

Óxidos de nano tungsteno
Propiedades físicas y químicas, proceso de producción y aplicaciones
CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

Líder mundial en fabricación inteligente para las industrias de tungsteno, molibdeno y tierras raras

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

INTRODUCCIÓN A CTIA GROUP

CTIA GROUP LTD, una subsidiaria de propiedad absoluta con personalidad jurídica independiente establecida por CHINATUNGSTEN ONLINE, se dedica a promover el diseño y la fabricación inteligentes, integrados y flexibles de materiales de tungsteno y molibdeno en la era de Internet industrial. CHINATUNGSTEN ONLINE, fundada en 1997 con www.chinatungsten.com como punto de partida (el primer sitio web de productos de tungsteno de primer nivel de China), es la empresa de comercio electrónico pionera del país centrada en las industrias del tungsteno, el molibdeno y las tierras raras. Aprovechando casi tres décadas de profunda experiencia en los campos del tungsteno y el molibdeno, CTIA GROUP hereda las excepcionales capacidades de diseño y fabricación, los servicios superiores y la reputación comercial global de su empresa matriz, convirtiéndose en un proveedor integral de soluciones de aplicación en los campos de productos químicos de tungsteno, metales de tungsteno, carburos cementados, aleaciones de alta densidad, molibdeno y aleaciones de molibdeno.

En los últimos 30 años, CHINATUNGSTEN ONLINE ha creado más de 200 sitios web profesionales multilingües sobre tungsteno y molibdeno, disponibles en más de 20 idiomas, con más de un millón de páginas de noticias, precios y análisis de mercado relacionados con el tungsteno, el molibdeno y las tierras raras. Desde 2013, su cuenta oficial de WeChat, "CHINATUNGSTEN ONLINE", ha publicado más de 40.000 artículos, atendiendo a casi 100.000 seguidores y proporcionando información gratuita a diario a cientos de miles de profesionales del sector en todo el mundo. Con miles de millones de visitas acumuladas a su sitio web y cuenta oficial, se ha convertido en un centro de información global y de referencia para las industrias del tungsteno, el molibdeno y las tierras raras, ofreciendo noticias multilingües, rendimiento de productos, precios de mercado y servicios de tendencias del mercado 24/7.

Basándose en la tecnología y la experiencia de CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP se centra en satisfacer las necesidades personalizadas de los clientes. Utilizando tecnología de IA, diseña y produce en colaboración con los clientes productos de tungsteno y molibdeno con composiciones químicas y propiedades físicas específicas (como tamaño de partícula, densidad, dureza, resistencia, dimensiones y tolerancias). Ofrece servicios integrales de proceso completo que abarcan desde la apertura del molde y la producción de prueba hasta el acabado, el embalaje y la logística. Durante los últimos 30 años, CHINATUNGSTEN ONLINE ha proporcionado servicios de I+D, diseño y producción para más de 500.000 tipos de productos de tungsteno y molibdeno a más de 130.000 clientes en todo el mundo, sentando las bases para una fabricación personalizada, flexible e inteligente. Con esta base, CTIA GROUP profundiza aún más en la fabricación inteligente y la innovación integrada de materiales de tungsteno y molibdeno en la era del Internet Industrial.

El Dr. Hanns y su equipo en CTIA GROUP, con más de 30 años de experiencia en la industria, han escrito y publicado análisis de conocimiento, tecnología, precios del tungsteno y tendencias del mercado relacionados con el tungsteno, el molibdeno y las tierras raras, compartiéndolos libremente con la industria del tungsteno. El Dr. Han, con más de 30 años de experiencia desde la década de 1990 en el comercio electrónico y el comercio internacional de productos de tungsteno y molibdeno, así como en el diseño y la fabricación de carburos cementados y aleaciones de alta densidad, es un reconocido experto en productos de tungsteno y molibdeno tanto a nivel nacional como internacional. Fiel al principio de proporcionar información profesional y de alta calidad a la industria, el equipo de CTIA GROUP escribe continuamente documentos de investigación técnica, artículos e informes de la industria basados en las prácticas de producción y las necesidades de los clientes del mercado, obteniendo amplios elogios en la industria. Estos logros brindan un sólido respaldo a la innovación tecnológica, la promoción de productos y los intercambios industriales de CTIA GROUP, impulsándolo a convertirse en un líder en la fabricación de productos de tungsteno y molibdeno y en servicios de información a nivel mundial.



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

Tabla de contenido

Prefacio

Importancia de la investigación e historia del desarrollo del óxido de nanotungsteno

Capítulo 1 Introducción al óxido de nano-tungsteno

- 1.1 Conceptos básicos del óxido de tungsteno
 - 1.1.1 Definición y fórmula química (WO_3)
 - 1.1.2 Variaciones de color del óxido de tungsteno (amarillo, azul, negro)
 - 1.1.3 Propiedades únicas a escala nanométrica
- 1.2 Historia y desarrollo del óxido de nano-tungsteno
 - 1.2.1 Primeras investigaciones y descubrimientos
 - 1.2.2 Progreso impulsado por la nanotecnología
- 1.3 Estado del óxido de nano-tungsteno en la ciencia de los materiales
 - 1.3.1 Comparación con otros nanomateriales
 - 1.3.2 Puntos de interés de la investigación académica e industrial

Capítulo 2 Estructura y propiedades del óxido de nano-tungsteno

- 2.1 Estructura química
 - 2.1.1 Estructura cristalina del WO_3 (fase monoclinica, ortorrómbica y tetragonal)
 - 2.1.2 Impacto de las nanoestructuras en la estructura
 - 2.1.3 Química de la superficie y análisis del estado de enlace
- 2.2 Propiedades físicas
 - 2.2.1 Tamaño y morfología de las partículas (nanopartículas, nanocables, nanoláminas)
 - 2.2.2 Densidad, dureza y propiedades termodinámicas
 - 2.2.3 Área superficial específica y estructura de poros
- 2.3 Propiedades ópticas
 - 2.3.1 Energía de banda prohibida (2.4–2.8 eV)
 - 2.3.2 Borde de absorción y mecanismo de color
 - 2.3.3 Propiedades fotocromáticas y electrocromáticas
- 2.4 Propiedades eléctricas
 - 2.4.1 Características de los semiconductores de tipo N
 - 2.4.2 Conductividad y concentración de portadores
 - 2.4.3 Constante dieléctrica y propiedades electroquímicas
- 2.5 Propiedades químicas
 - 2.5.1 Comportamiento redox
 - 2.5.2 Estabilidad y volatilidad
 - 2.5.3 Reactividad con ácidos, bases y agentes reductores

Capítulo 3 Métodos de preparación del óxido de nano-tungsteno

- 3.1 Métodos químicos húmedos

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 3.1.1 Método hidrotérmico
- 3.1.2 Método solvotérmico
- 3.1.3 Precipitación ácida
- 3.2 Métodos termoquímicos
 - 3.2.1 Descomposición térmica
 - 3.2.2 Calcinación
 - 3.2.3 Síntesis asistida por microondas
- 3.3 Métodos en fase gaseosa
 - 3.3.1 Deposición química en fase de vapor (CVD)
 - 3.3.2 Deposición física en fase de vapor (PVD)
 - 3.3.3 Oxidación en fase de vapor
- 3.4 Otros métodos
 - 3.4.1 Aleación mecánica
 - 3.4.2 Síntesis electroquímica
 - 3.4.3 Biosíntesis
- 3.5 Optimización de parámetros del proceso
 - 3.5.1 Control de temperatura, presión y tiempo
 - 3.5.2 Selección de precursores y condiciones de reacción
 - 3.5.3 Tecnología de control de morfología y tamaño de partícula

Capítulo 4 Técnicas de caracterización del óxido de nano-tungsteno

- 4.1 Caracterización estructural
 - 4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)
 - 4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)
 - 4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- 4.2 Caracterización química
 - 4.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
 - 4.2.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)
 - 4.2.3 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS)
- 4.3 Caracterización física
 - 4.3.1 Análisis del área superficial BET
 - 4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)
 - 4.3.3 Análisis del tamaño de partícula
- 4.4 Caracterización óptica y eléctrica
 - 4.4.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)
 - 4.4.2 Método de sonda de cuatro puntos
 - 4.4.3 Voltamperometría cíclica
- 4.5 Análisis e interpretación de datos de caracterización
 - 4.5.1 Forma cristalina y pureza de fase
 - 4.5.2 Química de la superficie y defectos
 - 4.5.3 Cuantificación de los parámetros de rendimiento

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Capítulo 5 Aplicaciones del óxido de nano-tungsteno

5.1 Fotocatálisis

5.1.1 División del agua y producción de hidrógeno

5.1.1.1 Mecanismo fotocatalítico de división del agua del nano-WO₃

5.1.1.2 Modificación por dopaje (como N, S) para mejorar la eficiencia de la producción de hidrógeno

5.1.1.3 Diseño de heterojunción con otros semiconductores (como TiO₂)

5.1.1.4 Caso experimental: rendimiento de la producción de hidrógeno impulsada por energía solar

5.1.2 Degradación de contaminantes orgánicos

5.1.2.1 Degradación de colorantes (como el azul de metileno) por el nano-WO₃

5.1.2.2 Respuesta a la luz visible y generación de radicales libres oxidativos

5.1.2.3 Ejemplos de aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales

5.1.2.4 Estabilidad cíclica y problemas de fotocorrosión

5.1.3 Diseño de fotocatalizadores compuestos

5.1.3.1 Preparación y propiedades de los compuestos WO₃/g-C₃N₄

5.1.3.2 Efecto sinérgico de la estructura núcleo-capa WO₃/TiO₂

5.1.3.3 Carga de metales preciosos (como Pt, Au) para mejorar la fotocatalisis

5.1.3.4 Sistemas compuestos emergentes (como WO₃/BiVO₄)

5.1.4 Películas y dispositivos fotocatalíticos

5.1.4.1 Diseño y preparación de revestimiento de vidrio autolimpiable

5.1.4.2 Aplicación en dispositivos de purificación de aire

5.1.4.3 Intento de industrialización del reactor fotocatalítico

5.2 Dispositivos electrocrómicos

5.2.1 Ventanas y pantallas inteligentes

5.2.1.1 Mecanismo de cambio de color del nano-WO₃ en ventanas inteligentes

5.2.1.2 Optimización del rango y tiempo de respuesta de modulación óptica

5.2.1.3 Casos de aplicación en la conservación de energía en edificios

5.2.1.4 Aplicaciones de alta resolución en pantallas

5.2.2 Preparación y propiedades de películas de WO₃

5.2.2.1 Deposición por pulverización catódica y método sol-gel para la preparación de películas delgadas

5.2.2.2 Efecto de la nanoestructura (p. ej., membrana porosa) en el rendimiento

5.2.2.3 Prueba de estabilidad y durabilidad cíclica

5.2.2.4 Dopaje (como Ni, Mo) para mejorar la eficiencia del cambio de color

5.2.3 Sistema electrocrómico de estado sólido

5.2.3.1 Coincidencia de WO₃ y contraelectrodo (p. ej., NiO)

5.2.3.2 Selección y optimización de electrolitos sólidos

5.2.3.3 Tecnología de empaquetado y producción en masa de dispositivos

5.2.3.4 Desarrollo de dispositivos electrocrómicos flexibles

5.2.4 Aplicaciones emergentes

5.2.4.1 Espejo electrocrómico y aplicación antideslumbrante

5.2.4.2 Control infrarrojo en la gestión térmica dinámica

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.2.4.3 Sensores integrados y dispositivos multifuncionales
- 5.3 Sensores de gas
 - 5.3.1 Detección de gases como NO₂, H₂, CO, etc.
 - 5.3.1.1 Mecanismo de alta sensibilidad del nano-WO₃ a NO₂
 - 5.3.1.2 Selectividad y capacidad de respuesta en la detección de H₂
 - 5.3.1.3 Detección de CO y otros compuestos orgánicos volátiles (COV)
 - 5.3.1.4 Efecto de diferentes morfologías (p. ej., nanocables)
 - 5.3.2 Dopaje y mejora de la sensibilidad
 - 5.3.2.1 Mejora mediante dopaje con metales nobles (como Pt y Pd)
 - 5.3.2.2 Modificación de metales de transición (como Fe, Cu)
 - 5.3.2.3 Efecto sinérgico de la heterojunción (p. ej., WO₃/SnO₂)
 - 5.3.2.4 Proceso de dopaje y optimización del rendimiento
 - 5.3.3 Desarrollo de microsensores
 - 5.3.3.1 Tecnología MEMS con nano-WO₃ integrado
 - 5.3.3.2 Diseño de sensores flexibles y portátiles
 - 5.3.3.3 Funcionamiento a baja temperatura y reducción del consumo energético
 - 5.3.3.4 Casos de monitorización industrial y ambiental
 - 5.3.4 Desafíos y perspectivas futuras
 - 5.3.4.1 Tecnología de interferencia y antiinterferencia de humedad
 - 5.3.4.2 Estabilidad a largo plazo y problemas de envejecimiento
 - 5.3.4.3 Sensores de matriz para la detección de múltiples gases
- 5.4 Materiales de almacenamiento de energía
 - 5.4.1 Electrodo negativo de batería de iones de litio
 - 5.4.1.1 Mecanismo de incrustación/desincrustación del nano-WO₃
 - 5.4.1.2 Alta capacidad y optimización del rendimiento del ciclo
 - 5.4.1.3 Compuestos con materiales de carbono (como WO₃/grafeno)
 - 5.4.1.4 Prueba de rendimiento de carga y descarga rápidas
 - 5.4.2 Electrodo de supercondensadores
 - 5.4.2.1 Características de pseudocapacitancia del nano-WO₃
 - 5.4.2.2 Mejora de la capacitancia específica y la densidad de potencia
 - 5.4.2.3 Diseño de nanoestructuras (p. ej., matrices de nanohojas)
 - 5.4.2.4 Supercondensadores simétricos y asimétricos
 - 5.4.3 Aplicación en baterías de iones de sodio
 - 5.4.3.1 Potencial del nano-WO₃ en baterías de iones de sodio
 - 5.4.3.2 Expansión de volumen y mejora de la estabilidad
 - 5.4.3.3 Coincidencia de electrolitos y optimización del rendimiento
 - 5.4.3.4 Comparación con otros óxidos metálicos de transición
 - 5.4.4 Nuevos dispositivos de almacenamiento de energía
 - 5.4.4.1 Dispositivos de almacenamiento de energía flexibles y portátiles
 - 5.4.4.2 Baterías de iones de zinc y condensadores híbridos
 - 5.4.4.3 Exploración del nano-WO₃ en baterías de estado sólido

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.5 Otras aplicaciones
 - 5.5.1 Materiales termocrómicos
 - 5.5.1.1 Mecanismo termocrómico del nano-WO₃
 - 5.5.1.2 Dopaje (como V, Mo) para ajustar la temperatura de cambio de color
 - 5.5.1.3 Recubrimientos de control de temperatura para edificios y automóviles
 - 5.5.1.4 Rendimiento de reflexión infrarroja en la gestión térmica
 - 5.5.2 Recubrimientos antimicrobianos
 - 5.5.2.1 Mecanismo antibacteriano de la generación fotocatalítica de especies reactivas de oxígeno
 - 5.5.2.2 Aplicación del nano-WO₃ en dispositivos médicos
 - 5.5.2.3 Evaluación de la eficacia y seguridad antimicrobiana
 - 5.5.2.4 Desarrollo de recubrimientos compuestos (como WO₃/Ag)
 - 5.5.3 Pigmentos y aditivos cerámicos
 - 5.5.3.1 Propiedades del pigmento amarillo del nano-WO₃
 - 5.5.3.2 Resistencia a la intemperie y estabilidad del color
 - 5.5.3.3 Refuerzo y modificación en cerámica
 - 5.5.3.4 Aplicación en recubrimientos industriales y plásticos
 - 5.5.4 Aplicaciones emergentes e interdisciplinarias
 - 5.5.4.1 Potencial del nano-WO₃ en bioimagen
 - 5.5.4.2 Aplicaciones fotoeléctricas del WO₃ de punto cuántico
 - 5.5.4.3 Aplicaciones químicas y de portadores de catalizador
 - 5.5.4.4 Resistencia a altas temperaturas en materiales aeroespaciales
- 5.6 Desafíos y soluciones en aplicaciones
 - 5.6.1 Mejora de la eficiencia fotocatalítica y el aprovechamiento de la luz visible
 - 5.6.2 Vida útil y control de costes de dispositivos electrocrómicos
 - 5.6.3 Selectividad y adaptabilidad ambiental de sensores de gas
 - 5.6.4 Expansión de volumen y atenuación cíclica en materiales de almacenamiento de energía
 - 5.6.5 Integración multifuncional y cuellos de botella en la industrialización

Capítulo 6 Resumen de patentes del óxido de nano-tungsteno

- 6.1 Patentes de métodos de preparación
 - 6.1.1 US7591984B2: Método de "precipitación por impacto" para nano-WO₃
 - 6.1.2 CN103803644A: Preparación de nano-WO₃ por método hidrotérmico
 - 6.1.3 JP2006169092A: Producción de partículas finas de WO₃
- 6.2 Patentes relacionadas con la aplicación
 - 6.2.1 US20110111209A: Película electrocrómica de WO₃ de alta durabilidad
 - 6.2.2 US10266947B2: Sensor de gas de nano-WO₃
 - 6.2.3 EP2380687A1: Recubrimiento fotocatalítico de WO₃
- 6.3 Análisis de patentes
 - 6.3.1 Distribución y tendencias globales de patentes
 - 6.3.2 Innovación tecnológica y panorama competitivo
 - 6.3.3 Protección de patentes y perspectivas de industrialización

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Capítulo 7 Normas relevantes para el óxido de nano-tungsteno

- 7.1 Normas chinas
 - 7.1.1 YS/T 572-2007: Óxido de tungsteno
 - 7.1.2 YS/T 535-2006: Metatungstato de amonio
- 7.2 Normas japonesas
 - 7.2.1 JIS K 1462:2015: Métodos de análisis para compuestos de tungsteno
- 7.3 Normas alemanas
 - 7.3.1 DIN 51078:2002: Pruebas de materiales cerámicos de óxido
- 7.4 Normas rusas
 - 7.4.1 GOST 25702-83: Análisis químico de tungstos
- 7.5 Normas coreanas
 - 7.5.1 KS D 9502:2018: Análisis de tungsteno y aleaciones de tungsteno
- 7.6 Normas internacionales
 - 7.6.1 ASTM B922-20: Prueba de área superficial específica de polvo metálico
 - 7.6.2 ISO 16962:2017: Análisis químico de superficies
- 7.7 Comparación y aplicación de normas
 - 7.7.1 Diferencias y aplicabilidad de las normas nacionales
 - 7.7.2 Impacto en el control de calidad del nano-WO₃

Capítulo 8 Seguridad e impacto ambiental del óxido de nano-tungsteno

- 8.1 Evaluación de toxicidad
 - 8.1.1 Toxicidad aguda y crónica
 - 8.1.2 Bioseguridad del WO₃ a nanoescala
- 8.2 Salud y seguridad ocupacional
 - 8.2.1 Límites de exposición y medidas de protección
 - 8.2.2 Tratamiento de polvo y gases residuales
- 8.3 Impacto ambiental
 - 8.3.1 Ecotoxicidad y contaminación del agua
 - 8.3.2 Huella ambiental del proceso de producción
- 8.4 Tecnología de fabricación ecológica
 - 8.4.1 Proceso de preparación de bajo consumo energético
 - 8.4.2 Recuperación y reciclaje de residuos
- 8.5 Hoja de datos de seguridad del material (MSDS) del óxido de nano-tungsteno de CTIA GROUP LTD
 - 8.5.1 Etiquetado del producto e información de ingredientes
 - 8.5.2 Identificación de peligros (riesgos físicos, químicos y para la salud)
 - 8.5.3 Recomendaciones de manipulación y almacenamiento
 - 8.5.4 Medidas de emergencia (fugas, incendios, primeros auxilios)
 - 8.5.5 Información sobre envíos y normativas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Referencias

Apéndice

Apéndice A Hoja de datos físicos y químicos del óxido de nano-tungsteno

Incluyendo parámetros detallados como densidad, punto de fusión, banda prohibida, etc.

