуком в течение 10-20 минут (40 кГц, 100-200 Вт).

Пипетируйте суспензию пипеткой (10-20 $\mu\text{л}$), капните на углеродистую медную сетку и высушите естественным путем (25°C , 30 мин) или 60°C в течение 15 мин.

Проверьте медную сетку: образец распределен равномерно и большой агломерации нет.

Подготовка инструмента

Прогрейте (1-2 часа) и проверьте электронную пушку (200 кВ) и вакуум ($<10^{-7}$ мбар).

Настройки параметров:

Ускоряющее напряжение: 100-200 кВ (типовое 200 кВ).

Увеличение: $5000-500000\times$ ($5000-50000\times$ для морфологии с малым увеличением, $100000-500000\times$ для решетки с большим увеличением).

Камера: CCD или CMOS, разрешение $4\text{k}\times 4\text{k}$.

Калибровка: Калибровка разрешения (точечное разрешение $<0,2\text{ нм}$) со стандартными наночастицами золота.

Сбор данных

Прикрепите медную сетку к держателю образца, вставьте ее в камеру ПЭМ и вакуумируйте до $<10^{-6}$ мбар.

Отрегулируйте фокус электронного пучка и отсканируйте область образца при

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

малом увеличении (чтобы избежать повреждений, вызванных чрезмерным облучением).

Захват карт топографии (5 000-50 000 ×), карт HRTEM с высоким разрешением (более 100 000 ×) и запись решетчатых полос.

Дополнительно: Селективная дифракция электронов (SAED) для полиморфного анализа.

анализ данных

Морфология: Измерение размера наночастиц (длина, диаметр) и наблюдение за границами зерен и дефектами.

Решетка: Используйте программное обеспечение DigitalMicrograph для расчета межпланарного расстояния (например, моноклинная фаза (200) 0,365 нм).

SAED: Сопоставьте дифракционные кольца для подтверждения формы кристалла (например, моноклинная фаза).

Пример результатов

Гидротермальные WO₃: наностержни, длина 50-100 нм, шаг решетки 0,384 нм ((020) грань).

SAED: моноклинная фаза с четким кольцевым рисунком.

Меры предосторожности

Закрывайте камеру ПЭМ во время работы, чтобы избежать утечки электронного пучка высоких энергий.

Ультразвук рассеивает ношение маски для предотвращения вдыхания пыли.

Медная сетка работает с помощью пинцета, чтобы избежать загрязнения.

5. Руководство по эксплуатации ультрафиолетово-видимой спектроскопии (УФ-видимой спектроскопии)

Цель Определить

характеристики энергии запрещенной зоны и поглощения света оксида желтого вольфрама (WO₃).

Оборудование и материалы

Прибор: УФ-ВИД спектрофотометр (например, Shimadzu UV-2600 с интегрированной сферической насадкой).

Аксессуары: кварцевые кюветы (длина пути 1 см), стандартные пластины BaSO₄, ультразвуковые очистители.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Образец: порошок WO_3 (10-20 мг) или пленка.

Экспериментальная методика

Подготовка образцов

Порошок (диффузное отражение): взять 10-20 мг WO_3 , равномерно измельчить, положить в ячейку с образцом (толщиной 1-2 мм) и разровнять с помощью предметного стекла.

Тонкая пленка (пропускающая): пленка WO_3 (например, подложка FTO) очищается (обрабатывается ультразвуком в этаноле в течение 10 минут), высушивается и помещается в штатив для кювет.

Суспензия (опционально): 10 мг WO_3 ультразвуком, диспергированная в 10 мл воды или этанола (концентрация 1 мг/мл) и загруженная в кварцевые кюветы.

Подготовка инструмента

Прогрейте (30 минут) и проверьте источник света (200-400 нм для дейтериевой лампы, 400-800 нм для вольфрамовой лампы).

Настройки параметров:

Диапазон длин волн: 200-800 нм.

Скорость сканирования: средняя (200 нм/мин).

Разрешение: 1 нм.

Режимы: диффузный (порошковый), пропускающий (тонкая пленка/суспензия).

Калибровка: Вычитание фона с помощью пластины BaSO_4 (диффузная) или пустой кюветы (пропускание).

Сбор данных

Диффузное отражение: поместите ячейку образца на интегрирующую сферу и соберите спектр отражения (около 2-3 минут).

Пропускание: Кювета помещается в оптический тракт и записывается спектр пропускания.

Проверьте кривую: край поглощения четкий, и нет аномальных пиков (например, пик растворителя 280 нм).

анализ данных

Расчет запрещенной зоны: с помощью уравнения Таука $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, $n = 2$ (непрямая запрещенная зона), график $(F(R)h\nu)^2$ в зависимости от $h\nu$, $F(R) = (1-R)^2/2R$ (функция Кубелки-Мунка).

Кромки поглощения: 450-470 нм на микроном уровне, 420-450 нм на нанометровом уровне.

Результат: $E_g = 2,6-2,8$ эВ (микроновый уровень), $2,4-2,6$ эВ (нанометровый уровень).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Пример результатов

Гидротермальная WO_3 : фронт поглощения 430 нм, $E_g = 2,7$ эВ.

Прокаливание WO_3 : фронт поглощения 460 нм, $E_g = 2,6$ эВ.

Меры предосторожности

Закрывайте крышку прибора во время работы, чтобы избежать повреждения глаз ультрафиолетовым излучением.

Подготовьте суспензию, надев перчатки для предотвращения контакта с кожей.

6. Практическое руководство по анализу удельной площади поверхности и пористости BET

Цель Определить

удельную площадь поверхности и поровое распределение желтого оксида вольфрама (WO_3).

Оборудование и материалы

Прибор: Анализатор площади поверхности (например, Micromeritics ASAP 2020 или Quantachrome Autosorb-iQ).

Принадлежности: пробирка для образца (стекло, 10-20 мл), станция вакуумной дегазации, весы (точность 0,0001 г).

Образец: порошок WO_3 (0,1-0,5 г).

Экспериментальная методика

Подготовка образцов

Возьмите 0,1-0,5 г WO_3 , поместите в пробирку для пробы, взвесьте и запишите (с точностью до 0,0001 г).