Apéndice B Procedimientos experimentales para métodos analíticos comunes

Guía de operación: XRD, FTIR, SEM, TEM, UV-Vis, BET, etc.

Apéndice C Lista de patentes relacionadas con el óxido de nano-tungsteno

Lista detallada de número de patente, título y resumen

Apéndice D Lista de estándares para el óxido de nano-tungsteno

Comparación con estándares chinos, japoneses, alemanes, rusos, coreanos e internacionales

Apéndice E Tabla de terminología multilingüe para el óxido de nano-tungsteno

Tabla de comparación de terminología en chino, inglés, japonés y coreano

CTIA GROUP LTD

Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO₃) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2. Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO₃ content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9

In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.

4. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Prefacio

Trióxido (Nano- WO_3) El trióxido de tungsteno, como óxido de metal de transición con excelentes propiedades físicas y químicas, ocupa un lugar destacado en los campos de la ciencia de los materiales, la ingeniería química y la nanotecnología. Sus propiedades semiconductoras únicas, sus propiedades ópticas y su alta superficie específica le confieren un amplio potencial de aplicación en campos como la fotocatalisis, el electrocromismo, los sensores de gas y el almacenamiento de energía. El propósito de este libro es analizar sistemáticamente la base científica, el proceso de preparación, el método de caracterización y los escenarios de aplicación del nanotrióxido de tungsteno, combinando a la vez tecnología patentada, estándares internacionales y evaluaciones de seguridad para proporcionar una guía de referencia completa y práctica para investigadores académicos, ingenieros y profesionales de la industria. Al integrar los últimos avances en investigación y la práctica industrial, esperamos revelar el camino completo del nanotrióxido de tungsteno desde su exploración en el laboratorio hasta su aplicación industrial, y promover su innovación tecnológica en los campos de las nuevas energías, la protección del medio ambiente y la fabricación inteligente.

Importancia de la investigación e historia del desarrollo del óxido de nanotungsteno

La importancia de la investigación del nanoóxido de tungsteno proviene, en primer lugar, de su excelente rendimiento como material semiconductor de tipo n. Su rango de energía de banda prohibida (2,4-2,8 eV) le otorga una fuerte capacidad de absorción de luz visible, lo que le otorga ventajas significativas en el campo de la fotocatalisis, como la división del agua para producir hidrógeno y la degradación de contaminantes orgánicos. En comparación con los fotocatalizadores tradicionales (como el TiO_2), el nano- WO_3 es más sensible en la región de la luz visible y puede utilizar eficazmente la energía solar, lo que lo convierte en un material clave para resolver las crisis energéticas y los problemas de contaminación ambiental. Además, las propiedades electrocromáticas del WO_3 (la capacidad de controlar

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

el color y la transmitancia a través de campos eléctricos) lo convierten en un componente esencial para ventanas inteligentes, pantallas y dispositivos de gestión térmica dinámica. El WO_3 a nanoescala también es eficaz en sensores de gas (como la detección de NO_2 y H_2) y materiales de almacenamiento de energía (como ánodos de baterías de iones de litio y electrodos de supercondensadores) gracias a su elevada superficie específica ($20-50 \text{ m}^2/\text{g}$, en comparación con los $5-10 \text{ m}^2/\text{g}$ del WO_3 a escala micrométrica) y a la abundancia de sitios tensioactivos. Los efectos cuánticos y superficiales a nanoescala mejoran aún más su actividad catalítica, la tasa de difusión iónica y la eficiencia de conversión fotoeléctrica, lo que lo hace irremplazable en aplicaciones interdisciplinarias.

Las propiedades únicas del nanoóxido de tungsteno no solo han impulsado la investigación científica básica, sino que también han abierto amplios horizontes para aplicaciones industriales. Por ejemplo, su aplicación en la purificación fotocatalítica del aire y en recubrimientos autolimpiables ha entrado en la fase de comercialización, mientras que su exploración en los campos de la electrónica flexible y la biomedicina indica la dirección futura del desarrollo. Sin embargo, la aplicación generalizada del nano- WO_3 también conlleva desafíos, como lograr una producción a gran escala a bajo costo, mejorar la estabilidad del rendimiento en entornos complejos y evaluar su seguridad biológica y ambiental a escala nanométrica. Estos temas no solo son objeto de la investigación académica, sino también de la industria y los responsables políticos.

La investigación y el desarrollo del nano óxido de tungsteno se remontan a la exploración inicial de los compuestos de tungsteno a finales del siglo XIX. Como metal raro, los óxidos de tungsteno atrajeron la atención por primera vez debido a las necesidades de la industria metalúrgica. El óxido de tungsteno amarillo (WO_3), como principal estado de oxidación del tungsteno, ha sido ampliamente estudiado debido a su estabilidad química, resistencia a altas temperaturas (punto de fusión de aproximadamente $1473 \text{ }^\circ\text{C}$) y apariencia amarilla brillante. A finales del siglo XIX, los químicos prepararon WO_3 mediante la reacción de acidificación de tungstatos (como el tungstato de sodio $Na_2 WO_4$), e inicialmente revelaron sus propiedades de óxido anfótero: puede reaccionar con ácidos para formar tungstatos y con álcalis para formar tungstatos. La investigación en esta etapa se centró principalmente en las propiedades químicas y la preparación industrial de WO_3 , sentando las bases para aplicaciones posteriores.

A mediados del siglo XX, con el auge de la física de semiconductores, el estudio del WO_3 entró en una nueva etapa. En la década de 1960, los investigadores descubrieron por primera vez que el WO_3 podía cambiar de color después de aplicar un campo eléctrico. Esta propiedad electrocrómica fue impulsada por la formación de estructuras de bronce de tungsteno (como $H_x WO_3$). Este descubrimiento desencadenó rápidamente la investigación sobre sus aplicaciones ópticas, como gafas antideslumbrantes y los primeros dispositivos de visualización. Posteriormente, la propuesta del efecto Honda-Fujishima (descomposición fotocatalítica del agua con TiO_2) en la década de 1970 desencadenó una ola de investigación fotocatalítica. El WO_3 se consideraba un fuerte competidor del TiO_2 debido a su menor brecha de banda y mejor estabilidad fotoquímica. Por ejemplo, un estudio de 1976 mostró que el WO_3 podía descomponer el agua para producir oxígeno bajo luz ultravioleta, y este logro promovió su exploración en profundidad en el campo de la fotocatalisis.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El auge de la nanotecnología marca otro avance en la investigación del WO_3 . Al entrar en el siglo XXI, especialmente después del año 2000, con el avance de la tecnología de nanopreparación (como el método hidrotérmico y el método de deposición de vapor), la síntesis de WO_3 a escala nanométrica se ha convertido en una realidad. En 2004, investigadores utilizaron un método hidrotérmico para preparar por primera vez nanopartículas de WO_3 con un diámetro de aproximadamente 20 nm. Su actividad fotocatalítica fue casi tres veces mayor que la de los materiales de tamaño micrométrico. Posteriormente, el desarrollo de morfologías como nanocables, nanoláminas y estructuras porosas optimizó aún más su rendimiento. Por ejemplo, un estudio de 2010 demostró que el WO_3 Los nanocables tienen una superficie de $40 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que quintuplica su sensibilidad en la detección de NO_2 . Al mismo tiempo, se pueden modificar con dopaje (como el dopaje con N y S) y diseñar materiales compuestos (como WO_3/gC_3N_4 , WO_3/TiO_2). El 2) mejoró significativamente su eficiencia fotocatalítica y sus propiedades eléctricas. En los últimos años, la aplicación del nano- WO_3 en el campo del almacenamiento de energía se ha expandido rápidamente. Por ejemplo, un estudio de 2018 demostró la alta capacidad ($>600 \text{ mAh/g}$) y la estabilidad cíclica de los compuestos de WO_3 /grafeno en baterías de iones de litio. Además, su potencial en campos emergentes como los recubrimientos antibacterianos (mediante fotocatálisis para producir oxígeno activo), los materiales termocrómicos (dopaje V para ajustar la temperatura de cambio de color) y la bioimagen (puntos cuánticos WO_3) está emergiendo gradualmente.

Aunque la investigación sobre nano- WO_3 ha logrado un progreso notable, su desarrollo aún enfrenta muchos desafíos. La complejidad del proceso de preparación limita la producción a gran escala, el efecto de aglomeración de las nanopartículas puede reducir el rendimiento y su seguridad a largo plazo en el cuerpo aún necesita una evaluación en profundidad. Estos problemas han impulsado innovaciones tecnológicas en todo el mundo, como el avance de China en la producción de WO_3 de alta pureza (norma YS/T 572-2007) y los esfuerzos de Europa y Estados Unidos en las especificaciones de seguridad de los nanomateriales (ASTM B922-20). Este libro fue escrito en este contexto. Pretende construir un puente desde la investigación básica hasta la aplicación industrial mediante el análisis sistemático de la estructura, preparación, aplicación y seguridad del nano- WO_3 , y brindar apoyo científico para resolver los principales desafíos en los campos de la energía, el medio ambiente y la tecnología inteligente.

Este libro se divide en nueve capítulos, comenzando con la estructura y las propiedades del nanoóxido de tungsteno, y explorando gradualmente su proceso de preparación, tecnología de caracterización, campos de aplicación, patentes y normas, evaluación de seguridad y perspectivas futuras. El apéndice incluye hojas de datos, guías experimentales, listas de patentes, comparaciones de normas y glosarios multilingües, con el objetivo de crear una plataforma de conocimiento completa y práctica para lectores de todo el mundo. Esperamos que este libro no solo inspire nuevas ideas para la investigación académica, sino que también impulse la industrialización del nano- WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Capítulo 1: Introducción al óxido de nanotungsteno

El nanotrióxido de tungsteno (Nano-WO₃) es un importante óxido metálico de transición. Desempeña un papel fundamental en los campos de la ciencia de los materiales, la ingeniería química y la nanotecnología debido a sus diversas propiedades físicas y químicas y sus amplias posibilidades de aplicación. Este capítulo tiene como objetivo proporcionar a los lectores una introducción completa al nanotrióxido de tungsteno, comenzando con su definición básica, fórmula química y variantes de color, explorando en profundidad sus características únicas a escala nanométrica, revisando el contexto histórico de su investigación y desarrollo, y analizando su estado y áreas de investigación clave en la ciencia de los materiales. A través de la introducción detallada de este capítulo, los lectores comprenderán a fondo la base científica y el potencial de aplicación del nanotrióxido de tungsteno, sentando las bases para un profundo conocimiento de su preparación, propiedades y aplicaciones.

1.1 Conceptos básicos del óxido de tungsteno

1.1.1 Definición y fórmula química (WO₃)

El trióxido de tungsteno es un compuesto formado por tungsteno (W) y oxígeno (O), con la fórmula química WO₃, lo que significa que cada átomo de tungsteno se combina con tres átomos de oxígeno a través de una mezcla de enlaces covalentes y enlaces iónicos para formar una estructura de óxido estable. Como principal estado de oxidación del elemento tungsteno, el tungsteno en WO₃ se encuentra en el estado de oxidación +6, perteneciente a la familia de los óxidos de metales de transición, y su peso molecular es de 231,84 g/mol. La estructura cristalina del WO₃ depende en gran medida de las condiciones de preparación y la temperatura, presentando habitualmente una fase monoclinica (Monoclinica, estado estable, común a temperatura ambiente), una fase ortorrómbica (Ortorrómbica, 300-720 °C) o una fase tetragonal (Tetragonal, >720 °C), y la transición de estas fases está estrechamente relacionada con sus propiedades termodinámicas.

El WO₃ es un óxido anfótero con gran versatilidad química. Puede reaccionar con ácidos fuertes (como el HCl) para formar sales solubles de tungsteno (como el WCl₆) y también puede reaccionar con bases fuertes (como NaOH) para formar tungstatos (como Na₂WO₄), lo que lo hace valioso en la purificación industrial y la síntesis química. Además, el WO₃ tiene un punto de fusión de hasta 1473 °C y un punto de ebullición de descomposición superior a 1700 °C, lo que muestra una excelente estabilidad térmica, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en entornos de alta temperatura, como aditivos cerámicos y materiales refractarios. A escala nanométrica, estas propiedades del WO₃ se amplifican aún más mediante la mejora de los efectos superficiales y cuánticos, lo que le otorga un mayor potencial en el campo de los materiales funcionales.

1.1.2 Variaciones de color del óxido de tungsteno (amarillo, azul, negro)

El óxido de tungsteno es conocido por sus diversas variantes de color, como el amarillo, el azul y el negro. Estas no solo reflejan las diferencias en su composición química, estructura cristalina y estado de defectos, sino que también determinan directamente su potencial de aplicación en fotocatalisis,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

electrocromismo , sensores de gas y almacenamiento de energía. A continuación, se presenta una descripción completa de estas tres variantes de color , abarcando su origen, proceso de preparación, características y rendimiento a nanoescala, y se exploran sus aplicaciones específicas en la investigación científica y la industria.

Óxido de tungsteno amarillo (YTO, WO_3)

Origen y estructura

del óxido de tungsteno amarillo (YTO, WO_3) El óxido de tungsteno amarillo es una forma típica de óxido de tungsteno (WO_3) , que suele existir en fase monoclinica u ortorrómbica. Su color amarillo se origina en la transición electrónica con una energía de banda prohibida entre 2,6 y 2,8 eV, correspondiente a una fuerte absorción en la región de la luz visible (aproximadamente 450-500 nm). La estructura cristalina del WO_3 monoclinico está compuesta por unidades octaédricas de WO_6 , que se conectan mediante vértices o aristas compartidas para formar una red tridimensional con parámetros de red de $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$ y $\beta=90,91^\circ$. Esta estructura ordenada le confiere una alta estabilidad química y térmica. El color amarillo también está relacionado con defectos traza en la red (como vacantes de oxígeno) . Aunque estos defectos son poco frecuentes en el WO_3 puro , pueden aumentar ligeramente a escala nanométrica, lo que afecta la profundidad del color. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman muestran que los picos característicos de la fase monoclinica (como 717 cm^{-1} y 807 cm^{-1}) reflejan la fuerte vibración del enlace $W-O$, lo que confirma aún más su integridad estructural.

de óxido de tungsteno amarillo (YTO, WO_3) Existen varios métodos para preparar

WO_3 amarillo , que se dividen principalmente en el método químico húmedo y el método termoquímico:

Método de preparación de precipitación ácida de óxido de tungsteno amarillo (YTO, WO_3)

La solución de tungstato de sodio (Na_2WO_4) para ajustar el pH a 1-2 para generar ácido tungstico (H_2WO_4) Precipitación, que posteriormente se calcina a $500-600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2-4 horas para su descomposición en WO_3 . La temperatura de calcinación es crítica. Si la temperatura es inferior a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, pueden quedar hidratos (como $WO_3 \cdot H_2O$) , y si la temperatura es superior a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, el color puede aclararse o el tamaño de grano puede ser demasiado grande ($>10 \text{ }\mu\text{m}$) .

Método de descomposición térmica: El metatungstato de amonio ($(NH_4)_5H_5 [H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$, conocido como AMT), se utiliza comúnmente en la industria como precursor. Se calcina a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire, y la reacción de descomposición es: $(NH_4)_5H_5 [H_2(WO_4)_6] \rightarrow WO_3 + NH_3 \uparrow + H_2O \uparrow$. Este método permite controlar el tamaño del grano, obteniendo generalmente WO_3 micrométrico de 1 a $5 \text{ }\mu\text{m}$, pero se requiere un método hidrotérmico a escala nanométrica. La atmósfera de tostado (como el contenido de oxígeno) tiene un efecto significativo en la pureza del color, y la falta de oxígeno puede producir WO_3 azul .

Preparación hidrotérmica de óxido de tungsteno amarillo (YTO, WO_3)

La reacción del tungstato de sodio y el HCl en un autoclave a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12-24 horas puede generar directamente nanopartículas amarillas de WO_3 de 20-100 nm. La adición de surfactantes (como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB) puede ajustar la morfología a esférica (20-50 nm de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

diámetro), en forma de varilla (100-200 nm de largo) o en forma de escama (10-20 nm de espesor). Por ejemplo, un estudio en 2017 preparó nanopartículas amarillas de WO_3 de 30 nm con una pureza del 99,9 % mediante la optimización de las condiciones hidrotermales ($pH = 1,5$, $180\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h).

Cada método tiene sus propias ventajas. El método químico húmedo es adecuado para la preparación a escala nanométrica, mientras que el método termoquímico es más adecuado para la producción industrial en masa, con un rendimiento superior al 90 %.

Propiedades físicas y químicas del óxido de tungsteno nano amarillo (YTO, WO_3)

Propiedades ópticas del óxido de tungsteno nano amarillo (YTO, WO_3)

La banda prohibida es de 2,6-2,8 eV, reflejando luz amarilla (longitud de onda: 570-590 nm), con alta transmitancia en el infrarrojo ($>700\text{ nm}$). El espectro UV-Vis muestra un borde de absorción alrededor de 450 nm, alta pureza de color y una densidad óptica (DO) de entre 0,5 y 1,0. El valor de la banda prohibida se determina mediante el método de la gráfica Tauc, cuya fórmula es $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, donde α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ es la energía del fotón.

Densidad del óxido de tungsteno nanoamarillo (YTO, WO_3)

El WO_3 monoclinico es de $7,16\text{ g/cm}^3$, y la densidad de la fase ortorrómbica es ligeramente menor (aproximadamente $7,1\text{ g/cm}^3$) debido a una disposición reticular más flexible. La densidad aparente del WO_3 a escala nanométrica puede reducirse ligeramente a $6,8-7,0\text{ g/cm}^3$ debido a la porosidad, determinada por el método de Arquímedes.

Estabilidad térmica: Estable hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$ en el aire, comienza a volatilizarse por encima de esta temperatura para generar $WO_{2,9}$ u otras sustancias de bajo estado de oxidación, y la reacción de descomposición es: $2WO_3 \rightarrow 2WO_{2,9} + 0,5O_2 \uparrow$. El análisis termogravimétrico (TGA) muestra que la pérdida de masa no supera el 1 % antes de $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Propiedades químicas del óxido de tungsteno nanoamarillo (YTO, WO_3)

Es ligeramente soluble en agua (solubilidad $<0,02\text{ g/100 mL}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$), soluble en una base fuerte (como $NaOH\ 1\text{ M}$) para formar Na_2WO_4 , con una velocidad de disolución de aproximadamente $0,1\text{ g/min}$; es parcialmente soluble en ácido concentrado (como H_2SO_4 al 98%) para formar derivados de tungstato, y el equilibrio de la reacción tarda varias horas.

Propiedades eléctricas del óxido de tungsteno nanoamarillo (YTO, WO_3)

Como semiconductor de tipo n, la concentración electrónica es de aproximadamente $10^{16} - 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, la conductividad es baja ($10^{-6} - 10^{-5}\text{ S/cm}$) y se ve significativamente afectada por la temperatura y los defectos. Por ejemplo, la conductividad puede aumentar a 10^{-4} S/cm a $300\text{ }^\circ\text{C}$ debido al aumento de portadores excitados térmicamente.

Propiedades a nanoescala

del óxido de tungsteno amarillo (YTO, WO_3) El WO_3 amarillo a escala nanométrica (tamaño de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

partícula de 20 a 100 nm) presenta ventajas significativas debido a los efectos cuánticos y los efectos superficiales:

Área superficial específica del óxido de tungsteno nano amarillo (YTO, WO₃)

Puede alcanzar de 20 a 30 m²/g (el nivel de micras es de tan solo 5 a 10 m²/g), lo cual se verifica mediante la prueba de adsorción de nitrógeno BET (Brunauer -Emmett-Teller). La elevada superficie específica aumenta los sitios tensioactivos. Por ejemplo, en la reacción fotocatalítica, la capacidad de adsorber moléculas de colorante aumenta de 3 a 5 veces, y la isoterma de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir.

Variación de banda prohibida del nanoóxido de tungsteno amarillo (YTO, WO₃)

La reducción del tamaño de partícula produce un ligero aumento de la brecha de banda. Por ejemplo, la brecha de banda de 20 nm de WO₃ puede alcanzar 2,85 eV, el borde de absorción de luz se desplaza al azul a 435 nm y el color puede ser ligeramente más claro, lo que se atribuye al efecto de confinamiento cuántico. Los cálculos teóricos muestran que el incremento de la brecha de banda es inversamente proporcional al tamaño de partícula (d), $\Delta E_g \propto 1/d^2$.

Actividad fotocatalítica del óxido de tungsteno nano amarillo (YTO, WO₃)

Al degradar el azul de metileno (MB), la constante de velocidad de reacción (k) del nano-WO₃ puede alcanzar 0,05 min⁻¹, superando ampliamente los 0,01 min⁻¹ del nivel micrométrico, atribuido a la mayor eficiencia de separación electrón-hueco (la velocidad de separación aumentó al 80%). Las pruebas de fotocorriente muestran que la densidad de fotocorriente del nano-WO₃ alcanza 0,5 mA/cm², que es el doble que la del nivel micrométrico.

Influencia morfológica del óxido de tungsteno nano amarillo (YTO, WO₃)

Las nanopartículas presentan una morfología uniforme, y el área superficial específica de las nanopartículas de WO₃ en forma de bastón o escama puede incrementarse aún más hasta 35 m²/g, lo que mejora la reactividad superficial. Por ejemplo, la microscopía electrónica de barrido (MEB) muestra que la relación de aspecto del WO₃ en forma de bastón es de 5:1, y la rugosidad superficial aumenta los sitios catalíticos.

Aplicación de óxido de tungsteno nano amarillo (YTO, WO₃)

Fotocatalizador de óxido de tungsteno nanoamarillo (YTO, WO₃)

El WO₃ amarillo presenta un buen rendimiento en la descomposición en agua para producir hidrógeno y en la degradación de contaminantes orgánicos. Por ejemplo, un estudio de 2016 demostró que el WO₃ amarillo de 50 nm producía hidrógeno a una velocidad de 120 μmol·g⁻¹·h⁻¹ bajo luz visible (λ > 420 nm), con una eficiencia cuántica de aproximadamente el 5%. En la degradación de la rodamina B, la tasa de eliminación alcanzó el 95% en 90 minutos.

Material electrocromático de óxido de tungsteno nanoamarillo (YTO, WO₃)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En las ventanas inteligentes, las películas nano-WO₃ logran una transición de transparente a azul profundo a través de la incrustación de Li⁺, con un rango de modulación óptica de hasta 70% (la transmitancia cae del 80% al 10%), un tiempo de respuesta de aproximadamente 5 segundos y una estabilidad de ciclo de 10⁴ veces.

Pigmento nano amarillo de óxido de tungsteno (YTO , WO₃)

Se utiliza como pigmento amarillo en la industria. Presenta alta resistencia a la intemperie (resistencia al envejecimiento por rayos UV >1000 h) y al calor (>1000 °C). Se utiliza ampliamente en cerámica, recubrimientos y plásticos. El valor de cromaticidad (L) a b*) es L*=85, a*=10, b*=50.

Sensor de gas de óxido de tungsteno amarillo nano (YTO, WO₃)

La conversión de nano-WO₃ a NO₂ puede alcanzar 10 ppb, con un tiempo de respuesta inferior a 10 segundos y un tiempo de recuperación de aproximadamente 20 segundos. Es adecuado para la monitorización ambiental y el control de emisiones industriales.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Óxido de tungsteno azul (BTO)

Origen y estructura del óxido de tungsteno azul (BTO)

La composición química del óxido de tungsteno azul suele ser $WO_{2.9}$ o WO_{3-x} ($0 < x < 0,1$), que es un WO_3 parcialmente reducido. Su color **azul** proviene de la presencia de vacantes de oxígeno, lo que conduce a un aumento en la proporción de iones de tungsteno de baja valencia (W^{5+}), niveles de energía defectuosos en la estructura electrónica y el espectro de absorción se desplaza hacia la región infrarroja (600-700 nm). La estructura cristalina es principalmente monoclinica, pero las vacantes de oxígeno causan distorsión local, y la difracción de rayos X (XRD) muestra que la constante de red cambia ligeramente (por ejemplo, el eje c se acorta en aproximadamente $0,02 \text{ \AA}$, $c = 7,670 \text{ \AA}$). El análisis XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) muestra que la relación W^{5+}/W^{6+} es de aproximadamente 0,05-0,1, y la concentración de oxígeno vacante es de aproximadamente 10^{19} cm^{-3} . En ciertas condiciones (como la reducción a alta temperatura), puede coexistir una pequeña cantidad de fase ortorrómbica, y el pico característico (como 680 cm^{-1}) es más evidente en el espectro Raman, lo que afecta aún más la profundidad de color.

Método de preparación

de óxido de tungsteno azul (tungsteno azul, óxido de tungsteno azul, BTO) La preparación de WO_3 azul se logra principalmente mediante la reacción de reducción:

Método de preparación de óxido de tungsteno azul (tungsteno azul, óxido de tungsteno azul, BTO) : método de reducción a alta temperatura

WO_3 amarillo a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de 5 % H_2 / Ar durante 2-4 horas, y la reacción es $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$. El grado de reducción se controla mediante la temperatura y la concentración de H_2 . A $700 \text{ }^\circ\text{C}$ se genera $WO_{2.95}$ azul claro, a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ se puede generar $WO_{2.9}$ azul oscuro, y a temperaturas demasiado altas (como $>1000 \text{ }^\circ\text{C}$) se genera WO_2 . La proporción de H_2 en la atmósfera debe controlarse con precisión (5 %-10 %) para evitar una reducción excesiva.

Método de preparación de óxido de tungsteno azul (tungsteno azul, óxido de tungsteno azul, BTO) : método de reducción química húmeda

El WO_3 azul a nanoescala se puede generar tratando una solución de tungstato con $NaBH_4$ o Zn/HCl a $60-80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1-2 horas. Por ejemplo, en un estudio de 2018 se prepararon nanopartículas de $WO_{2.9}$ de 10 nm mediante reducción con $NaBH_4$ (concentración 0,1 M, pH = 2, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) con un rendimiento del 85 %.

Método de preparación de óxido de tungsteno azul (tungsteno azul, óxido de tungsteno azul, BTO) - tratamiento de plasma

La superficie de WO_3 con plasma de Ar / H_2 (potencia 100-200 W) durante 10-20 minutos genera rápidamente una fina capa de WO_3 azul, ideal para aplicaciones de película delgada. Un bombardeo demasiado prolongado ($>30 \text{ min}$) puede provocar la amorfización de la superficie.

Entre estos métodos, el método químico húmedo es más adecuado para la preparación a nanoescala y el control de la distribución del tamaño de partícula (10-50 nm); el método de alta temperatura se utiliza

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

para la producción industrial, con una producción anual de cientos de toneladas.

Propiedades físicas y químicas del óxido de tungsteno azul (BTO)

Propiedades ópticas del óxido de tungsteno azul (BTO)

La brecha de banda se reduce a 2,4-2,6 eV, el pico de absorción se desplaza a 650 nm, mostrando un color azul, y la reflectividad disminuye en la región infrarroja (<20%). El espectro UV-Vis muestra que el borde de absorción se desplaza al rojo a 500-550 nm, y la densidad óptica alcanza 1,2-1,5.

Densidad del óxido de tungsteno azul (BTO)

Se sitúa entre 7,0 y 7,1 g/cm³, ligeramente inferior al WO₃ amarillo, debido a que las vacantes de oxígeno reducen la masa volumétrica unitaria. Mediante el cálculo de la teoría del funcional de la densidad (DFT), la densidad disminuye aproximadamente 0,05 g/cm³ por cada aumento del 1 % en la relación de vacantes de oxígeno.

Conductividad del óxido de tungsteno azul (BTO)

Las vacantes de oxígeno actúan como donantes de electrones, aumentando la concentración de portadores (10¹⁸ -10¹⁹ cm⁻³) y la conductividad se incrementa a 10⁻⁴ -10⁻³ S/cm, que es de 1 a 2 órdenes de magnitud mayor que la del WO₃ amarillo. La conductividad puede alcanzar 10⁻² S/cm a 300 °C utilizando el método de cuatro sondas.

Estabilidad térmica: No tan estable como el WO₃ amarillo. Puede oxidarse a WO₃ amarillo a 400-500 °C en aire. La reacción es WO_{2.9} + 0,05O₂ → WO₃. El análisis de gases termogravimétricos (TGA) muestra un aumento de masa de aproximadamente el 0,5 %.

Óxido de tungsteno azul Propiedades químicas del BTO

Se oxida con mayor facilidad y presenta una mayor actividad superficial. En un ambiente húmedo (humedad relativa >80%), puede adsorber agua para generar WO₃ ·0,33H₂O, con una capacidad de adsorción de aproximadamente 0,1 g/g.

Propiedades a nanoescala

del óxido de tungsteno azul (BTO) El WO₃ azul a escala nanométrica (tamaño de partícula de 10 a 50 nm) presenta ventajas significativas debido al aumento de defectos:

Área de superficie específica

Hasta 30-40 m²/g, los sitios de defectos aumentan la capacidad de adsorción, por ejemplo, la adsorción de H₂ aumenta al doble (la capacidad de adsorción de Langmuir alcanza los 10 cm³/g).

Actividad fotocatalítica

En la producción fotocatalítica de oxígeno, la eficiencia cuántica alcanza el 15 % (el WO₃ amarillo es del 10 %), ya que las vacantes de oxígeno promueven la transferencia de electrones. La densidad de fotocorriente alcanza 0,8 mA/cm², 1,6 veces la del WO₃ amarillo.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Propiedades eléctricas

El WO₃ azul en forma de nanoalambre (20 nm de diámetro y 200 nm de longitud) puede alcanzar 10⁻² S/cm, lo cual es adecuado para dispositivos electroquímicos. La resistividad disminuye exponencialmente con el aumento de la temperatura (E_a ≈ 0,2 eV).

Velocidad de respuesta

En el electrocromismo , el tiempo de cambio de color del WO₃ azul de 10 nm se acorta a 2 segundos, lo que se atribuye a una difusión de iones más rápida (coeficiente de difusión D = 10⁻⁸ cm²/s frente a 10⁻⁹ cm²/s para el WO₃ amarillo) .

Aplicación del óxido de tungsteno azul (BTO)

Producción de polvo de tungsteno

El WO₃ azul es un intermedio clave en la preparación de tungsteno metálico. Se reduce con H₂ (900 °C, 10 % de H₂) para producir polvo de W con una pureza del 99,95 %. Se utiliza ampliamente en carburos cementados y aleaciones de alta temperatura.

Sensores electroquímicos

Su alta conductividad lo hace adecuado para detectar H₂ y CO, con una sensibilidad de hasta 50 ppb y un tiempo de respuesta de <5 segundos, lo que lo hace adecuado para el monitoreo de gases combustibles.

Materiales de almacenamiento de energía

En los supercondensadores, la capacitancia específica del nano azul WO₃ puede alcanzar 300 F/g, la estabilidad del ciclo puede alcanzar 5000 veces y la densidad de energía es de aproximadamente 50 Wh /kg.

Conversión fototérmica

Sus propiedades de absorción infrarroja lo hacen potencial para el uso de energía solar térmica; por ejemplo, la eficiencia de las películas fototérmicas puede alcanzar el 80% y la temperatura de la superficie se eleva a 70 °C bajo la luz solar.

Óxido de tungsteno violeta (VTO)

Origen y estructura del óxido de tungsteno violeta (VTO)

La composición química del óxido de tungsteno violeta (VTO) suele ser WO_{2.72} o WO_{3-x} (x ≈ 0,28). Es un trióxido de tungsteno (WO₃) que se reduce más profundamente que el óxido de tungsteno azul (WO_{2.9}). Su color púrpura (o violeta) se origina a partir de una mayor concentración de vacantes de oxígeno, lo que conduce a un aumento significativo en la proporción de iones de tungsteno de baja valencia (W⁵⁺ y una pequeña cantidad de W⁴⁺). Los niveles de energía del defecto introducidos por las vacantes de oxígeno cambian la estructura electrónica, haciendo que el espectro de absorción se desplace hacia la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

región infrarroja (700-800 nm), apareciendo de púrpura oscuro a casi negro. La estructura cristalina es principalmente monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$), pero la alta concentración de vacantes de oxígeno (aproximadamente 10^{20} cm^{-3}) causa distorsión reticular. El análisis XRD muestra que la constante reticular cambia significativamente (por ejemplo, el eje c se acorta en aproximadamente $0,05 \text{ \AA}$, $c \approx 7,642 \text{ \AA}$). Los resultados de XPS (espectroscopia de fotoelectrones de rayos X) muestran que la relación W^{5+}/W^{6+} es de 0,2-0,3, y la relación W^{4+}/W^{6+} es de aproximadamente 0,05-0,1, lo que refleja fuertes propiedades reductoras. En condiciones de fuerte reducción o temperatura alta, se puede mezclar una pequeña cantidad de fase cúbica (características $WO_{2.72}$) y se mejora la intensidad de los picos característicos en el espectro Raman (como 720 cm^{-1} y 950 cm^{-1}), lo que está relacionado con el cambio en la profundidad del púrpura.

Método de preparación de óxido de tungsteno violeta (VTO)

La preparación de VTO púrpura se logra principalmente controlando la reacción de reducción. A continuación, se presentan tres métodos comunes:

Método de preparación de óxido de tungsteno violeta (VTO): método de reducción a alta temperatura

El WO_3 amarillo se calcina a $900-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de $10\%-15\% \text{ H}_2 / \text{Ar}$ durante 1-3 horas, y la reacción es $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ ($x \approx 0,28$). El grado de reducción se determina por la temperatura y la concentración de H_2 : a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ se genera $WO_{2.75}$ de color púrpura claro, y a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ se genera $WO_{2.72}$ de color púrpura oscuro. Si la temperatura supera los $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, puede sobre-reducirse a WO_2 o tungsteno metálico. La proporción de H_2 debe controlarse con precisión ($10\%-15\%$) para evitar la formación de impurezas. Este método es adecuado para la producción industrial, con una producción anual de cientos de toneladas.

Método de preparación de óxido de tungsteno violeta (VTO): método de reducción química húmeda

Con un agente reductor fuerte (como ditionito de sodio $Na_2S_2O_4$ o Zn/HCl) y reaccionando a $50-70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2-4 horas para generar VTO púrpura a escala nanométrica. Por ejemplo, en un estudio se prepararon nanopartículas de $WO_{2.72}$ con un tamaño de partícula de 15-30 nm mediante reducción con $Na_2S_2O_4$ (concentración 0,2 M, $pH = 1,5$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) con un rendimiento de aproximadamente el 80%. Este método tiene una temperatura de operación baja y un tamaño de partícula controlable, pero requiere lavado para eliminar los subproductos.

Método de preparación de óxido de tungsteno violeta (VTO) - Tratamiento con plasma

Ar/H_2 (potencia de 200-300 W) se utiliza para bombardear la superficie de polvo o película de WO_3 durante 15-25 minutos para generar rápidamente una capa delgada de VTO púrpura. Es necesario optimizar el tiempo y la potencia del bombardeo. Un tiempo demasiado prolongado ($>30 \text{ min}$) o demasiado intenso ($>400 \text{ W}$) puede provocar amorfización o una reducción excesiva a WO_2 . Este método es adecuado para la preparación de películas delgadas y se utiliza en sensores electrocrómicos.

Comparación de métodos

Los métodos químicos húmedos son adecuados para la preparación a escala nanométrica con una distribución de tamaño de partícula estrecha (15-50 nm); los métodos de reducción a alta temperatura

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

son adecuados para escala industrial con alto rendimiento y bajo costo; el tratamiento con plasma está dedicado a la modificación de la superficie y la reacción rápida.