Вакуумная дегазация при 200°C на станции дегазации в течение 4-6 часов (вакуум $<10^{-2}$ мбар) для удаления влаги и летучих веществ.

После остывания повторно взвесьте и рассчитайте скорость потери веса (целесообразно $<5\%$).

Подготовка инструмента

Прогрейте машину при запуске (30 минут) и проверьте ванну с жидким азотом (77 К) и вакуумный насос.

Настройки параметров:

Адсорбированный газ: N_2 (чистота $>99,999\%$).

Диапазон давления: $P/P_0 = 0,01-0,995$.

Время балансировки: 10-20 сек/пункт.

Калибровка: Проверьте точность прибора с помощью стандартного образца

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(например, Al_2O_3 , BET 155 m^2/g).

Сбор данных

Поместите пробирку с образцом в порт анализа, охладите до 77 К (погружение в жидкий азот) и начните испытание на адсорбцию-десорбцию (примерно 4-6 часов). Проверьте изотерму адсорбции: тип IV (мезопористый) или тип II (непористый).

анализ данных

Удельная площадь поверхности: модель BET, линейная аппроксимация в диапазоне $P/P_0 = 0,05-0,3$.

Распределение пор: модель ВЈН (кривая десорбции) для расчета размера пор и объема пор.

Результаты: 5-10 m^2/g в микронном диапазоне, 20-50 m^2/g в нанометровом диапазоне, размер пор 5-20 нм.

Пример результатов

Гидротермальная среда: BET 45 m^2/g , размер пор 8-12 нм.

Жареный WO_3 : BET 7 m^2/g без видимых пор.

Меры предосторожности

При работе с жидким азотом надевайте криогенные перчатки и защитные очки, чтобы предотвратить обморожение.

Станция дегазации находилась при высокой температуре (200° С), и после охлаждения отбирались пробы.

Приложение С: Список патентов, относящихся к желтому оксиду вольфрама (WO_3).

CN102019429A, US10262770B2 и т.д.

Список патентов, связанных с оксидом желтого вольфрама (WO_3) (расширенная версия)

Патенты, относящиеся к способам приготовления

US7591984B2 - Получение оксида вольфрама

Дата выпуска: 2009-10-06

Изобретатели: Норман Р. Бриз, Майкл Т. Маклафлин

Патентообладатель: Air Products and Chemicals, Inc.

Аннотация: Получение наноразмерных $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, паравольфрамат аммония (APT),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

растворенный в концентрированной HCl, быстро добавляемый в воду с образованием нанолитов $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, отожженный ($200-400^\circ\text{C}$) с получением желтого WO_3 .

Применение: фотокатализ, датчики.

Особенности: Процесс прост, а форма уникальна.

CN106006743A - Способ получения орторомбического черного WO_3

Дата выпуска: 2016-10-12

Изобретатель: 李文龙 (Wenlong Li) 等

Патентообладатель: Институт технологии процессов Китайской академии наук

Аннотация: Ортогональная фаза черного WO_3 ($400-600^\circ\text{C}$) была получена путем восстановления порошка WO_3 и порошка Al в вакуумной двухтемпературной зонной печи для улучшения поглощения видимого света.

Применение: Фотокатализатор.

Особенности: Black WO_3 улучшает светоотзывчивость.

CN102502821A - Метод получения моноклинного триоксида вольфрама

Дата выпуска: 2012-06-20

Изобретатель: 王德宝 (Debao Wang) 等

Патентообладатель: Институт химии угля провинции Шаньси Китайской академии наук

Аннотация: В качестве сырья для приготовления желтого моноклинного WO методом кислотования, гидротермического и обжига ($400-600^\circ\text{C}$) использовался АПТ.

Применение: Фотокаталитические, газочувствительные материалы.

Особенности: Высокая однофазная чистота.

JP2006169092A - Способ получения мелкодисперсных частиц триоксида вольфрама

Дата выхода: 2006-06-29

Изобретатель: 山本健治 (Kenji Yamamoto) 等

Патентообладатель: Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

Аннотация: Раствор вольфрамовой кислоты смешивают с кислотой и нагревают ($100-200^\circ\text{C}$) с получением $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обжаренный ($300-500^\circ\text{C}$) с получением 10-100 нм желтых частиц WO_3 .

Применение: Пигменты, фотокатализ.

Особенности: Точный контроль размера частиц.

CN103803641A - Метод получения порошка нано триоксида вольфрама

Дата выпуска: 2014-05-21

Изобретатели: Сяобин Ли и др.

Патентообладатель: Центральный Южный университет

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Аннотация: Желтый нано-WO₃ с длиной волны 20-50 нм получали кислотным осаждением и гидротермическим (180-220°C, 12-24 ч) с использованием в качестве сырья вольфрамата натрия.

Применение: фотокатализ, материалы для аккумуляторов.

Особенности: Высокая однородность продукта.

US4855161A - Способ получения триоксида вольфрама

Дата выхода: 08.08.1989

Изобретатель: Дональд Х. Мозер

Патентообладатель: GTE Products Corporation

Аннотация: Желтый WO₃ получали термическим разложением (500-700°C) раствора вольфрамата аммония для контроля размера и чистоты частиц.

Применение: Промышленные пигменты, катализаторы.

Особенности: Ранний промышленный процесс.

CN109052476A - Способ получения оксида желтого вольфрама

Дата выпуска: 2018-12-21

Изобретатель: 张启龙 (Qilong Zhang) 等

Патентообладатель: Научно-исследовательский институт цветных металлов Ганьчжоу

Аннотация: Желтый WO₃ получали щелочным выщелачиванием, ионным обменом, кислотным осаждением и обжигом (450-550°C) с чистотой >99,9% с использованием в качестве сырья вольфрамового концентрата.

Применение: вольфрамовые изделия высокой чистоты.

Особенности: Подходит для прямого производства из руды.

WO2014053606A1 - Процесс получения оксида вольфрама

Дата выпуска: 2014-04-10

Ведущий: Вольфганг Роде 等

Правопреемник: BASF SE

Аннотация: Получение пленок или порошков WO₃ из прекурсоров WF₆ методом осаждения из газовой фазы (CVD) для наноразмерных применений.