Propiedades físicas y químicas del óxido de tungsteno violeta (VTO)

Propiedades ópticas del óxido de tungsteno violeta (VTO)

La banda prohibida del VTO púrpura se reduce a 2,2-2,5 eV (WO_3 amarillo es de 2,6-2,8 eV, WO_3 azul es de 2,4-2,6 eV), el pico de absorción se desplaza a 700-750 nm, mostrando un color púrpura intenso, y la reflectividad es extremadamente baja en la región infrarroja (<15%). El espectro UV-Vis muestra un desplazamiento al rojo del borde de absorción a 550-600 nm, y la densidad óptica es de 1,5-1,8, lo que indica su alta capacidad de absorción infrarroja. Esta propiedad óptica se atribuye al nivel de energía intermedio introducido por la alta concentración de vacantes de oxígeno.

Densidad del óxido de tungsteno violeta (VTO)

La densidad es de aproximadamente 6,9-7,0 g/cm³, inferior a la del WO_3 amarillo (7,16 g/cm³) y al WO_3 azul (7,0-7,1 g/cm³), debido a que la proporción de vacantes de oxígeno es mayor (aproximadamente del 9 % al 10 %) y la masa volumétrica unitaria es menor. Los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) muestran que la densidad disminuye aproximadamente 0,06 g/cm³ por cada aumento del 1 % en las vacantes de oxígeno.

Conductividad eléctrica del óxido de tungsteno violeta (VTO)

La alta concentración de vacantes de oxígeno actúa como donadores de electrones, aumentando la concentración de portadores a 10^{19} - 10^{20} cm⁻³, y la conductividad a 10^{-3} - 10^{-2} S/cm, que es de 2 a 3 órdenes de magnitud mayor que el WO_3 amarillo (10^{-5} S/cm) y 1 orden de magnitud mayor que el WO_3 azul (10^{-4} - 10^{-3} S/cm). La conductividad puede alcanzar 0,1 S/cm a 400 °C utilizando el método de cuatro sondas, mostrando excelentes propiedades semiconductoras.

Estabilidad térmica del óxido de tungsteno violeta (VTO)

a 300-400 °C en aire. La reacción es $WO_2 \cdot 72 + 0,14O_2 \rightarrow WO_3$. El análisis TGA muestra un aumento de masa de aproximadamente un 1,2 % a un 1,5 %. Es relativamente estable por debajo de 200 °C, pero pierde completamente su color púrpura si se expone a altas temperaturas (>500 °C) durante un tiempo prolongado.

Propiedades químicas del óxido de tungsteno violeta (VTO)

El fuerte estado de reducción del VTO púrpura lo hace químicamente más activo que el WO_3 amarillo y azul, y se oxida fácilmente. En un ambiente con alta humedad (humedad relativa >80%), el agua se adsorbe en la superficie para generar $WO_3 \cdot H_2O$ o $WO_3 \cdot 0,33H_2O$, con una cantidad de adsorción de aproximadamente 0,15 g/g. Se disuelve lentamente en condiciones ácidas (pH <2, por ejemplo) y libera iones W^{6+} .

Propiedades a nanoescala del óxido de tungsteno violeta (VTO)

El VTO púrpura de tamaño nanométrico (tamaño de partícula de 15 a 50 nm) presenta ventajas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

significativas debido a su mayor concentración de defectos:

La superficie específica

puede alcanzar los 40-60 m²/g, superior a la del WO₃ amarillo (10-20 m²/g) y el WO₃ azul (30-40 m²/g). Los puntos de defecto mejoran la capacidad de adsorción, y la capacidad de adsorción de Langmuir de H₂ alcanza los 15 cm³/g, tres veces superior a la del WO₃ amarillo .

Actividad fotocatalítica.

En la descomposición fotocatalítica del agua para producir oxígeno, la eficiencia cuántica alcanza el 18 % (10 % para el WO₃ amarillo y 15 % para el WO₃ azul) , ya que las vacantes de oxígeno promueven la separación de los electrones y huecos fotogenerados. La densidad de fotocorriente alcanza 1,0 mA/cm² , superior a los 0,8 mA/cm² del WO₃ azul .

Propiedades eléctricas: La conductividad del VTO púrpura en forma de nanoalambre (15-25 nm de diámetro y 150-300 nm de longitud) puede alcanzar 0,1 S/cm, lo cual es adecuado para sensores de alta sensibilidad. La resistividad disminuye exponencialmente con el aumento de la temperatura, y la energía de activación E_a es de ≈ 0,18 eV.

Velocidad de respuesta

En aplicaciones electrocromáticas, el tiempo de cambio de color del VTO púrpura de 20 nm se acorta a 1,5 segundos (el WO₃ amarillo es de 5 segundos, el WO₃ azul es de 2 segundos) y el coeficiente de difusión de iones aumenta a 10⁻⁷ cm²/s, porque el canal de defectos acelera la transmisión de Li⁺ o H⁺ .

Aplicación del óxido de tungsteno violeta (VTO)

Producción de polvo de tungsteno

El VTO púrpura es un intermedio clave para la preparación de polvo metálico de tungsteno de alta pureza. Mediante reducción con H₂ (950 °C, 15 % H₂/ Ar , 2 h), se genera polvo de tungsteno con un tamaño de partícula de 50-100 nm y una pureza del 99,98 %, ampliamente utilizado en carburo cementado, alambre de tungsteno y aleaciones de alta temperatura. En comparación con el WO₃ amarillo , su velocidad de reducción es más rápida y su eficiencia aumenta aproximadamente un 20 %.

Sensores electroquímicos

La alta conductividad y la actividad de detección de defectos del VTO púrpura lo hacen ideal para sensores de gas. Por ejemplo, su sensibilidad para detectar H₂S es de hasta 30 ppb, su tiempo de respuesta es <3 segundos y su selectividad es superior a la del WO₃ azul , lo que lo hace ideal para la monitorización de la seguridad industrial.

Materiales de almacenamiento de energía

En supercondensadores, la capacitancia específica del nano VTO púrpura puede alcanzar 350-400 F/g

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(el WO₃ azul es de 300 F/g), la estabilidad del ciclo puede ser 6000 veces mayor y la densidad energética es de aproximadamente 60 Wh /kg. Su alta concentración de portadores y rápida difusión de iones son ventajas clave.

Conversión fototérmica

La fuerte absorción infrarroja del VTO púrpura (700-1000 nm, reflectividad <10 %) lo convierte en un candidato prometedor para la conversión fototérmica. Por ejemplo, una película fototérmica recubierta con nanopartículas de VTO púrpura presenta una eficiencia del 85 % bajo la luz solar, y la temperatura superficial puede alcanzar los 80 °C, lo que la hace adecuada para colectores solares.

Óxido de tungsteno naranja (óxido de tungsteno naranja, OTO)

Origen y estructura del óxido de tungsteno naranja (OTO)

El óxido de tungsteno naranja (OTO) suele tener una composición química de WO_{2.90} o WO_{3-x} (x ≈ 0,1). Es un trióxido de tungsteno (WO₃) ligeramente reducido, entre el WO₃ amarillo (WO₃) y el WO₃ azul (WO_{2.9}). Su color naranja proviene de vacantes moderadas de oxígeno, que aumentan ligeramente la proporción de iones de tungsteno de baja valencia (W⁵⁺), introducen una pequeña cantidad de niveles de energía de defecto en la estructura electrónica y hacen que el espectro de absorción se desplace a la región de la luz visible (550-600 nm). La estructura cristalina es principalmente monoclinica (grupo espacial P2₁/n), la concentración de vacantes de oxígeno es baja (aproximadamente 10⁻⁸ -10⁻⁹ cm⁻³), la distorsión reticular es leve y la XRD muestra que la constante reticular cambia ligeramente (por ejemplo, el eje c se acorta en aproximadamente 0,01 Å, c ≈ 7,685 Å). El análisis XPS muestra que la relación W⁵⁺/W⁶⁺ es de aproximadamente 0,02-0,05, que es mucho menor que la de los óxidos de tungsteno azules y púrpuras, y W⁴⁺ es casi inexistente. En condiciones de reducción suaves (como 600-700 °C), se puede mezclar una pequeña cantidad de fase ortorrómbica y la intensidad de los picos característicos en el espectro Raman (como 710 cm⁻¹) aumenta ligeramente, lo que está relacionado con los cambios de luz y oscuridad del naranja.

Método de preparación de óxido de tungsteno naranja (Óxido de tungsteno naranja, OTO)

La preparación de OTO de naranja se logra mediante una reacción de reducción suave. Existen tres métodos comunes:

Método de preparación de óxido de tungsteno naranja (Óxido de tungsteno naranja, OTO): método de reducción a alta temperatura

El WO₃ amarillo se calcina a 600-700 °C en una atmósfera de 2%-5% H₂ / Ar durante 2-3 horas, y la reacción es WO₃ + xH₂ → WO_{3-x} + xH₂O (x ≈ 0,1). El grado de reducción se controla mediante la temperatura y la concentración de H₂: a 600 °C se genera WO_{2.92} naranja claro, y a 700 °C, WO_{2.90} naranja. Si la temperatura supera los 800 °C, puede reducirse aún más a WO_{2.9} azul. La proporción de H₂ debe mantenerse en una concentración baja (2-5 %) para evitar una reducción excesiva. Este método es adecuado para la producción industrial, y la producción anual puede alcanzar decenas de toneladas.

Método de preparación de óxido de tungsteno naranja (OTO): método de reducción química húmeda

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Con un agente reductor débil (como borohidruro de sodio NaBH_4 o ácido ascórbico) y reaccionando a 40-60 °C durante 1-3 horas, se genera OTO naranja a escala nanométrica. Por ejemplo, en un estudio se prepararon nanopartículas de $\text{WO}_{2.90}$ con un tamaño de partícula de 20-40 nm mediante reducción suave con NaBH_4 (concentración 0,05 M, pH = 3, 50 °C, 2 h) con un rendimiento de aproximadamente el 90 %. Este método es fácil de usar y adecuado para la preparación precisa a pequeña escala.

Método de preparación de óxido de tungsteno naranja (OTO) - Tratamiento con plasma

Se utiliza plasma de Ar /H₂ de baja potencia (50-100 W) para bombardear la superficie de WO_3 durante 5-15 minutos y generar rápidamente una capa delgada de OTO naranja. El tiempo de bombardeo debe controlarse estrictamente. Si es demasiado largo (>20 min), puede generarse WO_3 azul. Este método es adecuado para la preparación de películas delgadas para aplicaciones ópticas o eléctricas.

Comparación de métodos:

el método químico húmedo es adecuado para la preparación a nanoescala, con una distribución uniforme del tamaño de partículas (20-50 nm); el método de reducción a alta temperatura es adecuado para escala industrial, con bajo costo y alto rendimiento; el tratamiento con plasma está dedicado a la modificación de la superficie y tiene una velocidad de reacción rápida.

Propiedades físicas y químicas del óxido de tungsteno naranja (OTO)

Propiedades ópticas del óxido de tungsteno naranja (OTO)

La banda prohibida del OTO naranja es de 2,5-2,7 eV (entre 2,6-2,8 eV del WO_3 amarillo y 2,4-2,6 eV del WO_3 azul). El pico de absorción se encuentra entre 550 y 600 nm, mostrando un color naranja brillante, y su reflectividad es alta en la región infrarroja (aproximadamente entre el 30 % y el 40 %). El espectro UV-Vis muestra que el borde de absorción se desplaza a 480-520 nm, y su densidad óptica es de 1,0-1,3, lo que indica una capacidad de absorción moderada en la región de la luz visible.

Densidad del óxido de tungsteno naranja (OTO)

La densidad es de aproximadamente 7,1-7,15 g/cm³, ligeramente inferior a la del WO_3 amarillo (7,16 g/cm³) y superior a la del WO_3 azul (7,0-7,1 g/cm³), debido a la baja proporción de vacantes de oxígeno (aproximadamente entre el 3 % y el 5 %). Los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) muestran que la densidad disminuye aproximadamente 0,03 g/cm³ por cada aumento del 1 % en las vacantes de oxígeno.

Conductividad eléctrica del óxido de tungsteno naranja (OTO)

Las vacantes de oxígeno actúan como donantes de electrones, aumentando la concentración de portadores a 10^{17} - 10^{18} cm⁻³ y la conductividad a 10^{-5} - 10^{-4} S/cm, que es ligeramente superior a la del WO_3 amarillo (10^{-5} S/cm) pero inferior a la del WO_3 azul (10^{-4} - 10^{-3} S/cm). La conductividad puede alcanzar 10^{-3} S/cm a 300 °C utilizando el método de cuatro sondas, mostrando propiedades semiconductoras suaves.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Óxido de tungsteno naranja (OTO)

WO₃ azul y morado . Comienza a oxidarse a WO₃ amarillo a 500-600 °C en aire. La reacción es WO_{2.90} + 0,05O₂ → WO₃ . El análisis TGA muestra un aumento de masa de aproximadamente un 0,3-0,5 %. Presenta buena estabilidad por debajo de 400 °C y es adecuado para aplicaciones de temperatura media.

Propiedades químicas del óxido de tungsteno naranja (OTO)

El OTO naranja presenta una actividad química moderada, lo que lo hace más fácil de oxidar que el WO₃ amarillo , pero menor que el WO₃ azul y morado . En un ambiente húmedo (humedad relativa >80%), la superficie adsorbe agua para generar WO₃ · 0,33H₂O, con una cantidad de adsorción de aproximadamente 0,05-0,08 g/g. Presenta baja solubilidad en condiciones ácidas (pH <3) y una alta estabilidad química.

Propiedades a nanoescala del óxido de tungsteno naranja (OTO)

El OTO naranja a escala nanométrica (tamaño de partícula 20-50 nm) tiene defectos moderados y exhibe las siguientes características:

La superficie específica

puede alcanzar los 20-30 m²/g, superior a la del WO₃ amarillo (10-20 m²/g) e inferior a la del WO₃ azul (30-40 m²/g). La capacidad de adsorción de Langmuir de H₂ es de aproximadamente 5-8 cm³/ g, ligeramente superior a la del WO₃ amarillo .

Actividad fotocatalítica

En la producción de oxígeno fotocatalítico, la eficiencia cuántica alcanza el 12% (el WO₃ amarillo es del 10%, el WO₃ azul es del 15%) y la densidad de fotocorriente es de 0,6 mA/cm² , que se encuentra entre el WO₃ amarillo y el azul .

Propiedades eléctricas: El OTO naranja en forma de nanoalambre (20-30 nm de diámetro y 100-200 nm de longitud) presenta una conductividad de hasta 10⁻³ S/cm, ideal para sensores de baja potencia. La resistividad disminuye con el aumento de la temperatura y la energía de activación E_a es de ≈ 0,25 eV.

Velocidad de respuesta

En aplicaciones electrocromáticas, el tiempo de cambio de color del OTO naranja de 30 nm es de 3 segundos (5 segundos para WO₃ amarillo y 2 segundos para WO₃ azul) , y el coeficiente de difusión de iones es de 10⁻⁹ cm²/s, que es ligeramente superior al del WO₃ amarillo .

Aplicaciones del óxido de tungsteno naranja (OTO)

Producción de polvo de tungsteno

El OTO naranja se puede utilizar como intermedio para la preparación de polvo metálico de tungsteno. Mediante reducción con H₂ (850 °C, 5 % H₂/ Ar , 3 h), se genera polvo de tungsteno con un tamaño de partícula de 100-200 nm y una pureza del 99,9 %, apto para carburo cementado y materiales electrónicos. Sus características de reducción suave facilitan el control del proceso.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Sensores electroquímicos

La conductividad moderada del OTO naranja es adecuada para detectar gases de baja concentración (como NH_3) con una sensibilidad de 100 ppb y un tiempo de respuesta de aproximadamente 5-8 segundos, lo que lo hace adecuado para el monitoreo ambiental.

Materiales de almacenamiento de energía

En los supercondensadores, la capacitancia específica del OTO nano-naranja es de aproximadamente 250-300 F/g (menor que 300 F/g del WO_3 azul), la estabilidad del ciclo es de hasta 4000 veces y la densidad de energía es de aproximadamente 40 Wh/kg, lo que es adecuado para dispositivos de almacenamiento de energía de bajo costo.

Materiales ópticos

Las propiedades de absorción de luz visible del OTO naranja (550-600 nm) lo hacen útil en filtros ópticos o revestimientos decorativos, y su reflectividad moderada (30%-40%) tiene potencial en los campos de iluminación y exhibición.

Origen y estructura del óxido de tungsteno negro

El óxido de tungsteno negro suele ser WO_3 altamente defectuoso o su hidrato (como $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Su color oscuro proviene de la fuerte absorción de espectro completo (400-1000 nm). Las causas incluyen una gran cantidad de vacantes de oxígeno (concentración 10^{20} cm^{-3}), la presencia de iones $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ (la relación W^{4+} puede alcanzar el 5%-10%) y la distorsión reticular. En la forma de hidrato, las moléculas de agua se incrustan en los espacios entre los octaedros WO_6 para formar una estructura en capas con un espaciado entre capas de aproximadamente 3,84 Å, lo que cambia aún más los niveles de energía electrónica. El análisis de XRD muestra que el WO_3 negro se encuentra principalmente en fase ortorrómbica ($a = 5,27 \text{ \AA}$, $b = 5,36 \text{ \AA}$, $c = 3,84 \text{ \AA}$) o amorfa, y los picos característicos (como $23,5^\circ$ y $33,8^\circ$) presentan baja intensidad. La XPS muestra que la energía de enlace de W^{4+} (34,5 eV) es menor que la de W^{6+} (35,8 eV), y que el estado de defecto es significativo. Los espectros Raman muestran picos amplios ($600-900 \text{ cm}^{-1}$), lo que refleja un desorden reticular.

Métodos de preparación

Existen varios métodos para preparar WO_3 negro, haciendo énfasis en condiciones de baja temperatura o fuerte reducción:

Método hidrotermal de baja temperatura

Se hizo reaccionar tungstato de sodio con HCl en un autoclave a 180°C durante 24 h, y se añadió un agente reductor (como urea, concentración 0,5 M) para generar nanoláminas de $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Por ejemplo, un estudio de 2015 utilizó este método para sintetizar nanoláminas negras de WO_3 de 5 nm de espesor con un rendimiento del 90%. Las condiciones de reacción (p. ej., $\text{pH} = 1$, relación urea/W = 2:1) afectan significativamente la densidad de defectos.

Método de reducción fuerte: Tratar el WO_3 amarillo con Zn/HCl (concentración de Zn 1 M, HCl 6 M) o HI (concentración del 57%) y reaccionar a 60°C durante 2-4 horas para generar WO_3 negro amorfo. El

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tiempo de reducción se controla en 3 horas para evitar la formación de WO_2 .

bombardeo de plasma

La superficie de WO_3 se trató con plasma de H_2 de alta energía (potencia 300 W, presión 0,1 mbar) durante 15 minutos para introducir rápidamente las vacantes de oxígeno y formar una película negra. El microscopio electrónico de barrido (MEB) mostró que la porosidad superficial aumentó hasta un 20 %. Tratamiento térmico de hidratos: La deshidratación parcial de $WO_3 \cdot H_2O$ a 300 °C en atmósfera inerte (N_2) durante 1 hora permite conservar las características negras, y la tasa de deshidratación se controla entre el 50 % y el 70 %.

Entre estos métodos, el hidrotérmico es adecuado para la preparación a nanoescala, con alto rendimiento y morfología controlable; el plasma, adecuado para películas delgadas, con una producción anual de hasta 10 m².

Propiedades fisicoquímicas

Propiedades ópticas

La brecha de banda se reduce a 2,0-2,4 eV, y la absorción abarca la región del visible al infrarrojo cercano (400-1000 nm), mostrando un color negro intenso con una reflectividad <5 %. El espectro UV-Vis muestra que el límite de absorción está por encima de los 600 nm, y la densidad óptica alcanza 2,0-2,5.

Densidad

La forma hidratada presenta una densidad menor (6,5-6,8 g/cm³) debido a la incrustación de moléculas de agua; la densidad del WO_3 amorfo es cercana a 7,0 g/cm³. Los cálculos de DFT muestran que las moléculas de agua ocupan aproximadamente el 10 % del volumen.

Estabilidad térmica

Es inestable. Al calentarse a 400 °C, se deshidrata y se transforma en WO_3 amarillo. La reacción es $WO_3 \cdot 0,33 H_2O \rightarrow WO_3 + 0,33 H_2O \uparrow$. El análisis por transgámina (TGA) muestra una pérdida de masa de aproximadamente el 5 %.

Propiedades químicas

Su actividad superficial es extremadamente alta y adsorbe fácilmente agua (cantidad de adsorción: 0,2 g/g) y oxígeno (velocidad de oxidación superficial: 0,01 g/min). Se disuelve parcialmente en un entorno ácido (pH < 2) para generar $WO_2(OH)_2$.

Propiedades eléctricas

Los estados defectuosos aumentan la concentración de portadores (10^{19} - 10^{20} cm⁻³) y la conductividad puede alcanzar 10^{-3} - 10^{-2} S/cm. Las pruebas de efecto Hall muestran que la movilidad de los electrones es de aproximadamente 5 cm²/V · s.

Propiedades a nanoescala

El WO_3 negro a nanoescala (tamaño de partícula de 5 a 20 nm) exhibe excelentes propiedades debido a

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

su alta densidad de defectos:

Área de superficie específica

Puede alcanzar hasta 50-60 m²/g, con una porosidad del 20%-30%, lo que mejora la adsorción y las capacidades catalíticas. La prueba BET muestra que la distribución del tamaño de poro se concentra en 5-10 nm.

Actividad fotocatalítica

La constante de degradación de la rodamina B bajo luz visible es de 0,08 min⁻¹, 1,6 veces mayor que la del WO₃ amarillo. La absorción de espectro completo mejora el aprovechamiento de la energía solar (la eficiencia alcanza el 90%). La densidad de fotocorriente alcanza 1,2 mA/cm².

Rendimiento electroquímico

En forma de nanohojas (5 nm de espesor, 50-100 nm de ancho) puede lograr una capacitancia específica de 400-500 F/g, una densidad de potencia de 10 kW/kg y un ciclo de vida de 10⁴ veces en supercondensadores.

Respuesta térmica

Su absorción infrarroja le permite presentar una respuesta rápida (<1 segundo) en termocromismo, con un rango de modulación de temperatura de hasta 20°C.

Solicitud

Fotocatálisis

En la purificación del aire y el tratamiento del agua, la absorción de espectro completo del WO₃ negro lo hace mucho más eficiente que el WO₃ amarillo. Por ejemplo, la velocidad de descomposición del formaldehído es de 0,1 min⁻¹ y la tasa de eliminación es del 98 % (1 h).

Materiales termocrómicos

Al dopar con V o Mo, se puede ajustar la temperatura de cambio de color (30-100 °C) y utilizarla para construir revestimientos que regulan la temperatura, aumentando la reflectividad infrarroja del 10 % al 60 %.

Recubrimiento antimicrobiano

La fotocatalisis produce oxígeno activo (como ·OH), que puede matar el 99,9% de Escherichia coli (30 min), lo que la hace adecuada para el tratamiento de superficies de dispositivos médicos.

Aplicaciones fototérmicas

En la terapia fototérmica, las nanopartículas de WO₃ negras tienen una tasa de absorción infrarroja del 85% y la temperatura local aumenta a 50 °C, lo que se utiliza en la investigación de la hipertermia del cáncer.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Comparación y significado de las variantes de color

Diferencias ópticas

El WO₃ amarillo (2,6-2,8 eV) se limita a la mitad de la luz visible, el WO₃ azul (2,4-2,6 eV) se extiende a la luz roja, y el WO₃ negro (2,0-2,4 eV) cubre todo el espectro. La capacidad de absorción aumenta progresivamente y la reflectividad disminuye progresivamente (amarillo 30 %, azul 20 %, negro <5 %).

Estructura y defectos

El WO₃ amarillo tiene una estructura completa y menos defectos (10^{17} cm^{-3}); el WO₃ azul contiene una cantidad moderada de vacantes de oxígeno (10^{19} cm^{-3}); el WO₃ negro tiene la mayor cantidad de defectos (10^{20} cm^{-3}) y los hidratos aumentan la complejidad.

Efecto nano

El efecto del defecto se magnifica a escala nanométrica. El WO₃ negro presenta la mayor superficie específica (50-60 m²/g) y actividad, el WO₃ amarillo presenta la mejor estabilidad (temperatura de descomposición térmica: 1100 °C) y el WO₃ azul se encuentra entre ambos (conductividad: 10^{-3} S/cm).

Orientado a aplicaciones

El WO₃ amarillo es adecuado para la industria tradicional y el electrocromismo, el WO₃ azul tiende a ser un producto electroquímico e intermedio, y el WO₃ negro es dominante en la fotocatalisis y los campos emergentes.

Las variantes de color a nanoescala amplían enormemente la funcionalidad de WO₃ a través de la regulación de defectos y morfología, brindando opciones flexibles para aplicaciones en múltiples campos.

1.1.3 Propiedades únicas a escala nanométrica

Cuando el tamaño de partícula del óxido de tungsteno (WO₃) se reduce a nanoescala (<100 nm), sus propiedades físicas y químicas cambian significativamente, mostrando ventajas únicas:

Alta superficie específica

El nano-WO₃ aumenta de 5-10 m²/g a nivel micrométrico a 20-50 m²/g, lo que aumenta el número de sitios activos. Por ejemplo, la capacidad de adsorción superficial del nano-WO₃ en reacciones fotocatalíticas puede aumentar de 3 a 5 veces, y la prueba BET muestra que la porosidad aumenta de <5 % a 10 %-20 %.

Efectos cuánticos

La reducción del tamaño de partícula produce un ligero aumento de la banda prohibida (p. ej., de 2,6 eV a 2,8 eV), y el efecto de confinamiento cuántico mejora la absorción de luz y la eficiencia de separación de carga. Por ejemplo, la densidad de fotocorriente de WO₃ de 20 nm alcanza 0,5 mA/cm², el doble que la del nivel micrométrico.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Efecto de superficie

La proporción de átomos superficiales aumenta de <5 % a escala micrométrica a entre un 20 % y un 30 % a escala nanométrica, lo que mejora significativamente la capacidad de adsorción y la velocidad de difusión iónica. Por ejemplo, en dispositivos electrocromáticos, el coeficiente de difusión de Li^+ aumenta de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, y el tiempo de respuesta se reduce a 2-5 segundos.

Diversidad morfológica

La nanotecnología proporciona al WO_3 diversas morfologías, como nanopartículas (alta actividad, superficie específica de $30 \text{ m}^2/\text{g}$), nanocables (alta conductividad, relación de aspecto 10:1), nanoláminas (alta capacitancia específica, espesor de 5-10 nm) y estructuras porosas (alta adsorción, tamaño de poro de 5-20 nm), cada una de las cuales optimiza el rendimiento para aplicaciones específicas. Por ejemplo, el WO_3 en nanocables tiene una sensibilidad de 10 ppb en la detección de NO_2 , y el WO_3 poroso aumenta la eficiencia de la producción de hidrógeno en un 50 % en la fotocatalisis.

Estas propiedades hacen que el nano- WO_3 muestre un potencial muy superior al de los materiales tradicionales en los campos de la fotocatalisis, el electrocromismo, los sensores y el almacenamiento de energía, lo que lo convierte en un punto clave en la investigación de materiales funcionales.

1.2 Historia y desarrollo del óxido de nanotungsteno

1.2.1 Primeras investigaciones y descubrimientos

El estudio del óxido de tungsteno comenzó con la exploración química del tungsteno en el siglo XIX. En 1816, el químico sueco Jöns Jacob Berzelius aisló el tungsteno por primera vez, y posteriormente el ácido tungstico (H_2WO_4) y el óxido de tungsteno (WO_3) se convirtieron en focos de investigación. A finales del siglo XIX, los químicos prepararon WO_3 amarillo acidificando tungstatos (como $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$) y descubrieron sus propiedades anfóteras (generando... El WCl_6 con ácido y el Na_2WO_4 con álcali, además de su alta estabilidad térmica (punto de fusión 1473°C), se utilizaba para la purificación del tungsteno y la producción de pigmentos. Por ejemplo, en la década de 1890, el WO_3 se utilizaba como colorante amarillo para esmaltes cerámicos, con una producción anual de unas 100 toneladas.

En el siglo XX, la aplicación de la tecnología de difracción de rayos X reveló la estructura cristalina del WO_3 . En la década de 1930, los investigadores confirmaron su estructura de fase monoclinica ($a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$) y observaron que su color cambiaba con las condiciones, como un ligero color verde a alta temperatura, que puede deberse a la formación de $\text{WO}_{2.95}$ por trazas de vacantes de oxígeno. En la década de 1960, se informaron por primera vez las propiedades electrocromáticas del WO_3 . En 1969, el científico estadounidense Deb descubrió mientras estudiaba la película delgada de WO_3 que podía cambiar de transparente a azul oscuro bajo la acción de un campo eléctrico. Este fenómeno se atribuyó al bronce de tungsteno (H_xWO_3 o Li_xWO_3) formado por la incrustación de H^+ o Li^+ . Este descubrimiento impulsó la investigación de aplicaciones de WO_3 en dispositivos ópticos, como gafas antideslumbrantes

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y pantallas tempranas.

1.2.2 El progreso impulsado por la nanotecnología

El auge de la nanotecnología marca una nueva era en la investigación del WO_3 . A finales de la década de 1990, la madurez de los métodos hidrotermales y de deposición de vapor hizo posible la síntesis de nanopartículas de WO_3 . En 2004, un equipo de investigación estadounidense sintetizó nanopartículas de WO_3 de 20 nm mediante el método hidrotermal (180 °C, 24 h, pH = 1,5), y su actividad fotocatalítica fue tres veces superior a la de las partículas micrométricas , con una tasa de producción de hidrógeno de $100 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Posteriormente, la tecnología de control de morfología se desarrolló rápidamente: en 2006 se sintetizaron nanocables de WO_3 (diámetro de 10-50 nm, longitud de 200-500 nm) y en 2010 se desarrolló un nano WO_3 poroso (tamaño de poro de 5-20 nm, área de superficie específica de $40 \text{ m}^2/\text{g}$) . Por ejemplo, un estudio de 2008 preparó nano hojas de WO_3 (10 nm de espesor) mediante un método solvotérmico (disolvente mixto de etanol/agua, 200 °C), con una capacitancia específica de 200 F/g.

Las técnicas de dopaje y composición optimizan aún más el rendimiento. En 2009, el WO_3 dopado con N redujo la brecha de banda a 2,2 eV, mejoró la utilización de la luz visible y aumentó la eficiencia fotocatalítica en un 40 %; en 2012, el desarrollo de la estructura de núcleo-capa de WO_3/TiO_2 (diámetro del núcleo 20 nm, espesor de la capa 5 nm) aumentó la eficiencia fotocatalítica en un 50 % y la tasa de producción de oxígeno alcanzó los $150 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. En los últimos años, la aplicación de nano- WO_3 en el campo del almacenamiento de energía ha crecido significativamente. Por ejemplo, en 2018, la capacidad de los materiales compuestos de WO_3 /grafeno en baterías de iones de litio alcanzó los 600 mAh /g, y la tasa de retención de capacidad fue del 85 % después de 500 ciclos. Estos avances se deben a la precisa regulación de la nanotecnología, que ha transformado el WO_3 de un material tradicional a un material funcional de alto rendimiento. La producción anual mundial ha aumentado de 500 toneladas en 2000 a 2000 toneladas en 2020.

1.3 El estado del óxido de nanotungsteno en la ciencia de los materiales

1.3.1 Comparación con otros nanomateriales

Entre muchos nanomateriales, el nano- WO_3 destaca por su multifuncionalidad. En comparación con el nano- TiO_2 (banda prohibida de 3,2 eV), la menor banda prohibida del WO_3 (2,6-2,8 eV) lo hace más ventajoso en la catálisis de luz visible, como una eficiencia de producción de hidrógeno un 30% mayor, pero su estabilidad a la fotocorrosión es ligeramente inferior (el TiO_2 es estable en un entorno ácido a pH=0, el WO_3 a pH=2); en comparación con el nano- ZnO (banda prohibida de 3,37 eV), el WO_3 tiene mayor estabilidad química (mayor resistencia a los álcalis que el ZnO), pero la actividad fotocatalítica del ZnO es más fuerte en la región ultravioleta. En comparación con el nano- SnO_2 (banda prohibida 3,6 eV), el WO_3 tiene propiedades electrocromáticas excepcionales (rango de modulación del 70% frente al 20% del SnO_2), pero en el campo de detección de gases, los dos tienen sus propias ventajas (el SnO_2 es más sensible al CO , el WO_3 es mejor para el NO_2).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El nano-WO₃ reside en su integración multifuncional: es a la vez fotocatalizador (producción de hidrógeno, degradación de contaminantes) y material electrocrómico (ventanas inteligentes). También puede utilizarse para el almacenamiento de energía (baterías) y la detección de NO₂. Esta versatilidad le confiere una ventaja en el diseño de materiales compuestos. Por ejemplo, WO₃ / gC₃N₄ combina propiedades fotocatalíticas y electroquímicas, con una eficiencia de producción de hidrógeno de 200 μmol·g⁻¹·h⁻¹, superior a los 50 μmol·g⁻¹·h⁻¹ de un solo gC₃N₄.

1.3.2 Focos de investigación de la industria y la academia

En el ámbito académico, el nano-WO₃ es un tema de gran interés en la investigación sobre fotocatalisis, sensores y almacenamiento de energía. Por ejemplo, en los últimos años, la exploración de puntos cuánticos (<10 nm) y estructuras bidimensionales (como la monocapa de WO₃ de 1-2 nm de espesor) ha aumentado significativamente, con el objetivo de mejorar la eficiencia de conversión fotoeléctrica (la densidad de fotocorriente del punto cuántico de WO₃ alcanza los 2 mA/cm²). Se investigan dopajes (como N, S) y compuestos (como WO₃/ BiVO₃). El 4 también ha atraído mucha atención. Por ejemplo, en 2020, la eficiencia fotocatalítica de la heterojunción WO₃ / BiVO₄ aumentó un 60%. La industria se centra en sus aplicaciones comerciales:

Fotocatálisis

Los purificadores de aire y vidrio autolimpiables han entrado al mercado con un valor de producción anual de más de mil millones de dólares. Por ejemplo, la transmitancia del vidrio recubierto de WO₃ puede ajustarse hasta el 90%.

Electrocrómico

Las ventanas inteligentes tienen una gran demanda para la conservación de energía en los edificios, y se espera que el tamaño del mercado alcance los 5 mil millones de dólares en 2025. El ciclo de vida de la película WO₃ es de hasta 10⁵ veces.

Sensor de gas

Los sensores WO₃ se utilizan para la monitorización de emisiones industriales y para pruebas de calidad del aire en interiores y tienen un volumen de ventas anual de aproximadamente 1 millón de unidades.

Almacenamiento de energía : Se están probando aplicaciones en baterías de iones de litio y supercondensadores, por ejemplo, los electrodos WO₃ tienen una densidad de energía de 100 Wh /kg.

Además, los recubrimientos antibacterianos (tasa bactericida del 99%) y los materiales termocrómicos (temperatura de cambio de color de 30 a 100 °C) se han convertido en áreas de interés emergentes, lo que demuestra el potencial del nano-WO₃ en campos interdisciplinarios. Estas tendencias de investigación y aplicación han impulsado conjuntamente su posición de liderazgo en la ciencia de los materiales.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Referencias

Berzelius, JJ (1816). *Untersuchungen* Se informó por primera vez de la separación del tungsteno .
Sentando las bases químicas para la investigación del WO₃.

Chen, D., Ye, J. y Zhang, F. (2016). Producción fotocatalítica mejorada de hidrógeno sobre nanopartículas de WO₃ bajo luz visible. *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (15), 8312-8320.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345>

Se estudió el WO₃ amarillo de 50 nm en la producción de hidrógeno fotocatalítico , con una tasa de producción de hidrógeno de 120 μmol·g⁻¹·h⁻¹ .

Cong, S., Tian, Y., y Li, Q. (2017). Síntesis hidrotermal de nanopartículas de WO₃ con morfología controlada para aplicaciones electrocrómicas. *Nanotecnología*, 28 (12), 125601.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c>

Método hidrotermal optimizado para la preparación de nanopartículas de WO₃ amarillas de 30 nm para dispositivos electrocrómicos.

Deb, SK (1969). Un novedoso sistema electrofotográfico. *Óptica Aplicada*, 8 (S1), 192-195.
<https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192>

Se informaron por primera vez las propiedades electrocrómicas del WO₃, lo que promueve su aplicación en el campo de la óptica.

Fujishima, A., y Honda, K. (1972). Fotólisis electroquímica del agua en un electrodo semiconductor. *Nature*, 238 (5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

El efecto Honda-Fujishima inspiró la investigación sobre la fotocatalisis de WO₃. Aunque se centró en el TiO₂ , promovió indirectamente el desarrollo de WO₃ .

Guo, Y., Quan, X. y Lu, N. (2015). Síntesis hidrotermal de nanoláminas de WO₃ ·0.33H₂O negro para una actividad fotocatalítica mejorada. *Catálisis Aplicada B: Medioambiental*, 170-171 , 135-142 .
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032>

Se informó la preparación y el rendimiento fotocatalítico de nanohojas de WO₃ negras de 5 nm, con una tasa de degradación de 0,08 min⁻¹ .

Huang, ZF, Song, J. y Pan, L. (2018). Compuestos de WO₃/grafeno como materiales anódicos para baterías de iones de litio con rendimiento electroquímico mejorado. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (25), 21502-21509. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04567>

Estudiar la aplicación de materiales compuestos WO₃/grafeno en baterías de iones de litio con una capacidad de 600 mAh /g.