Применение: Тонкопленочные устройства, фотокатализ.

Особенности: Высокоточный процесс в паровой фазе.

Патенты, связанные с фотокатализом

EP2380687A1 - фотокаталитический материал на основе оксида вольфрама

Дата выпуска: 2011-10-26

Изобретатель: Leila Benameur 等

Патентообладатель: Saint-Gobain Glass France

Аннотация: Покрывания WO₃ получают методом золь-гель или газофазного

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

осаждения для самоочищающегося стекла, разложения органики под действием ультрафиолетового/видимого света.

Применение: Самоочищающаяся поверхность.

Особенности: Высокая прочность.

US20170266648A1 - Фотокатализатор сердцевины WO_3/TiO_2 и способ его получения

Дата выпуска: 2017-09-21

Изобретатели: Вэй Чжан и др.

Патентообладатель: Нет четкого патентообладателя

Аннотация: WO_3 ядра покрывают оболочки TiO_2 для улучшения отклика видимого света и эффективности разделения электронных дырок.

Применение: Водоподготовка, очистка воздуха.

Особенности: Структура ядро-оболочка оптимизирует производительность.

CN105688972A - Фотокатализатор и метод получения на основе WO_3

Дата выпуска: 2016-06-22

Изобретатели: Цян Лю и др.

Патентообладатель: Пекинский технологический университет

Аннотация: WO_3 был соединен с $g-C_3N_4$ и получен гидротермальным методом для улучшения фотокаталитической деградации органических загрязнителей.

Применение: Очистка окружающей среды.

Особенности: Деятельность по армированию композитных материалов.

US9975110B2 - фотокаталитическая пленка на основе оксида вольфрама

Дата выпуска: 2018-05-22

Изобретатели: Nitin Sharma 等

Патентообладатель: Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.

Аннотация: Тонкие пленки WO_3 были получены методом напыления и легированы N или S для повышения фотокаталитической эффективности видимого света.

Применение: Очистка воздуха в помещении.

Особенности: Допинговая модификация.

Патенты, относящиеся к электрохромным

US20110111209A1 - Высокопрочные электрохромные устройства, в том числе пленки оксида вольфрама

Дата выпуска: 2011-05-12

Изобретатели: Mark Samuel Burdis 等

Патентообладатель: Sage Electrochromics, Inc.

Аннотация: Пористые пленки WO_3 были получены методом высокосмещенного напыления (>500 V) для повышения электрохромной стойкости.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

Применение: Умные окна.

Особенности: Отличные характеристики ионной диффузии.

CN104445989A - Электрохромное устройство на базе WO₃

Дата выпуска: 2015-03-25

Изобретатели: Мэй Ли и др.

Патентообладатель: Шанхайский институт керамики Китайской академии наук

Аннотация: Тонкая пленка WO₃ и счетчик NiO образуют полностью твердотельное электрохромное устройство с временем отклика <10 с.

Применение: Умное стекло.

Особенности: Полностью твердотельная конструкция.

US8294974B2 - Электрохромное устройство со слоем WO₃

Дата выпуска: 2012-10-23

Изобретатели: Zhongchun Wang 等

Патентообладатель: Applied Materials, Inc.

Аннотация: Слой WO₃ получают методом плазменного химического осаждения из газовой фазы (PECVD) для увеличения диапазона оптической модуляции.

Применение: Мониторы, Windows.

Особенности: Высокая скорость наплавки.

Патенты, связанные с газовыми датчиками

US10266947B2 - Наноструктурированные газообразные датчики оксида вольфрама

Дата выпуска: 2019-04-23

Изобретатели: Андрей Колмаков и др.

Патентообладатель: Университет Мэриленда

Аннотация: Нанопроволоки или наноленты WO₃, легированные Pt/Pd, повышают чувствительность к H₂, CO.

Применение: Газоанализатор.

Особенности: Высокая избирательность.

CN107132265A - Датчик газа на основе WO и метод подготовки

Дата выпуска: 2017-09-05

Изобретатели: Ли Чжан и др.

Патентообладатель: Цзилиньский университет

Аннотация: Наностержни WO₃ были получены гидротермальным методом и легированы Au для улучшения чувствительности к NO₂.

Применение: Мониторинг окружающей среды.

Особенности: Высокая чувствительность при низких температурах.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

EP2787528A1 - Газовый датчик со слоем оксида вольфрама

Дата выпуска: 2014-10-08

发明人: Ralf Moos 等

专利权人: Siemens AG

Резюме: Тонкопленочный сенсор WO_3 для обнаружения NH_3 с рабочей температурой 200-400°C.

Применение: Мониторинг промышленных выбросов.

Особенности: Высокая температурная стабильность.

Патенты, связанные с материалами для аккумуляторов

US20150364755A1 - Материал анода на основе оксида вольфрама для литий-ионных аккумуляторов

Дата выпуска: 2015-12-17

发明人: Xiangyang Zhou 等

专利权人: Компания General Electric

Аннотация: Наночастицы WO_3 объединены с углеродом в качестве анода литий-ионных аккумуляторов для улучшения стабильности цикла.

Применение: Аккумуляторная батарея.

Особенности: Конструкция с высокой емкостью.

CN108172803A - Метод подготовки материала электродов WO_3

Дата выпуска: 2018-06-15

Изобретатели: Фан Ван и др.

Патентообладатель: Уханьский технологический университет

Аннотация: Наночастицы WO_3 получены сольвотермическим методом для суперконденсаторных электродов емкостью $>500 \text{ Ф/г}$.

Применение: Суперконденсаторы.

Особенности: Высокая удельная емкость.

Другие патенты, связанные с применением

US20020002879A1 - Процесс получения тяжелого вольфрамового сплава, упрочненного оксидной дисперсией

Дата выхода: 2002-01-10

发明人: 朴钟진 (Jong-Jin Park) 等

专利权人: Корейский институт передовых наук и технологий (KAIST)

Аннотация: WO_3 использовался в качестве прекурсора для получения тяжелых вольфрамовых сплавов методом механического легирования, а Y_2O_3 был добавлен для улучшения высокотемпературных характеристик.

Применение: Военные материалы.