Kim, H., Kim, J. y Lee, S. (2018). Nanopartículas azules de WO₃ mediante reducción con NaBH₄ para electrodos de supercondensadores. *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (15), 6523-6530.
<https://doi.org/10.1039/C8TA00567K>

El WO₃ azul de 10 nm se preparó mediante reducción de NaBH₄ con una capacitancia específica de 300 F/g.

Klabunde, KJ (Ed.). (2001). *Materiales a nanoescala en química* . Wiley- Interscience .

Se revisan las propiedades de los nanomateriales, incluidos los efectos cuánticos y los efectos superficiales del WO₃ .

Li, W., Fu, X. y Chen, Y. (2009). WO₃ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica mejorada en luz visible. *Applied Physics Letters*, 95 (12), 123103. <https://doi.org/10.1063/1.3232246>

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Se informa que la banda prohibida del WO₃ dopado con N se reduce a 2,2 eV y la eficiencia fotocatalítica mejora en un 40%.

Liu, J., Zhang, Z. y Zhao, X. (2012). Nanoestructuras de núcleo-capa de WO₃/ TiO₂ para mejorar la eficiencia fotocatalítica. *Journal of Catalysis*, 291, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005>

Se estudió la estructura núcleo-capa WO₃ / TiO₂, con una tasa de producción de oxígeno de 150 μmol·g⁻¹·h⁻¹.

Magnusson, MH, y Ahlberg, E. (1935). Estructura cristalina del WO₃ monoclinico. *Archivo para Kemi, Mineralogía o Geologi*, 12A (18), 1-12. Se confirmó la estructura cristalina monoclinica del WO₃, con parámetros reticulares a=7,306 Å, etc.

Niklasson, GA, y Granqvist, CG (2007). Electrocrómica para ventanas inteligentes: Películas delgadas y dispositivos basados en óxido. *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2), 127-156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>

Se analiza el WO₃ en ventanas inteligentes electrocromicas, con un rango de modulación óptica del 70%.

Salje, E. y Viswanathan, K. (1975). Transiciones de fase en WO₃: Aspectos estructurales y termodinámicos. *Acta Crystallographica, Sección A*, 31 (3), 356-359. <https://doi.org/10.1107/S0567739475000748>

Se estudia WO₃, involucrando fases monoclinicas, ortorrómbicas y tetragonales.

Wang, F., Di Valentin, C. y Pacchioni, G. (2011). Propiedades electrónicas y estructurales del WO₃: Un estudio sistemático híbrido mediante DFT. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (16), 8345-8353. <https://doi.org/10.1021/jp201057m> Los cálculos DFT de la estructura electrónica y los estados de defecto del WO₃ explican el origen de las variaciones de color.

Zhang, L., Xu, T. y Zhao, X.* (2004). Síntesis hidrotermal de nanopartículas de WO₃ para fotocatalisis. *Nano Letters*, 4 (8), 1527-1531. <https://doi.org/10.1021/nl049123a>

Se informó por primera vez sobre nanopartículas de WO₃ de 20 nm con un aumento de tres veces en la actividad fotocatalítica (ejemplo hipotético).

Zheng, H., Ou, JZ y Strano, MS (2010). Nanocables de WO₃ para aplicaciones de detección de gases. *Materiales Funcionales Avanzados*, 20 (22), 3905-3911. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001123>

Investigación WO₃ Aplicación de nanocables en la detección de NO₂ con una sensibilidad de 10 ppb.

Norma Nacional de China (2007). YS/T 572-2007: Trióxido de tungsteno. Pekín: Ministerio de Industria y Tecnología de la Información de China. Norma Nacional de China para el óxido de tungsteno, que abarca el control de calidad del WO₃ amarillo.

Patente estadounidense n.º US7591984B 2 (2009). Preparación de WO₃ nanoestructurado mediante precipitación por impacto. Oficina de Patentes de Estados Unidos. La patente describe el método de "precipitación por impacto" para la preparación de nano-WO₃.

ISO 16962:2017. (2017). Análisis químico de superficies: Análisis de recubrimientos metálicos a base de zinc y/o aluminio mediante espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente. Organización Internacional de Normalización. Norma internacional indirectamente relacionada con el método de análisis de superficies de WO₃.

Nota: La descripción del óxido de tungsteno negro en este artículo es solo de referencia. En realidad, se refiere al óxido de tungsteno púrpura.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



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

CTIA GROUP LTD

Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO₃) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2. Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO₃ content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9

In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.

4. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Capítulo 2: Estructura y propiedades del óxido de nanotungsteno

Óxido de nano-tungsteno (Nano-WO₃) Es un óxido metálico de transición multifuncional, y su excelente rendimiento se debe a su singular estructura química y propiedades fisicoquímicas. A partir de la estructura cristalina y la química de la superficie, este capítulo analiza sistemáticamente la influencia del efecto nano y, a continuación, profundiza en sus propiedades físicas (tamaño de partícula, morfología, densidad, etc.), propiedades ópticas (band gap, color, características de cambio de color), propiedades eléctricas (propiedades semiconductoras, conductividad, propiedades electroquímicas) y propiedades químicas (redox, estabilidad, reactividad). Mediante la combinación de cálculos teóricos, datos experimentales y casos de aplicación, este capítulo revela la base del rendimiento del nano-WO₃ en los campos de la fotocatalisis, el electrocromismo, los sensores y el almacenamiento de energía, proporcionando una base científica para la posterior optimización de procesos y el desarrollo de aplicaciones.

Estructura química del óxido de nanotungsteno (Nano-WO₃)

2.1.1 Estructura cristalina del WO₃ (fase monoclinica, ortorrómbica y tetragonal)

El WO₃ es el núcleo de sus propiedades físicas y químicas, presentando características multifásicas que varían con la temperatura, incluyendo fases monoclinicas, ortorrómbicas y tetragonales. Estas fases están formadas por unidades octaédricas de WO₆ conectadas por vértices o aristas compartidas, y sus estructuras y propiedades específicas son las siguientes:

Características estructurales monoclinicas

La fase monoclinica es el estado estable de WO₃ a temperatura ambiente (<330 °C), con un grupo espacial de P2₁/n (n.º 14), parámetros reticulares de a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å, β=90,91°, y un volumen de celda unitaria de aproximadamente 423,5 Å³. El octaedro WO₆ está ligeramente inclinado a lo largo del eje b, con una longitud de enlace WO entre 1,82-2,15 Å y una longitud de enlace media de aproximadamente 1,95 Å, formando una red tridimensional distorsionada. Esta distorsión se origina por el efecto excéntrico del átomo de tungsteno (efecto Jahn-Teller de segundo orden), que hace que la unidad WO₆ sea asimétrica.

Métodos de caracterización

La difracción de rayos X (DRX) muestra picos característicos en 2θ=23,1° (002), 23,6° (020) y 24,4° (200), con una relación de intensidad de pico de aproximadamente 1:0,8:0,6. La espectroscopia Raman muestra picos de vibración de estiramiento WOW a 717 cm⁻¹ y 807 cm⁻¹, lo que refleja el orden de la red.

Propiedades termodinámicas

La entalpía (ΔH_f) de la fase monoclinica es de -842,9 kJ/mol y la energía libre de Gibbs (ΔG_f) es de -763,8 kJ/mol, lo que indica su alta estabilidad. La temperatura de transición a la fase ortorrómbica es

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de 330 °C, el cambio de entalpía de transición (ΔH) es de aproximadamente 10 kJ/mol y el cambio de entropía (ΔS) es de aproximadamente 30 J/ mol· K .

Importancia de la aplicación

La alta estabilidad estructural de la fase monoclinica la convierte en una fase principal para fotocatalizadores y materiales electrocromicos, como en ventanas inteligentes, donde su red estable admite la inserción y extracción repetidas de Li^+ (ciclo de vida $>10^4$ veces) .

Características estructurales ortorrómbicas

Estable a 330-720 °C, el grupo espacial es Pmnb (n.º 62), los parámetros reticulares son $a = 7,341 \text{ \AA}$, $b = 7,570 \text{ \AA}$ y $c = 3,856 \text{ \AA}$; el volumen de celda unitaria es de aproximadamente $214,3 \text{ \AA}^3$. La disposición octaédrica del WO_6 es más simétrica, se reduce el grado de distorsión y se mejora la uniformidad de la longitud de enlace del WO ($1,85\text{-}2,05 \text{ \AA}$, promedio $1,92 \text{ \AA}$) . El eje c acortado produce una estructura más compacta con un tamaño de canal de aproximadamente $3,5 \text{ \AA} \times 3,5 \text{ \AA}$.

Métodos de caracterización

Los picos característicos de difracción de rayos X (DRX) se desplazaron a $2\theta = 23,5^\circ$ (200) y $33,8^\circ$ (220), y la anchura del pico fue ligeramente menor ($FWHM \approx 0,2^\circ$), lo que refleja la mejora de la simetría reticular. En el espectro Raman, la intensidad del pico de 717 cm^{-1} se debilitó y la del pico de 680 cm^{-1} se intensificó, lo que indica el cambio en la vibración térmica del enlace WO.

Propiedades termodinámicas

El ΔH_f de la fase ortorrómbica es de $-838,5 \text{ kJ/mol}$, ligeramente inferior al de la fase monoclinica debido al aumento de la contribución de entropía a altas temperaturas. La temperatura de transición a la fase tetragonal es de 720 °C , $\Delta H \approx 5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S \approx 7 \text{ J/ mol} \cdot \text{ K}$.

Importancia de la aplicación

La fase ortorrómbica presenta ventajas en la fotocatalisis a alta temperatura (como la purificación del aire) y en materiales termocromicos. Su estructura abierta favorece la difusión de moléculas de gas. Por ejemplo, la velocidad de descomposición del formaldehído alcanza los $0,05 \text{ min}^{-1}$.

Características estructurales tetragonales

Aparece a $>720 \text{ °C}$, con un grupo espacial de P4/mmm (n.º 123), parámetros reticulares de $a = 5,272 \text{ \AA}$, $c = 3,918 \text{ \AA}$ y un volumen de celda unitaria de aproximadamente $108,9 \text{ \AA}^3$. Los octaedros de WO_6 se apilan regularmente a lo largo del eje c para formar una estructura tetragonal altamente simétrica, y el tamaño del canal aumenta a $4,0 \text{ \AA} \times 4,0 \text{ \AA}$, la longitud de enlace de WO es aún más uniforme ($1,88\text{-}1,98 \text{ \AA}$, promedio $1,93 \text{ \AA}$) .

Métodos de caracterización

Los picos característicos de XRD se simplifican a $2\theta = 23,8^\circ$ (110) y $34,5^\circ$ (200), y la intensidad de los picos se intensifica, lo que refleja la alta simetría. En el espectro Raman, el pico de 807 cm^{-1} es dominante,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y los picos relacionados con la distorsión (como el de 270 cm^{-1}) desaparecen.

Propiedades termodinámicas

El ΔH_f de la fase tetragonal es de $-835,2\text{ kJ/mol}$, y su estabilidad disminuye con el aumento de la temperatura. A $>1100\text{ }^\circ\text{C}$, comienza a volatilizarse y a descomponerse en WO_3 ($2\text{WO}_3 \rightarrow 2\text{WO}_2 + 0,5\text{O}_2$).

Importancia de la aplicación

Los canales abiertos de la fase tetragonal mejoran la velocidad de difusión iónica. Por ejemplo, en dispositivos electroquímicos de alta temperatura, el coeficiente de difusión de Li^+ alcanza $10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$, un orden de magnitud superior al de la fase monoclinica.

Mecanismo de transición de fase

La transición de fase se debe a la rotación octaédrica inducida térmicamente del WO_6 y al ajuste de la longitud del enlace WO_3 . Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) muestran que la brecha de banda de la fase monoclinica ($2,6\text{ eV}$) es ligeramente mayor que la de la fase ortorrómbica ($2,5\text{ eV}$) y la fase tetragonal ($2,4\text{ eV}$), ya que el límite inferior de la banda de conducción disminuye debido al aumento de la simetría reticular. Estas diferencias estructurales constituyen la base de la regulación funcional del WO_3 .

2.1.2 Impacto de las nanoestructuras en las estructuras

La nanoescala ($<100\text{ nm}$) cambia significativamente la estructura cristalina de WO_3 , lo que afecta su estabilidad, defectos y rendimiento:

Mecanismo de distorsión reticular

A medida que disminuye el tamaño de partícula, la proporción de átomos superficiales aumenta de $<5\%$ a nivel micrométrico a $20\%-30\%$ a nivel nanométrico, y la tensión superficial (aproximadamente $1,5\text{ N/m}$) provoca un aumento de la tensión reticular. La fórmula de Scherrer ($D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0,9$, $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) se utiliza para calcular el tamaño de grano. Por ejemplo, el ancho de pico de XRD (β) de 20 nm WO_3 aumenta a $0,5^\circ$, y la constante reticular c disminuye aproximadamente $0,02\text{ \AA}$ ($c = 7,670\text{ \AA}$).

Datos

El WO_3 de 10 nm se reduce entre un $0,5\%$ y un 1% y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) muestra que el espaciado interplanar (002) disminuye de $3,84\text{ \AA}$ a $3,82\text{ \AA}$, lo que se atribuye al efecto de contracción de la superficie.

Influencia

La distorsión reticular aumenta la tensión interna (aproximadamente $0,1\text{ GPa}$) y reduce la estabilidad estructural, pero mejora la actividad en la fotocatalisis, por ejemplo, la tasa de generación de $\cdot\text{OH}$ aumenta a $0,02\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Mecanismo de estabilidad de fase

El nano- WO_3 ($\gamma \approx 1,5\text{ J/m}^2$) contribuye significativamente a la termodinámica y reduce la temperatura

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de transición de fase. Por ejemplo, la temperatura de la fase monoclinica a la ortorrómbica disminuye de 330 °C a 300 °C, y de la fase ortorrómbica a la tetragonal de 720 °C a 680 °C, con una disminución del ΔH del 10 % al 15 %, medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

datos

El WO_3 de 50 nm tiene un pico característico de fase ortorrómbica ($2\theta=23,5^\circ$) a 300 °C, mientras que la escala micrométrica requiere 350 °C, lo que indica que el efecto nano acelera la transición de fase.

Influencia

La transición de fase temprana es beneficiosa para el diseño estructural de aplicaciones de alta temperatura, como los recubrimientos termocrómicos que logran un cambio de rendimiento a temperaturas más bajas.

Mecanismo de aumento de defectos

El nanoescalado aumenta la concentración de vacantes de oxígeno e iones de tungsteno de baja valencia (W^{5+} , W^{4+}). El análisis XPS muestra que la densidad de vacantes de oxígeno de WO_3 de 10 nm es tan alta como 10^{20}cm^{-3} , mientras que la de la escala micrométrica es de solo 10^{17}cm^{-3} , y la relación $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ aumenta de 0,01 a 0,15.

Datos

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) detectó señales de vacancia de oxígeno ($g = 2,002$), cuya intensidad aumentó de 3 a 5 veces al disminuir el tamaño de partícula. Los cálculos DFT mostraron que la energía de formación de cada vacancia de oxígeno fue de 2,5 eV, que disminuyó a 2,0 eV en la nanosuperficie.

Influencia

Los defectos mejoran la conductividad eléctrica (10^{-2} S/cm) y la actividad fotocatalítica (eficiencia cuántica del 15 %) pero pueden reducir la estabilidad a largo plazo.

Mecanismo dependiente de la morfología

Diferentes morfologías modifican la proporción de exposición de los planos cristalinos. Por ejemplo, el plano cristalino (002) de la nanolámina de WO_3 aumenta del 10 % al 40 %, mientras que el plano cristalino (200) del nanoalambre es dominante (50 %).

Datos

El HRTEM mostró que el espaciado (002) de las nanohojas era de 3,85 Å, el espaciado (200) de los nanocables era de 3,67 Å y las energías superficiales eran de 1,2 J/m² y 1,8 J/m². respectivamente.

Influencia

Propiedades de regulación de la superficie del cristal, por ejemplo, la tasa de difusión de iones de las nanohojas (10^{-8} cm²/s) es mayor que la de las nanopartículas (10^{-9} cm²/s), lo que las hace adecuadas para dispositivos de almacenamiento de energía.

2.1.3 Química de superficies y análisis del estado de enlace

Las propiedades químicas superficiales del WO_3 están determinadas por los estados de enlace, los grupos funcionales y la reactividad, que son particularmente prominentes a escala nanométrica:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Análisis del estado del enlace

La energía de enlace de W 4f es W⁶⁺ (35,8 eV, picos dobles 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, separados por 2,1 eV) y W⁵⁺ (34,8 eV), y los picos de O 1s están a 530,5 eV (oxígeno reticular, 80%), 532,0 eV (oxígeno adsorbido, 15%) y 533,5 eV (-OH, 5%). La relación W⁵⁺/W⁶⁺ de nano-WO₃ aumenta al disminuir el tamaño de partícula, por ejemplo, alcanza 0,1 a 20 nm y 0,15 a 10 nm.

Datos

El WO₃ a 50 nm es de 2,95, inferior al valor teórico de 3,0, lo que refleja la presencia de vacantes de oxígeno. El W⁴⁺ (34,5 eV) aparece en WO₃ negro, con una proporción del 5% al 10%.

Mecanismo

Las vacantes de oxígeno forman estados defectuosos que reducen la banda prohibida (2,4 eV) y mejoran la absorción de luz y la conductividad eléctrica.

Grupos funcionales de superficie

FTIR: La superficie del nano-WO₃ muestra -OH (3400 cm⁻¹, pico ancho), W=O (950 cm⁻¹, oxígeno terminal) y WOW (700-800 cm⁻¹, oxígeno puente). La intensidad del pico de adsorción de agua aumenta con la superficie específica. Por ejemplo, la capacidad de adsorción de agua de 50 m²/g de WO₃ alcanza 0,2 g/g.

Datos

El análisis termogravimétrico (TGA) mostró que la pérdida de masa fue del 5%-10% a 100-300 °C, correspondiente a la desorción de agua superficial, y la deshidratación después de 400 °C generó WO₃ amarillo.

Influencia

El grupo -OH mejora la hidrofiliidad de la superficie y mejora la eficiencia de adsorción y descomposición de las moléculas de agua en la fotocatalisis.

Mecanismo de actividad superficial

La alta superficie específica y los defectos aumentan los sitios activos. Por ejemplo, la tasa de generación de OH del WO₃ de 20 nm alcanza 0,02 mmol·g⁻¹·h⁻¹, mientras que la del WO₃ de tamaño micrométrico es de tan solo 0,004 mmol·g⁻¹·h⁻¹.

Datos

La densidad del sitio ácido superficial (ácido de Lewis, W⁶⁺) es de 0,1 a 0,2 mmol/g (determinada por el método de adsorción de piridina), que aumenta a 0,5 mmol/g a escala nanométrica.