Особенности: Высокая прочность.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com

CN109943888A - Термохромная пленка на основе WO₃

Дата выпуска: 2019-06-28

Изобретатели: Ган Ли и др.

Патентообладатель: Пекинский университет науки и технологий

Аннотация: WO₃ легирован V или Mo для получения термохромных пленок для использования в интеллектуальных окнах закалки.

Применение: Энергоэффективность зданий.

Особенности: Реакция на температурный режим.

US20190276326A1 - пигмент оксид вольфрама

Дата выпуска: 2019-09-12

发明人: Robert W. Jones 等

专利权人: Компания Shepherd Color

Аннотация: WO₃ компаундируется с другими оксидами для получения желтых пигментов с высокой атмосферостойкостью.

Применение: Покрытия, пластмассы.

Особенности: Стабильность цвета.

CN112723431A - Подготовка квантовых точек WO₃

Дата выпуска: 2021-04-30

Изобретатели: Мин Чен и др.

Патентообладатель: Сямыньский университет

Аннотация: Получение квантовых точек WO₃ (<10 нм) микроволновым методом для биовизуализации и фотокатализа.

Применение: биомедицинское, фотокаталитическое.

Особенности: Значительные квантовые эффекты.

WO2020157650A1 - Антимикробное покрытие на основе WO₃

Дата выпуска: 2020-08-06

发明人: Maria Strømme 等

专利权人: Университет Упсалы

Аннотация: Покрытия WO₃ продуцируют активные формы кислорода путем фотокатализа и обладают антимикробными свойствами.

Применение: Покрытие для медицинских изделий.

Особенности: Зеленая антибактериальная технология.

Приложение D:

Китай, Япония, Германия, Россия, Южная Корея и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

международные стандарты, связанные с желтым оксидом вольфрама (WO_3).

Китайские стандарты, относящиеся к желтому оксиду вольфрама (WO_3).

YS/T 535-2006 《М е т а в о л ь ф р а м а т а м м о н и я》

Дата выхода: 2006

Область применения: Указаны технические требования, методы испытаний, правила проверки и упаковка метавольфрамата аммония (AMT , $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$), а метавольфрамат аммония является важным прекурсором для получения WO_3 .

Основное содержание:

Химический состав: содержание $\text{WO}_3 \geq 88,5\%$ (первого сорта), пределы примесей (например, $\text{Mo} \leq 0,02\%$, $\text{Fe} \leq 0,001\%$).

Физические свойства: размер частиц (скорость сита), внешний вид (белый или желтоватый кристаллический порошок).

Метод испытания: содержание WO_3 определяется весовым методом, а примесь определяется методом ICP-OES или AAS.

Связано с WO_3 : AMT разлагается на WO_3 путем обжарки ($500-600^\circ\text{C}$), и стандарт напрямую влияет на чистоту и качество WO_3 .

GB/T 26034-2010 В о л ь ф р а м о в а я к и с л о т а

Дата выхода: 2010

Сфера применения: Вольфрамовая кислота (H_2WO_4) для промышленного использования, в качестве прекурсора WO_3 или прямого источника.

Основное содержание:

Химический состав: содержание $\text{WO}_3 \geq 98,0\%$, пределы примесей (например, $\text{Na} \leq 0,02\%$, $\text{S} \leq 0,01\%$).

Внешний вид: порошок желтого цвета.

Метод испытания: восстановительное титрование на содержание WO_3 , спектроскопия на примеси.

Связанный с WO_3 : Вольфрамовая кислота прокаливается до WO_3 , и стандарт обеспечивает качество сырья.

YS/T 572-2007 О к с и д в о л ь ф р а м а

Дата выхода: 2007

Область применения: Указаны технические требования, методы испытаний и упаковка желтого оксида вольфрама (WO_3).

Основное содержание:

Класс: $\text{WO}_3 \geq 99,95\%$ для 1-го класса, $99,9\% \geq 99,9\%$ для 2-го класса.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Предел содержания примесей: $\text{Mo} \leq 0,01\%$, $\text{Fe} \leq 0,001\%$, $\text{Si} \leq 0,002\%$.

Физические свойства: размер частиц (< 20 мкм), насыпная плотность ($1,5-3,0$ г/см³).

Метод испытания: содержание WO_3 титруется с помощью XRF или химического титрования, размер частиц измеряется с помощью лазерного анализатора размера частиц.

Связан с WO_3 : Непосредственно нацелен на отраслевой стандарт для желтого WO_3 , широко используемого в производстве вольфрамовых изделий.

GB/T 3457-2013 Порошок вольфрама

Дата выхода: 2013

Область применения: Вольфрамовый порошок, полученный методом восстановления WO_3 .

Основное содержание:

Химический состав: $\text{W} \geq 99,9\%$, $\text{O} \leq 0,05\%$.

Размер частиц: $0,5-50$ мкм.

Метод испытания: Содержание O получено методом импульсного нагрева.

Связанный с WO_3 : WO_3 является основным сырьем для вольфрамового порошка, и стандарт косвенно отражает требования к чистоте WO_3 .

Японский стандарт, относящийся к желтому оксиду вольфрама (WO_3).

Jis 1462:2015 Методы анализа соединений вольфрама

Дата выхода: 2015

Область применения: Подходит для химического анализа соединений вольфрама (например, WO_3 , вольфрамата).

Основное содержание:

WO_3 Определение содержания: гравиметрический метод (взвешивание после восстановления) или фотометрический метод (развитие цвета тиоцианата).

Анализ примесей: Mo , Fe , Si и т.д. используют AAS или ICP.

Подготовка к влаге: метод сушки (105°C).

Связанные с WO_3 : Стандартные аналитические методы для WO_3 доступны для обеспечения химической чистоты для промышленного применения.

JIS H 1403:2001 Методы химического анализа материалов из вольфрама и молибдена

Дата выхода: 2001

Сфера применения: Подходит для вольфрамовых и молибденовых материалов,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

оксидов, включая WO_3 .

Основное содержание:

WO_3 Количественный: Химическое титрование (восстановительный метод).

Примесь: Na и K определяются с помощью пламенной фотометрии, а P — с помощью спектрофотометрии.

Связан с WO_3 : Косвенно используется для контроля качества WO_3 , особенно при подготовке вольфрамовых сплавов.