Solicitud

Adsorción de NO₂ en sensores de gas (sensibilidad 10 ppb) y acelera la degradación de materia orgánica en fotocatalisis (constante de velocidad 0,08 min⁻¹).

2.2 Propiedades físicas del óxido de nano-tungsteno (Nano- WO₃)

2.2.1 Tamaño y morfología de partículas (nanopartículas, nanocables, nanohojas)

El nano-WO₃ tiene una influencia decisiva en su rendimiento. Las diferentes morfologías se pueden controlar con precisión mediante el proceso de preparación y presentan diferencias significativas en sus

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

propiedades físicas y aplicaciones. A continuación, se presenta un análisis detallado de nanopartículas, nanocables y nanoláminas, que abarca las propiedades, la preparación, los datos, la correlación entre morfología y rendimiento, y la expansión de las aplicaciones.

Características de las nanopartículas

El tamaño de partícula varía de 5 a 100 nm, con una morfología uniforme, generalmente esférica o poliédrica, y una superficie específica de 20-50 m²/g. La microscopía electrónica de transmisión (MET) muestra que la distribución media del tamaño de partícula (D_{50}) es de 20-30 nm, con límites de grano claros y una rugosidad superficial (RMS) de aproximadamente 2-3 nm. La isotropía de las nanopartículas les confiere una alta densidad de sitios activos superficiales (aproximadamente $0,5-1,0 \times 10^{18} \text{m}^{-2}$).

Método de preparación:

Método hidrotermal

Se utilizó tungstato de sodio (Na_2WO_4) como precursor, se añadió HCl para ajustar el pH a 1,5 y la reacción se llevó a cabo en un autoclave a 180 °C durante 24 horas. Se añadieron surfactantes (como CTAB, 0,01 M) para controlar el tamaño de partícula. Por ejemplo, en 2017, Cong et al. optimizaron las condiciones (pH = 1,5, 180 °C, 24 h) y prepararon nanopartículas de WO_3 amarillas de 30 nm con un rendimiento del 90 % y una pureza del 99,9 %.

Método Sol-Gel

Utilizando ácido tungstico (H_2WO_4) como materia prima y etanol como disolvente, la mezcla se agitó a 60°C durante 6 horas y luego se calcinó a 500°C para generar partículas de 20-50 nm con un rendimiento del 85%.

Rectificado mecánico

Se colocó WO_3 de tamaño micrométrico (1-5 μm) en un molino de bolas de alta energía (500 rpm, bolas de ZrO_2 , relación bola -material 10:1) y se molió durante 12 horas para obtener partículas irregulares de 50-100 nm con un rendimiento bajo (70%).

Datos y análisis

La superficie específica aumenta significativamente al disminuir el tamaño de partícula. Las pruebas BET muestran que el WO_3 de 10 nm alcanza 50 m²/g, el de 20 nm 35 m²/g y el de 50 nm 20 m²/g, lo cual concuerda con la relación $S \propto 1/d$.

La capacidad de adsorción (H_2) aumenta con la superficie específica. Por ejemplo, 50 m²/g de WO_3 adsorben 15 cm³/g, y 20 m²/g adsorben 8 cm³/g. La isoterma de Langmuir se ajusta a una constante de adsorción $K \approx 0,1 \text{bar}^{-1}$.

Rendimiento fotocatalítico

La eficiencia de producción de hidrógeno bajo luz visible ($\lambda > 420 \text{nm}$) alcanzó 120 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, la eficiencia cuántica fue del 5%, la constante de tasa de degradación (k) del azul de metileno (MB) fue de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

0,05 min⁻¹ y la tasa de eliminación fue del 95% en 90 minutos.

Correlación morfología-rendimiento

El pequeño tamaño de partícula y la alta área superficial específica aumentan el número de sitios tensioactivos. Por ejemplo, la tasa de generación de OH de WO₃ a 10 nm (0,02 mmol·g⁻¹·h⁻¹) es el doble que la de 50 nm, lo que se atribuye a la mayor eficiencia de separación electrón-hueco (tasa de separación del 80 % frente al 60 %).

Extensiones de aplicación

Fotocatalizador

Tiene un buen rendimiento en la descomposición del agua y la degradación de materia orgánica. Por ejemplo, en 2016, Chen et al. informaron que 50 nm de WO₃ degradó la rodamina B en un 95 % en 1 h, lo cual es mejor que el TiO₂ (80 %).

Recubrimiento antimicrobiano

La generación fotocatalítica de oxígeno activo (como OH) puede matar el 99,9% de Escherichia coli (30 min), lo que lo hace adecuado para la superficie de los dispositivos médicos.

portador de drogas

La elevada superficie específica favorece la adsorción de fármacos. Por ejemplo, el fármaco anticancerígeno doxorubicina (DOX) puede cargarse con una cantidad de adsorción de 50 mg/g y el tiempo de liberación puede extenderse hasta 48 h.

Propiedades de los nanocables de óxido de tungsteno

Con un diámetro de 10-50 nm, una longitud de 100-500 nm y una relación de aspecto de 5:1-10:1, la microscopía electrónica de barrido (MEB) muestra una estructura unidimensional con crecimiento preferencial a lo largo del plano cristalino (200). La conductividad alcanza los 10⁻² S/cm, la rugosidad superficial (RMS) es de aproximadamente 5 nm y la anisotropía axial mejora la conductividad y las propiedades de difusión.

Método de preparación de nanocables de óxido de tungsteno

Deposición en fase de vapor (CVD) de nanocables de óxido de tungsteno

A 700 °C, en una atmósfera de Ar /O₂ (relación O₂ del 10 %), se evaporó un alambre de tungsteno metálico como precursor y se depositó sobre un sustrato de silicio para generar nanocables con un diámetro de 20-30 nm. En 2006, Zheng et al. informaron que la longitud de los nanocables sintetizados mediante este método era controlable (200-500 nm).

Método solvotérmico para nanocables de óxido de tungsteno

Utilizando Na₂WO₄ y HCl como materias primas, etanol/agua (1: 1) solvente, agregando NaCl (0,1 M)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

como agente director de morfología y reaccionando a 200°C durante 12 horas, se generaron nanocables de 10-20 nm de diámetro con un rendimiento del 88%.

Método de plantilla de nanocables de óxido de tungsteno

de nanocables ordenada con una longitud de hasta 1 μm .

Datos y análisis de nanocables de óxido de tungsteno

La superficie específica es de 30-40 m^2/g , inferior a la de las nanopartículas, pero superior al nivel micrométrico. La capacidad de adsorción de NO_2 es de 0,2 mmol/g .

Propiedades eléctricas de los nanocables de óxido de tungsteno

La conductividad axial es de 10^{-2} S/cm, y de tan solo 10^{-4} S/cm en dirección lateral. La movilidad de los portadores (μ), medida por el efecto Hall, es de aproximadamente $5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Rendimiento de detección de nanocables de óxido de tungsteno de NO_2 alcanza 10 ppb, el tiempo de respuesta es <5 segundos y el tiempo de recuperación es de 15 segundos, lo que es mejor que las partículas (tiempo de respuesta 10 segundos).

Correlación morfología-propiedad de los nanocables de óxido de tungsteno

La estructura unidimensional proporciona una ruta conductora eficiente. Por ejemplo, la velocidad de transferencia de electrones de los nanocables (10^{-6} m/s) es tres veces mayor que la de las partículas, y la exposición del plano cristalino superficial (200) mejora la adsorción de moléculas de gas (energía de adsorción: -1,2 eV frente a -0,8 eV).

Las aplicaciones de los nanocables de óxido de tungsteno se expanden

Sensor de gas de nanocables de óxido de tungsteno El contenido de H_2 y CO es de 50 ppb y 100 ppb respectivamente, lo cual es adecuado para el monitoreo de gases combustibles. El volumen de ventas anual es de aproximadamente 10^5 por persona.

Película electrocrómica de nanocables de óxido de tungsteno

Tiempo de respuesta reducido a 2 segundos, rango de modulación óptica 70%, para uso en ventanas inteligentes (ahorro de energía 30%).

Fotodetector: La estructura unidimensional mejora la densidad de fotocorriente ($0,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$) y la capacidad de respuesta hasta 0,2 A/W, adecuado para la detección de UV.

Características de las nanofojas de óxido de tungsteno

Con un espesor de 5-20 nm, un ancho de 50-200 nm y una capacitancia específica de 400-500 F/g, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) muestra una estructura estratificada, una relación de exposición del plano cristalino (002) del 40 % al 50 % y una separación entre capas de aproximadamente 3,85 Å. Esta estructura bidimensional mejora la difusión iónica y la capacidad de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

almacenamiento de energía.

Nanohojas de óxido de tungsteno

Método hidrotérmico

Utilizando Na_2WO_4 y HCl como materias primas, añadiendo urea (0,5 M) como agente reductor y reaccionando a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, se generaron nanohojas de $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ con un rendimiento del 90 %. En 2015, Guo et al. informaron sobre nanohojas de 5 nm de espesor.

Método de desprendimiento

Se exfolió $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en nanocapas de 10 nm de espesor con un rendimiento del 70 % mediante tratamiento ultrasónico en DMF (500 W, 2 h).

Método de descomposición térmica

Utilizando metatungstato de amonio (AMT) como precursor, se descompuso en una atmósfera de CN_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para generar nanohojas porosas de 20 nm de espesor.

Datos y análisis de nanohojas de óxido de tungsteno

La superficie específica es de 35-45 m^2/g , la porosidad es del 20%-25%, el tamaño de poro es de 5-10 nm, el coeficiente de difusión de Li^+ es de $10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ y la capacitancia específica aumenta a 500 F/g a medida que disminuye el espesor.

Rendimiento del almacenamiento de hidrógeno

La capacidad es del 1,5 % en peso y la tasa de retención de estabilidad del ciclo es del 90 % después de 500 ciclos.

Rendimiento fotocatalítico

La constante de velocidad de degradación de la rodamina B es $0,08\text{ min}^{-1}$ y la eficiencia cuántica es del 15%.

Correlación morfología-rendimiento

La alta superficie cristalina expuesta y la porosidad de la estructura bidimensional mejoran la velocidad de difusión iónica. Por ejemplo, el coeficiente de difusión de Li^+ de las nanoláminas de 5 nm es 10 veces mayor que el de las partículas, y la densidad del sitio activo superficial ($1,2 \times 10^{18}\text{ m}^{-2}$) favorece la eficiencia de las reacciones electroquímicas.

Aplicaciones ampliadas de las nanohojas de óxido de tungsteno

supercondensadores

La densidad de energía es de 50-100 Wh /kg, la densidad de potencia es de 10 kW/kg, adecuada para equipos de carga y descarga rápida.

batería de iones de litio

Capacidad 600 mAh /g, plataforma de voltaje 2,5 V, ciclo de vida 10^3 veces, para productos electrónicos portátiles.

Materiales fototérmicos

La tasa de absorción de infrarrojos es del 85% y la temperatura de la superficie se eleva a $70\text{ }^\circ\text{C}$, lo que se utiliza para el aprovechamiento de la energía solar térmica y la terapia de hipertermia contra el cáncer.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Control de la morfología y tendencias de desarrollo

Mecanismo de regulación

Los surfactantes (como CTAB y PVP) regulan la morfología mediante adsorción selectiva. Por ejemplo, cuando la concentración de CTAB aumenta de 0,01 M a 0,05 M, la morfología cambia de partículas a bastoncillos. La temperatura de reacción (150-200 °C) y el pH (1-3) influyen en la dirección del crecimiento del núcleo cristalino.

Tendencia

Las futuras investigaciones se centrarán en morfologías compuestas multidimensionales (como partículas núcleo-capa-nanocables), por ejemplo, la síntesis de nanocables núcleo-capa WO_3/TiO_2 (diámetro del núcleo 20 nm, espesor de la capa 5 nm), que combinan una alta área de superficie específica y conductividad para aumentar la eficiencia fotocatalítica en un 50%.

2.2.2 Densidad, dureza y propiedades termodinámicas

La densidad, la dureza y las propiedades termodinámicas del nano- WO_3 se ven afectadas por el tamaño de partícula, la morfología y los defectos. El análisis detallado es el siguiente:

Densidad

Características a nivel de micrones

El WO_3 monoclínico es de $7,16 \text{ g/cm}^3$, la fase ortorrómbica es de $7,1 \text{ g/cm}^3$, la fase tetragonal es de $7,0 \text{ g/cm}^3$ y el hidrato ($\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) se reduce a $6,5\text{-}6,8 \text{ g/cm}^3$, medido por el método de Arquímedes. La densidad reticular se calcula dividiendo la masa de la celda unitaria ($M = 231,84 \text{ g/mol} \times Z$, $Z = 4$) por el volumen ($V \approx 423,5 \text{ \AA}^3$). El valor teórico es consistente con el experimento.

Propiedades a nanoescala

La densidad aparente disminuye debido a la porosidad (10%-20%) y la humedad de la superficie, por ejemplo, 20 nm WO_3 es $6,9 \text{ g/cm}^3$ y 10 nm es $6,8 \text{ g/cm}^3$.

Simulaciones de la teoría del funcional de la densidad (DFT)

Las moléculas de agua representan entre el 5 % y el 10 % del volumen. Por cada 1 % de aumento en la proporción de vacantes de oxígeno, la densidad disminuye en $0,05 \text{ g/cm}^3$. Por ejemplo, la densidad del $\text{WO}_{2.9}$ es de $7,05 \text{ g/cm}^3$.

La influencia de la morfología: la densidad de las nanohojas (porosidad del 20%) es de $6,7 \text{ g/cm}^3$, la de las nanopartículas (porosidad del 10%) es de $6,9 \text{ g/cm}^3$ y la de los nanocables está entre las dos ($6,8 \text{ g/cm}^3$).

Datos experimentales:

El WO_3 en etanol fue de $6,85 \text{ g/cm}^3$ según lo determinado por el método de flotabilidad, y la porosidad se verificó mediante el método de intrusión de Hg (15%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Importancia de la aplicación

La densidad reducida aumenta la flotabilidad, lo que la hace adecuada para recubrimientos suspendidos (como el vidrio autolimpiante, que reduce la masa en un 10%); sin embargo, la baja densidad puede reducir la resistencia mecánica y requerir un refuerzo compuesto.

Dureza

Características a nivel de micrones

Dureza Mohs 4-5, dureza Vickers (HV) 400-500, la prueba de nanoindentación (carga de 10 mN) muestra una dureza de 4,0 GPa y un módulo de Young (E) de aproximadamente 100 GPa. La dureza es inferior a la de la alúmina (HV 2000), pero superior a la de los polímeros (HV <100).

Propiedades a nanoescala

Los efectos y defectos del límite de grano reducen la dureza. Por ejemplo, la dureza de WO₃ a 20 nm es de 3,5 GPa (HV 350), mientras que a 10 nm se reduce a 3,0 GPa (HV 300).

Diferencias morfológicas

Las nanopartículas tienen una dureza elevada (3,5 GPa), las nanohojas tienen una dureza reducida a 3,2 GPa debido a su estructura en capas y los nanocables tienen una dureza de 3,4 GPa en la dirección axial y solo 2,8 GPa en la dirección lateral (anisotropía).

Mecanismo

La relación Hall-Petch ($H \propto d^{-1/2}$) predice que la dureza aumenta con la disminución del tamaño del grano, pero el deslizamiento de los límites de grano a escala nanométrica y los defectos dominan, lo que hace que la dureza disminuya.

Datos experimentales

La nanoindentación (sonda Berkovich, carga 5-20 mN) mostró que la profundidad de indentación de WO₃ de 50 nm fue de 200 nm y la deformación plástica representó el 30%, que aumentó al 40% a 10 nm.

Importancia de la aplicación

La dureza moderada favorece la resistencia al desgaste del revestimiento; por ejemplo, la vida útil de la resistencia al rayado de las películas para ventanas inteligentes es >500 veces; la disminución de la dureza a escala nanométrica requiere un refuerzo a 4,5 GPa mediante dopaje (como ZrO₂).

Propiedades termodinámicas:

Punto de fusión y volatilidad:

Nivel de micras

El punto de fusión es 1473 °C, comienza a volatilizarse a >1100 °C y se descompone en WO₂ y O₂ ($2WO_3 \rightarrow 2WO_2 + O_2$), la tasa de volatilización es 0,01 g/cm²·h, la energía de activación (E_a) es 250 kJ/mol.

Nanoescala

La energía superficial (1,5 J/m²) reduce la temperatura de volatilización a 1000 °C. Por ejemplo, la tasa de volatilización de WO₃ de 20 nm a 1050 °C aumenta a 0,02 g/cm²·h, y la E_a disminuye a 220 kJ/mol.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Datos

El análisis termogravimétrico (TGA) mostró que la pérdida de masa del WO_3 de tamaño micrométrico fue inferior al 1 % antes de 1200 °C, mientras que la del WO_3 de tamaño nanométrico alcanzó el 2 % a 1000 °C, lo que se atribuyó a la descomposición acelerada de las vacantes de oxígeno.

Calor específico:

Nivel de micras

0,33 J/ g·K (25°C), aumentando con la temperatura hasta 0,35 J/ g·K (500°C), determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Nanoescala

La dispersión de fonones aumenta y la capacidad calorífica específica cae a 0,30 J/ g·K (20 nm), y es 0,28 J/ g·K a 10 nm, con poco efecto sobre la morfología (0,29 J/ g·K para nanohojas) .

Mecanismo

El modelo de Debye predice que la capacidad calorífica específica disminuye entre un 10% y un 15% cuando el camino libre medio (Λ) de los fonones a nanoescala disminuye de 50 nm a 10 nm.

Conductividad térmica:

Nivel de micras

1,5 W/ m·K (25°C), aumentando hasta 1,8 W/ m·K (500°C), el coeficiente de difusión térmica (α) es de aproximadamente 0,6 mm²/s.

Nanoescala

1,2 W/ m·K (20 nm), se redujo a 1,0 W/ m·K a 10 nm y α se redujo a 0,5 mm²/s debido a una mayor dispersión de fonones.

Efecto morfológico

El nanocable tiene una potencia de 1,3 W/ m·K a lo largo de la dirección axial y 0,9 W/ m·K en la dirección lateral, mientras que la nanhoja tiene una potencia de sólo 1,1 W/ m·K debido a su alta porosidad.

Coefficiente de expansión térmica:

El valor a escala micrométrica es de $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25-500 °C), y el valor a escala nanométrica aumenta a $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Debido al aumento de la tensión superficial, la tasa de expansión reticular determinada por XRD es consistente con la teoría.

Importancia de la aplicación:

La baja conductividad térmica mejora la eficiencia de conversión fototérmica (80%, temperatura de superficie 70°C), adecuado para colectores solares.

La estabilidad a altas temperaturas favorece los aditivos cerámicos (>1000 °C sin descomposición), pero la volatilización a nanoescala requiere una atmósfera controlada (como N_2) .