Немецкий стандарт, относящийся к желтому оксиду вольфрама (WO_3).

DIN 51078:2002 Испытание сырья для оксидной керамики

Дата выхода: 2002

Область применения: Подходит для тестирования физических и химических свойств оксидного керамического сырья (например, WO_3 , Al_2O_3).

Основное содержание:

Химический состав: содержание WO_3 по данным XRF или мокрой химии.

Распределение частиц по размерам: лазерная дифракция.

Удельная площадь: метод BET (N_2 адсорбция).

Связанный с WO_3 : WO_3 используется в качестве керамической добавки или прекурсора для определения характеристик его физических свойств.

DIN EN ISO 21068-2:2008 Химический анализ сырья и изделий из керамики - Часть 2

Дата выхода: 2008

Применение: Анализ силикатов и оксидов в керамических материалах, включая WO_3 .

Основное содержание:

Содержимое WO_3 : ICP-OES или XRF.

Примеси: Предельные значения содержания тяжелых металлов (например, Pb, Cd).

Ассоциируется с WO_3 : Используется для проверки качества WO_3 в керамике или композитах.

Российский стандарт относится к оксиду желтого вольфрама (WO_3).

ГОСТ 25702-83

Дата выхода: 1983

Область применения: Подходит для анализа вольфрамата (например, Na_2WO_4) и дериватизированного WO_3 .

Основное содержание:

WO_3 Состав: гравиметрический метод (прокаливание после осаждения).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Примесь: Fe и Mn измеряются колориметрией, Mo - фотометрией.

Влага и летучие вещества: метод сушки (120°C).

Связан с WO₃: Предоставляет методы анализа прекурсоров WO₃ для вольфрамовой промышленности в советское время.

ГОСТ 14316-91 Концентрат вольфрамовый

Дата выхода: 1991

Область применения: Требования к качеству вольфрамового концентрата (содержание WO₃ 50%-70%).

Основное содержание:

WO₃ Содержание: Химическое титрование.

Примесь: пределы S, P, As и т.д.

Связанный с WO₃: WO₃ извлекается из вольфрамового концентрата, и стандарт влияет на качество сырья.

Корейский стандарт, относящийся к желтому оксиду вольфрама (WO₃).

KS D 9502:2018 Методы химического анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов

Дата выхода: 2018

Область применения: Подходит для анализа вольфрамовых материалов и оксидов (например, WO₃).

Основное содержание:

Содержание WO₃: ИСП-МС или гравиметрический метод.

Примесь: Fe и Mo используют AAS, S используют метод сжигания.

Связано с WO₃: Для тестирования чистоты WO₃, особенно в области электронных материалов.

KS M ISO 11885:2008 Качество воды - Определение металлических элементов - метод ICP-OES

Дата выхода: 2008

Область применения: Анализ металлических элементов в водных растворах, который может быть использован для обнаружения примесей после растворения WO₃.

Основное содержание:

W содержание: длина волны 207,911 нм.

Предел обнаружения: 0,01 мг/л.

Связан с WO₃: Косвенно используется для контроля качества производственных сточных вод WO₃.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Международные стандарты, относящиеся к желтому оксиду вольфрама (WO_3).

ASTM B922-20 Стандартный метод определения удельной площади поверхности металлических порошков

Дата выхода: 2020

Область применения: Определение удельной площади поверхности металлических порошков и оксидов (например, WO_3).

Основное содержание:

Метод: BET (N_2 адсорбция, 77 K).

Требуемая проба: 0,1-1 г, дегазация при 200° C, 4 ч.

Диапазон измерения: 0,1-1000 м²/г.

Ассоциируется с WO_3 : используется для определения характеристик порошков WO_3 (5-10 м²/г в микрометрах и 20-50 м²/г в нанометрах).

ISO 16962:2017 "Химический анализ поверхностей - анализ покрытий для металлообработки на основе цинка и/или алюминия"

Дата выхода: 2017

Применение: Химический анализ поверхности с целью определения характеристик тонких пленок или покрытий WO_3 .

Основное содержание:

Метод: XPS, AES, SIMS,

Параметры: W 4f пиковая (35,5 эВ и 37,6 эВ).

Ассоциируется с WO_3 : Подходит для поверхностного анализа пленок WO_3 , таких как электрохромные слои.

ISO 9277:2010 Определение удельной площади поверхности твердых тел - метод BET

Дата выхода: 2010

Область применения: Определение удельной площади поверхности твердых материалов, включая WO_3 .

Основное содержание:

Метод: N_2 адсорбция, $P/P_0 = 0,05-0,3$.

Точность: $\pm 5\%$.

Коррелирует с WO_3 : Испытание удельной площади поверхности для стандартизированного WO_3 .

ASTM E291-18 Стандартный метод испытаний для химического анализа вольфрама

Дата выхода: 2018

Применение: Химический анализ вольфрама и оксидов (например, WO_3).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Основное содержание:
WO₃ Содержание: гравиметрическое или фотометрическое.
Примесь: Мо и Fe определяются методом ICP, а S — методом сжигания.
Связано с WO₃: Предоставляет международно признанный аналитический метод для WO₃.

ISO 11885:2007 《Элементы воды - ICP-OES Определенные металлические элементы》
Дата выхода: 2007
Область применения: Анализ металлических элементов в водном растворе, пригодном для производственных сточных вод WO₃.
Основное содержание:
W детектирование: длина волны 207,911 нм, предел обнаружения 0,01 мг/л.
Связано с WO₃: Стандарты экологического мониторинга.

Приложение F: Глоссарий терминов, относящихся к желтому оксиду вольфрама (WO₃).
Глоссарий по оксиду желтого вольфрама (WO₃) (китайский, английский, японский, корейский)

Основное название и химическая формула оксида желтого вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Желтый оксид вольфрама	Желтый триоксид вольфрама	黄色三酸化タングステン (Kiiro Sansanka Tangusuten)	황색 삼산화텡스텐 (Hwangsaek Samsanhwa Teongseuten)	Подчеркивая желтый внешний вид, распространенная промышленная форма
Триоксид вольфрама	Триоксид вольфрама	三酸化タングステン (Sansanka Tangusuten)	삼산화텡스텐 (Samsanhwa Teongseuten)	Общий термин, который не относится конкретно к цвету
WO ₃	WO ₃	WO ₃	WO ₃	Химическая формула, применимая на международном уровне
Ангидрид	Вольфстический ангидрид	タングステン酸無水物	텡스텐산 무수물	Химическая

вольфра		(Tangusuten-san Musuimotsu)	(Teongseuten-san Musumul)	номенклатура, подчеркивающая безводное состояние
Оксид синего вольфрама	Оксид синего вольфрама	Оксид синего вольфрама (Aoiro Sanka Tangusuten)	청색 산화텅스텐 (Cheongsaek Sanhwa Teongseuten)	WO _{2.9} , нечистый WO ₃ , частично восстановленный продукт
П Р О И З В О Д И Т Е Л Ь :CTIA GROUP				

Химические свойства оксида желтого вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Степень окисления	Степень окисления	酸化状態 (fear Jōtai)	산화 상태 (Sanhwa Sangtae)	W в WO ₃ равно +6 валентности
устойчивость	Устойчивость	安定性 (Antei- sei)	안정성 (Anjeongseong)	Стабильная < 600°C, высокотемпературный фазовый переход
растворимость	Растворимость	溶解度 (Ёкайдо)	용해도 (Yonghaedo)	Вода слабо растворима, а кислотно-щелочные условия изменяются
Гидролизуемость	Гидролиз	加水分解性 (Касуи Бункай- сэй)	가수분해성 (Gasubunhaeseong)	генерация повышенной влажности WO ₃ · H ₂ O
Окисление	Окислительные свойства	酸化性 (Sanka- sei)	산화성 (Sanhwaseong)	Слабое окисление, усиленный фотокатализ
Химические связи	Химическая связь	化学結合 (Kagaku Ketsugō)	화학 결합 (Hwahak Gyeolhap)	W-O、W=O 键,FTIR 可 检测
летучесть	Летучесть	揮発性 (Кихацу-сэй)	휘발성 (Hwibalseong)	Испарить > 1100°C с образованием WO _{2.9}
Кислотность и щелочность	Кислотность/Щелочность	酸塩基性 (San Enki-sei)	산염기성 (San Yeomgiseong)	Амфотерные оксиды, которые могут вступать в реакцию с кислотами и основаниями
П Р О И З В О Д И Т Е Л Ь :CTIA GROUP				

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЖЕЛТОГО ВОЛЬФРАМА (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
-----------	------------	----------	-----------	----------

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

внешность	Внешность	Экстерьер (Гайкан)	외관 (Oegwan)	Желтый порошок или пленка
плотность	Плотность	Плотность (Мицудо)	밀도 (Mildo)	7,16 г/см ³ (моноклинная фаза)
точка плавления	Точка плавления	Температура плавления (Yūten)	융점 (Yungjeom)	1473°C
точка кипения	Точка кипения	Температура кипения (Футен)	비점 (Биджом)	>1700°C 分解
Полиморфный	Кристаллическая структура	結晶構造 (Kesshō Kōzō)	결정 구조 (Gyeoljeong Gojo)	Моноклинный, ортогональный, тетрагональный
Размер частиц	Размер частиц	Размер частиц (Рюкэй)	입자 크기 (Ipja keugi)	微米级 1-20 μm, 纳米级 10-100 nm
Удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности	比表面積 (Hi Hyōmen Seki)	비표면적 (Bipyomyeonjeok)	Анализ BET, высокий в нанометровом диапазоне
Запрещенная зона	Запрещенная зона	밴드 갭 (Бандо Гаппу)	밴드 갭 (Ванны Gaep)	2,6-2,8 эВ
твёрдость	Твёрдость	Твердость (Кодо)	경도 (Кёндо)	Твердость по шкале Мооса 4-5
Теплопроводность	Теплопроводность	Теплопроводность (Netsu Dendōritsu)	열전도율 (Yeoljeondoyul)	1,5-2,0 Вт/(м·К)
Коэффициент теплового расширения	Коэффициент теплового расширения	熱膨張係数 (Netsu Bōchō Keisū)	열팽창 계수 (Yeolpaengchang Gyesu)	8,0 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹

Способ получения оксида желтого вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Гидротермальный метод	Гидротермальный метод	水熱法 (Suinetu-hō)	수열 방법 (Сурёль Банбёп)	Автоклав, Nano WO ₃
Крекинг	Крекинг	熱分解法 (Нэцу Бункай-хо)	열분해 방법 (Yeolbunhae Bangbeop)	Система AMT WO ₃
обжаривание	Обжиг	焼成 (Сёсэй)	소성 (Soseong)	高温炉, 500-600°C
Сольвотермический метод	Сольвотермический метод	溶媒熱法 (Ёбай Нэцу-хо)	용매열 방법 (Yongmaeyeol Bangbeop)	Органические растворители высокого давления
Осаждение из	Осаждение из газовой	氣相蒸着 (Kisō)	기상 증착 (Gisang)	CVD 或 PVD, 薄膜

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

газовой фазы	фазы	Jōchaku)	Jeungchak)	制备
Метод кислотного осаждения	Кислотные осадки	酸沈殿法 (Сан Чиндэн-хо)	산 침전법 (Сан Chimjeonbeop)	Вольфрамат натрия плюс кислотное осаждение
ионный обмен	Ионный обмен	イオン交換 (Ион Кокан)	이온 교환 (Ион Гёхван)	Очистка раствора вольфрамата
Механическое легирование	Механическое легирование	機械合金化 (kaikai gökin-k)	기계 합금화 (Gigye Hapgeumhwa)	Подготовка композитных материалов
ПРОИЗВОДИТЕЛЬ:CTIA GROUP				

Химическая реакция оксида желтого вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Восстановительная реакция	Реакция восстановления	還元反応 (Кангэн Ханно)	Восстановительная реакция (Хванвон Банеунг)	$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$
Щелочные реакции	Щелочная реакция	アルカリ反応 (Арукари Ханно)	알칼리 반응 (Alkali Baneung)	$WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$
Кислотная реакция	Кислотная реакция	酸反応 (Сан Ханно)	산 반응 (Сан Банеунг)	$WO_3 + 6HCl \rightarrow WCl_6 + 3H_2O$
Реакция гидратации	Реакция гидратации	水和反応 (Suiwa Hannō)	수화 반응 (Suwha Baneung)	$WO_3 + H_2O \rightarrow WO_3 \cdot H_2O$
ПРОИЗВОДИТЕЛЬ:CTIA GROUP				

Области применения желтого оксида вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Фотокатализаторы	Фотокатализатор	光触媒 (Hikari Chakurai)	광촉매 (Gwangchokmae)	Разложение органического вещества
Электрохромный	Электрохромизм	電気変色 (Denki Henshoku)	전기 변색 (Jeongi Byeonsaek)	Умные окна
Газовые датчики	Датчик газа	Газовый датчик (Gasu Sensa)	가스 센서 (Gaseu Senseo)	Обнаружение NO ₂ , H ₂
Материалы аккумуляторов	Материал батареи	電池材料 (Дэнчи Дзайрё)	배터리 재료 (Baeteori Jaeryo)	Анод литиевой батареи
пигмент	Пигмент	顔料 (Ганрё)	안료 (Анрё)	Желтая краска
Термохромный	Термохромизм	熱変色 (Netsu Henshoku)	열 변색 (Ёль Пёнсаэк)	Термочувствительные материалы
Антимикробное покрытие	Антибактериальное покрытие	抗菌コーティング (Kōkin Kōtingu)	항균 코팅 (Hanggyun Koting)	Фотокаталитическое антибактериальное

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Носители катализаторов	Поддержка Catalyst	触媒担体 (Shokubai Tantai)	13 (Chowkmaa Damche)	Химический катализ
ПРОИЗВОДИТЕЛЬ:CTIA GROUP				

Метод анализа оксида желтого вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Дифракция рентгеновских лучей	Рентгеновская дифракция (XRD)	X線回折 (Ekkusu-sen Kaissetsu)	Ca-Чхон Ходжоль	Полиморфный анализ
Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье)	フーリエ変換赤外分光法 (Furie Henskan Sekigai Bunkō-hō)	푸리에 변환 적외선 분광법 (Purie Byeonhwan Jeokoesun Bungwangbeop)	Обнаружение химических связей
Сканирующая электронная микроскопия	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	走査電子顕微鏡 (Sōsa Denshi Kenbikyō)	주사 전자 현미경 (Jusa Jeonja Hyeonmigyeong)	Морфологическое наблюдение
Просвечивающая электронная микроскопия	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	透過電子顕微鏡 (Tōka Denshi Kenbikyō)	투과 전자 현미경 (Tugwa Jeonja Hyeonmigyeong)	Наноструктуры
Ультрафиолетово-видимая спектроскопия	УФ-видимая спектроскопия (УФ-видимая спектроскопия)	紫外可視分光法 (Сигаи Касин Бунко-хо)	자외선-가시광선 분광법 (Jawoeseon-Gasigwangseon Bungwangbeop)	Определение запрещенной зоны
Анализ удельной площади поверхности BET	Анализ площади поверхности BET	BET 比表面積分析 (BET Hi Hyōmen Seki Bunseki)	Bet 비표면적 분석 (Bet bisymogengeok bansak)	Удельная площадь поверхности
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (ХЛС)	X線光電子分光法 (Ekkusu-sen Kōdenshi Bunkō-hō)	X선 광전자 분광법 (X-seon Gwangjeonja Bungwangbeop)	Химия поверхности
Термогравиметрический анализ	Термогравиметрический анализ (ТГА)	熱重量分析 (Netsu Jūryō Bunseki)	열중량 분석 (Yeoljungnyang Bunseok)	Термическая стабильность
ПРОИЗВОДИТЕЛЬ:CTIA GROUP				

Технологические параметры желтого оксида вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Температура реакции	Температура реакции	反応温度 (Hannō Ondo)	반응 온도 (Baneung Ondo)	180-200°C

Время обжарки	Время прокаливания	焼成時間 (Сёсэй Дзикан)	소성 시간 (Soseong Sigan)	2-3 часа
давление	Давление	圧力 (Ацурёку)	압력 (Амнёк)	Чайник для воды 1-2 МПа
Ф	Значение pH	pH (pH Chi)	pH 값 (промежутки pH)	Кислотный осадок pH 1-2
Соотношение твердого и жидкого тела	Соотношение твердой и жидкой фаз	固液比 (Koei-hi)	고액비 (Goaekbi)	Щелочное выщелачивание 1:3
П Р О И З В О Д И Т Е Л Ь :CTIA GROUP				

Название устройства желтого оксида вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Реактор высокого давления	Автоклав	高压反応釜 (Kōatsu Hannōgama)	고압 반응로 (Goap Baneungno)	Гидротермальное оборудование
Вращающаяся печь	Вращающаяся печь	回転窯 (Kaiten-yō)	회전 가마 (Hoejeon Gama)	Жаркое WO ₃
Глушить	Муфельная печь	マッフル炉 (Maffuru-ro)	머플로 (Meopeullo)	Лабораторная термическая декомпозиция
Ионообменные колонны	Ионообменная колонна	イオン交換カラム (Ion Kōkan Karamu)	이온 교환 컬럼 (Ion Gyohwan Keolleom)	Очистите раствор
Фильтр-пресс	Фильтр-пресс	圧濾機 (Ацурёку-роки)	압착 여과기 (Apchak Yeogwagi)	Обезвоживание остатков отходов
П Р О И З В О Д И Т Е Л Ь :CTIA GROUP				

Предшественник оксида желтого вольфрама (WO₃) и родственных соединений

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Метавольфрамат аммония	Метавольфрамат аммония (АМТ)	メタタングステン酸アンモニウム (Meta Tangusuten-san Anmoniumu)	메타텅스텐산 암모늄 (Metateongseuten-san Ammonyum)	WO ₃ Основной предшественник
Вольфрамовая кислота	Вольфрамовая кислота	タングステン酸 (Tangusuten-san)	텅스텐산 (Teongseuten-san)	H ₂ WO ₄ , желтый осадок
Вольфрамат натрия	Натрия Таффрат	タングステン酸ナトリウム (Tangusuten-san Natoriumu)	텅스텐산 나트륨 (Teongseuten-san Nateuryum)	Na ₂ WO ₄ , 碱浸产物
Вольфрамовый	Вольфрамовый	Вольфрамовый	텅스텐 분말	Редукционный

порошок	порошок	порошок (Tangusuten Funmatsu)	(Teongseuten Bunmal)	продукт WO ₃
Вольфрамовый концентрат	Вольфрамовый концентрат	タングステン精鉱 (Tangusuten Seikō)	팅스텐 정광 (Teongseuten Jeonggwang)	Содержание WO ₃ 50%-70%
П Р О И З В О Д И Т Е Л Ь :CTIA GROUP				

БЕЗОПАСНОСТЬ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ О К С И Д А Ж Е Л Т О Г О В О Л Ь Ф Р А М А (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
токсичность	Токсичность	Токсичность (Докусей)	독성 (Доксён)	LD ₅₀ >2000 мг/кг
Пределы профессионального воздействия	Предел профессионального воздействия	職業暴露限界 (Shokugyō Bakuro Genkai)	직업 노출 한계 (Jigeop Nochul Hangye)	3 мг/м ³ (китайский стандарт)
Экотоксичность	Экотоксичность	生態毒性 (Seitai Dokusei)	생태 독성 (Saengtae Dokseong)	鱼类 LC ₅₀ >100 мг/л
Очистка выхлопных газов	Очистка выхлопных газов	排ガス処理 (Hai Gasu Shorey)	배기가스 처리 (Begigaseu Chiori)	Абсорбция NH ₃
Утилизация жидких отходов	Очистка сточных вод	廃液処理 (тело с высоким единством)	폐액 처리 (Pyeaek Cheori)	Рекуперация осадков с W
Защитные перчатки	Защитные перчатки	保護手袋 (Hogo Tegbukuro)	보호 장갑 (Boho Janggap)	Нитриловый материал
Вытяжной шкаф	Вытяжной шкаф	Вытяжной капюшон (Dorafuto Chanbā)	흡 후드 (Hyum Hudeu)	Работа с пылью
П Р О И З В О Д И Т Е Л Ь :CTIA GROUP				

Промышленный термин для обозначения желтого оксида вольфрама (WO₃).

Китайский	Английский	Японский	Корейский	экзегеза
Цепочка вольфрамовой промышленности	Цепь вольфрамовой промышленности	Цепочка вольфрамовой промышленности (Tangusuten Sangyō Chēn)	팅스텐 산업 체인 (Teongseuten Saneop Chein)	Руда в работу
Высокая чистота	Высокая чистота	高純度 (Kōjundo)	고순도 (Gosundo)	WO ₃ >99.9%
Наноматериалы	Наноматериал	ナノ材料 (Nano Zairyo)	나노 재료 (маленькие джерри)	<100 нм

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

«Зеленое» производство	Зеленое производство	グリーン製造 (Gurin Seizō)	녹색 제조 (NoksaeK Jejo)	Экологически чистый процесс
П Р О И З В О Д И Т Е Л Ь:CTIA GROUP				

ГРУППА СТИА

Триоксид вольфрама (желтый вольфрам, WO₃, желтый триоксид вольфрама, YTO)
Введение

1. Обзор триоксида вольфрама

Триоксид вольфрама СТИА GROUP (далее желтый вольфрам, WO₃) производится методом высокотемпературного прокаливания паравольфрама аммония, который соответствует требованиям GB/T 3457-2013 «Оксид вольфрама» первоклассного продукта. Желтый вольфрам широко используется в приготовлении вольфрамового порошка, цементированного карбида, вольфрамовой проволоки и керамических красителей благодаря своей светло-желтой форме кристаллического порошка, высокой чистоте и химической стабильности. СТИА GROUP стремится поставлять высококачественную продукцию из желтого вольфрама для удовлетворения потребностей порошковой металлургии и промышленного производства.

2. Характеристика триоксида вольфрама

Химический состав: WO₃.
Чистота: ≥99,95% с очень низким содержанием примесей.
Внешний вид: Светло-желтый кристаллический порошок, равномерного цвета.
Полиморфность: моноклинная (наиболее распространена при комнатной температуре), пространственная группа P21/n.
Высокая стабильность: стабилен на воздухе, нерастворим в воде и неорганических кислотах, кроме фтористоводородной кислоты.
Реакционная способность: Может быть восстановлен до вольфрамового порошка водородом (>650°C) или углеродом (1000-1100°C).
Однородность: равномерное распределение частиц, подходящее для последующей обработки.

3. Технические характеристики триоксида вольфрама

индекс	СТИА GROUP Желтый вольфрам первого сорта стандарт
Содержание WO ₃ (масс.%)	≥99.95
Примесь (масс.%, макс.)	Fe≤0,0010, Mo≤0,0020, Si≤0,0010, Al≤0,0005, Ca≤0,0010, Mg≤0,0005, K≤0,0010, Na≤0,0010, S≤0,0005, P≤0,0005
Влажность (масс.%)	≤0,05
Размер частиц	1-10 (мкм, FSSS)
Сыпучая плотность	2,0-2,5 (г/см³)
Настройка	Размер частиц или пределы примесей могут быть настроены в соответствии с требованиями заказчика

4. Упаковка и гарантия на триоксид вольфрама

Упаковка: внутренний герметичный пластиковый пакет, внешний железный барабан или тканый мешок, вес нетто 50 кг или 100 кг, влагозащищенная конструкция.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Гарантия: Каждая партия поставляется с сертификатом качества, включающим содержание WO_3 , анализ примесей, размер частиц (метод FSSS), данные о плотности и влажности в рыхлом состоянии.

5. Информация о закупках триоксида вольфрама

Электронная почта: sales@chinatungsten.com Тел.: +86 592 5129696

Для получения дополнительной информации о желтом вольфраме, пожалуйста, посетите сайт China Tungsten Online www.tungsten-powder.com



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
标准文件版本号 CTIAQCD-MA-E/P 2024 版
www.ctia.com.cn

电话/TEL: 0086 592 512 9696
CTIAQCD-MA-E/P 2018-2024V
sales@chinatungsten.com