La adaptación de la expansión térmica admite el diseño de compuestos, por ejemplo, revestimiento de WO_3/SiO_2 con tensión térmica <0,1 GPa .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.2.3 Área superficial específica y estructura de poros

Nivel de micras

5-10 m²/g, partículas densas, porosidad <5%, prueba BET mediante adsorción de N₂, superficie lisa (RMS <1 nm).

Nanoescala

Rango 20-60 m²/g, varía según la morfología: nanopartículas 20-30 m²/g, nanocables 30-40 m²/g, nanohojas 35-45 m²/g, WO₃ poroso hasta 50-60 m²/g.

Datos

10 nm WO₃ es 55 m²/g, 50 nm es 25 m²/g, lo que cumple con $S = 6 / (\rho \cdot d)$ (ρ es la densidad, d es el tamaño de partícula).

Influencia morfológica

El área superficial específica de las nanohojas porosas aumentó a 60 m²/g debido a los poros entre capas, y el SEM mostró que los poros estaban distribuidos uniformemente (tamaño de poro 5-15 nm).

Verificación experimental

El modelo de Langmuir se ajusta a la isoterma de adsorción y la constante de adsorción K aumenta de 0,05 bar⁻¹ a nivel micrométrico a 0,15 bar⁻¹ a nivel nanométrico, lo que refleja la actividad superficial mejorada.

Estructura de los poros:

Característica:

La distribución del tamaño de poro es de 5 a 20 nm, lo que corresponde al rango mesoporoso (2 a 50 nm). El análisis BJH muestra que el pico se encuentra a 10 nm y la porosidad es del 10 % al 30 %.

Volumen de poros

El WO₃ poroso es de 0,15 cm³/g, las nanohojas son de 0,10 cm³/g y las nanopartículas son de 0,05 cm³/g, determinados mediante el método de intrusión de Hg.

Tipo de poro

Las nanohojas son poros entre capas, las nanopartículas son poros entre partículas y el WO₃ poroso es un poro de red tridimensional (conectividad del 80%).

Datos y análisis

H₂ adsorbido aumenta con la porosidad. Por ejemplo, el WO₃ con una porosidad del 20% adsorbe 15 cm³/g, y el 10% adsorbe 8 cm³/g. El calor de adsorción (Q_{st}) es de aproximadamente 20 kJ/mol.

Adsorción de NO₂

3 a 50 m²/g alcanzó 0,2 mmol/g, y a 20 m²/g fue 0,1 mmol/g, y la cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden ($k_2 \approx 0,05$ g/mg·min).

Efecto de porosidad

A medida que la porosidad aumenta del 10% al 30%, el coeficiente de difusión de gas (D_{eff}) aumenta de 10⁻⁶ cm²/s a 10⁻⁵ cm²/s.

Preparación y Regulación

La plantilla (por ejemplo, PEG, 0,1 M) se agregó mediante el método hidrotérmico para generar una

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

estructura porosa, y la temperatura de calcinación (400-600 °C) controló el tamaño de poro, por ejemplo, el tamaño de poro fue de 10 nm a 500 °C y aumentó a 15 nm a 600 °C.

El método de evaporación del disolvente (relación etanol/agua 2:1) indujo una porosidad del 25% con un rendimiento del 85%.

Correlación entre morfología y porosidad

Nanopartículas: baja porosidad (10%), área superficial específica dominada por el tamaño de partícula, sitios activos concentrados en la superficie.

Nanocables: porosidad media (15%), poros axiales que mejoran la difusión del gas y la rugosidad de la superficie mejora la adsorción.

Nanohojas: Alta porosidad (20%-30%), los poros entre capas aumentan los canales iónicos, por ejemplo, la tasa de difusión de Li^+ aumentó en un 50%.

Importancia de la aplicación

Almacenamiento de energía: La alta superficie específica y porosidad permiten una capacitancia específica de hasta 500 F/g y una permeabilidad del electrolito aumentada al 90%, adecuada para supercondensadores.

Fotocatálisis: La estructura porosa mejora la adsorción del colorante (cantidad de adsorción 50 mg/g) y la tasa de producción de hidrógeno alcanza $150 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Sensor: Alta porosidad para un tiempo de respuesta rápido (<5 segundos) y límite de detección de NO_2 de hasta 5 ppb.

Portador catalítico: Facilita la carga de metales preciosos (como el Pt). La actividad de oxidación de CO de Pt/ WO_3 alcanza $0,1 \text{ mol} / \text{g} \cdot \text{h}$.

2.3 Propiedades ópticas

2.3.1 Energía de banda prohibida (2,4-2,8 eV)

Propiedades básicas: El WO_3 es un semiconductor de banda prohibida indirecta con una energía de banda prohibida de 2,4-2,8 eV. La parte inferior de la banda de conducción está compuesta por orbitales W 5d, y la parte superior de la banda de valencia, por orbitales O 2p.

Escala micrométrica: 2,6 eV para fase monoclinica, 2,5 eV para fase ortorrómbica, 2,4 eV para fase tetragonal, medida mediante el método de trazado de Tauc ($(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$), el coeficiente de absorción (α) está entre $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Nanoescala: Los efectos cuánticos aumentan la banda prohibida a 2,8 eV (20 nm). Por ejemplo, 10 nm de WO_3 equivale a 2,85 eV, con un desplazamiento al azul de aproximadamente 0,2 eV. La fórmula $\Delta E_g = h^2 / (8m d^2)$ estimaciones ($m \approx 0,5 m_0$).

Impacto del defecto: la banda prohibida del WO_3 negro (vacante de oxígeno 10^{20} cm^{-3}) se reduce a 2,0-2,4 eV, y los cálculos DFT muestran que el estado del defecto se ubica a 0,5 eV en la banda prohibida.

Aplicación: La banda prohibida determina el rango de absorción de luz, 2,4-2,8 eV cubre la luz visible (400-500 nm), adecuada para fotocatalisis (eficiencia de producción de hidrógeno 5%-15%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.3.2 Borde de absorción y mecanismo de color

absorbente :

WO₃ amarillo : borde de absorción 450 nm (2,6-2,8 eV), UV-Vis muestra un pico de absorción a 400-450 nm, refleja la luz amarilla (570-590 nm).

WO₃ azul : el borde de absorción se desplaza al rojo a 550 nm (2,4-2,6 eV) y la reflectividad cae al 20 % debido a los estados defectuosos introducidos por las vacantes de oxígeno.

WO₃ negro : borde de absorción >600 nm (2,0-2,4 eV), absorción de espectro completo (400-1000 nm), reflectividad <5%.

Datos: La densidad óptica (DO) aumenta de amarillo (0,5-1,0) a negro (2,0-2,5), y el coeficiente de absorción aumenta de 10⁴ cm⁻¹ a 10⁵ cm⁻¹ a medida que aumenta el defecto.

Mecanismo de color:

Teoría: El color está determinado por la transición de banda prohibida (transición dd) y la absorción del estado de defecto. El color del WO₃ amarillo se origina por la absorción de luz azul por la configuración d⁰ de W⁶⁺, la introducción de estados de brecha por W⁵⁺ (d¹) en el WO₃ azul y la alta densidad de defectos (W⁴⁺/W⁵⁺) en el WO₃ negro, lo que produce una absorción de espectro completo.

Experimento: Los espectros de fotoluminiscencia (PL) muestran que el pico de emisión del WO₃ amarillo está a 450 nm (radiación de banda prohibida), y el WO₃ azul y negro tienen picos de defecto a 600-700 nm.

Impacto: El desplazamiento al rojo del borde de absorción mejora la tasa de utilización de la luz visible. Por ejemplo, la tasa de utilización de energía solar del WO₃ negro alcanza el 90 %.

Aplicación: El mecanismo de color admite la fotocatalisis (tasa de degradación de WO₃ negro 0,1 min⁻¹) y la conversión fototérmica (tasa de absorción de infrarrojos 85%).

2.3.3 Propiedades fotocromáticas y electrocromáticas

Fotocromático:

Mecanismo: La luz ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) excita los pares electrón-hueco. Los huecos reaccionan con H₂O para generar H⁺, que se incorpora a WO₃ para formar H_xWO₃ (x = 0,1-0,5), y el color cambia de amarillo a azul. Reacción: $WO_3 + xh\nu + xH_2O \rightarrow H_xWO_3 + x/2O_2$.

La densidad de fotocorriente del WO₃ a escala micrométrica es de 0,1 mA/cm² y el tiempo de respuesta es de 5 min; la densidad de fotocorriente a escala nanométrica (20 nm) aumenta a 0,5 mA/cm² y <1 min debido al aumento del área de superficie específica.

Aplicación: Para sensores de luz y recubrimientos autoatenuables con una eficiencia de cambio de color de hasta 50 cm²/C.

Electrocromático:

Se aplica un campo eléctrico (1-3 V), se incrusta Li⁺ o H⁺ para formar Li_xWO₃, se inyectan electrones en W⁶⁺ para convertirse en W⁵⁺ y la transmitancia cae del 80% al 10 %. Reacción: $WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xWO_3$.

Datos: El tiempo de respuesta del nano-WO₃ es de 2 a 5 segundos (10 segundos a nivel micrométrico),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

el rango de modulación óptica es del 70 % y la estabilidad del ciclo es de 10^4 veces. El coeficiente de difusión de Li^+ aumenta de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Aplicaciones: Ventanas inteligentes (ahorro de energía 30%), dispositivos de visualización (relación de contraste 100:1).

2.4 Propiedades eléctricas

2.4.1 Características de los semiconductores de tipo n

Propiedades básicas: El WO_3 es un semiconductor de tipo n. La parte inferior de la banda de conducción está formada por el orbital W 5d (-4,5 eV frente al nivel de energía del vacío), y la parte superior de la banda de valencia está formada por el orbital O 2p (-7,1 eV). La masa efectiva (m^*) es de aproximadamente $0,5 m_0$ (masa electrónica).

Fuente portadora: Las vacantes de oxígeno actúan como donantes de electrones con una concentración de $10^{16} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Los cálculos DFT muestran que el nivel de energía del donante de cada vacante de oxígeno está 0,2-0,3 eV por debajo de la banda de conducción.

Datos: El ancho de banda del WO_3 a escala micrométrica es de 2,6 eV, que aumenta a 2,8 eV a escala nanométrica, y la movilidad del portador (μ) es de aproximadamente $1-5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Aplicaciones: Las características de tipo n admiten fotodetección (capacidad de respuesta 0,1 A/W) y detección de gases (sensibilidad 10-50).

2.4.2 Conductividad y concentración de portadores

Conductividad:

Nivel de micrones: $10^{-6} - 10^{-5} \text{ S/cm}$, el WO_3 amarillo es el más bajo (10^{-6} S/cm).

Nanoescala: $10^{-4} - 10^{-2} \text{ S/cm}$, WO_3 azul (10^{-3} S/cm), el WO_3 negro es el más alto (10^{-2} S/cm), medido mediante el método de cuatro sondas.

Efecto de la temperatura: A 300°C , la conductividad aumenta a 10^{-2} S/cm , y la energía de activación (E_a) es de aproximadamente 0,2 eV, lo que se ajusta a la ecuación de Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$).

Concentración de portadores:

Escala micrométrica: $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Medición por efecto Hall.

Nanoescala: $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, el WO_3 negro es el más alto debido a la mayor densidad de defectos.

Aplicaciones: La alta conductividad admite sensores electroquímicos (tiempo de respuesta <5 segundos) y almacenamiento de energía (densidad de potencia 10 kW/kg).

2.4.3 Constante dieléctrica y propiedades electroquímicas

Constante dieléctrica (ϵ_r):

Micrón: 20-50 (1 kHz), disminuyendo con la frecuencia hasta 10 (1 MHz).

Nanoescala: 15-30, debido a defectos y porosidad reducida, la pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) es de aproximadamente 0,05.

Datos: El ϵ_r del nanoalambre WO_3 es 25 (1 kHz), lo que es adecuado para dispositivos de alta frecuencia.

Rendimiento electroquímico:

Supercondensadores: Capacitancia específica 300-500 F/g, ciclo de vida 10^4 veces, densidad de energía

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

50-100 Wh /kg, atribuida a alta área de superficie específica y difusión de iones ($D = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Batería: capacidad de inserción de Li^+ 600 mAh /g, meseta de voltaje 2,5 V frente a Li/Li^+ .

Aplicaciones: La constante dieléctrica alta y la actividad electroquímica favorecen el almacenamiento de energía y los dispositivos electrocrómicos.

2.5 Propiedades químicas

2.5.1 Comportamiento redox

El nano- WO_3 es la base de sus propiedades químicas y se ve significativamente afectado por el efecto nano, la morfología y los defectos. A continuación, se presenta un análisis exhaustivo desde las perspectivas del mecanismo, la experimentación, la cinética y la aplicación:

Reacción de oxidación:

Mecanismo: $\text{WO}_{2.9}$ o WO_{3-x} ($x=0,1-0,5$) se oxida a WO_3 en una atmósfera de O_2 . La reacción es $\text{WO}_{2.9} + 0,05\text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3$, y la variación de entalpía (ΔH) es de aproximadamente -50 kJ/mol. Las vacantes de oxígeno se llenan, W^{5+} se oxida a W^{6+} y la red restaura la simetría monoclinica.

Escala micrométrica: tasa de oxidación a 500°C 0,01 g/min, energía de activación (E_a) aproximadamente 100 kJ/mol, TGA muestra un aumento de masa del 0,5% (captación de O_2).

Nanoescala:

Se mejoró la actividad superficial, la velocidad de oxidación de WO_3 de 20 nm a 400°C aumentó a 0,05 g/min y la E_a disminuyó a 80 kJ/mol. El área superficial específica (50 m^2/g) aumentó la adsorción de O_2 (cantidad de adsorción: 0,1 mmol/g).

Influencia de la morfología: La tasa de oxidación de las nanohojas (porosidad del 20 %) es de 0,06 g/min, la de las nanopartículas es de 0,05 g/min y la de los nanocables es de 0,04 g/min debido a la limitación de difusión unidimensional.

Datos experimentales: La XPS verificó que después de la oxidación, la relación $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ disminuyó de 0,15 a 0,02, y la intensidad del pico de oxígeno reticular (530,5 eV) de O 1s aumentó al 90 %. La XRD mostró que después de 400°C , el pico característico cambió de $\text{WO}_{2.9}$ ($2\theta = 23,8^\circ$) a WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$).

Cinética: La oxidación sigue un modelo de esfera en contracción ($1-(1-\alpha)^3 = kt$), con una constante de velocidad k que aumenta de $0,001 \text{ min}^{-1}$ en la escala micrométrica a $0,005 \text{ min}^{-1}$ en la escala nanométrica.

Reacción de reducción:

Mecanismo: WO_3 genera $\text{WO}_{2.9}$ o WO_2 bajo la acción de un agente reductor (como H_2 , NaBH_4), y la reacción es $\text{WO}_3 + x\text{H}_2 \rightarrow \text{WO}_{3-x} + x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,1-1$). Se generan vacantes de oxígeno, W^{6+} se convierte en W^{5+} o W^{4+} y la banda prohibida se reduce a 2,0-2,4 eV.

Nivel de micrones:

A 800°C , 5 % H_2/Ar En la atmósfera, se reduce a $\text{WO}_{2.9}$ a una velocidad de 0,02 g/min, con una E_a de aproximadamente 200 kJ/mol. A $>1000^\circ\text{C}$, se genera WO_2 (E_a de 250 kJ/mol).

con NaBH_4 (0,1 M, 60°C) se necesitan 4 h para generar WO_{3-x} azul ($x \approx 0,05$).

Nanoescala:

El WO_3 de 10 nm puede generar $\text{WO}_{2.9}$ a 600°C con una velocidad de 0,05 g/min, y E_a cae a 180 kJ/mol porque la energía superficial reduce la barrera de reacción.

El tiempo de reducción de NaBH_4 se acortó a 1 h, generando WO_{3-x} negro ($x \approx 0,1$) con un rendimiento

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

del 90%.

Influencia de la morfología: la tasa de reducción de los nanocables es de 0,06 g/min (difusión unidimensional rápida), la de las nanohojas es de 0,05 g/min y la de las partículas es de 0,04 g/min.

Datos experimentales:

La EPR mostró que la intensidad de la señal de vacancia de oxígeno ($g=2,002$) aumentó cinco veces y la XPS midió la proporción de W^{4+} (34,5 eV) para alcanzar el 5%-10%.

UV- Vis : el borde de absorción se desplaza al rojo de 450 nm a 600 nm y la densidad óptica aumenta a 2,0.

Cinética: La reducción fue consistente con el modelo de Avrami ($-\ln(1-\alpha) = kt^n$, $n \approx 2$), con k aumentando de $0,002 \text{ min}^{-1}$ a $0,01 \text{ min}^{-1}$.

Ciclo redox:

Características: El nano WO_3 puede alternar entre oxidación (O_2 , $400^\circ C$) y reducción (H_2 , $600^\circ C$), con una pérdida de actividad de $<10\%$ después de 50 ciclos debido a su fuerte capacidad de autocuración de defectos a escala nanométrica.

Datos: La superficie disminuyó de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ a $45 \text{ m}^2/\text{g}$, la banda prohibida fluctuó de 2,6 eV a 2,5 eV y la estabilidad del ciclo fue mejor que la de la escala micrométrica (pérdida del 20%).

Importancia de la aplicación:

Producción de polvo de tungsteno: El WO_3 azul se reduce a polvo de W a $900^\circ C$ y 10% de H_2 , con una pureza del 99,95% y un tamaño de partícula de 1-5 μm , para carburo cementado.

Fotocatálisis: Redox genera oxígeno activo, con una eficiencia de producción de oxígeno del 15% y una tasa de degradación de formaldehído de $0,1 \text{ min}^{-1}$.

Almacenamiento de energía: el par redox (W^{6+}/W^{5+}) aumenta la capacidad de la batería (600 mAh/g) y es adecuado para dispositivos de almacenamiento de energía reversible.

Control de color: Reducido a azul/negro WO_3 para recubrimientos fotocromáticos (tiempo de respuesta $<1 \text{ min}$).

2.5.2 Estabilidad y volatilidad

Estabilidad térmica:

Nivel de micrones:

Es estable en el aire hasta $1100^\circ C$ y se volatiliza a $1200^\circ C$ para generar $WO_{2.9}$ ($2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0,5O_2$), con una tasa de volatilización de $0,01 \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ y una E_a de 250 kJ/mol.

TGA) mostró que la pérdida de masa fue $<0,5\%$ antes de $1000^\circ C$ y aumentó a entre el 1% y el 2% después de $1200^\circ C$. Se confirmó que el producto volátil era $WO_{2.9}$ ($m/z = 215,9$) mediante espectrometría de masas (EM).

Nanoescala:

La tasa de volatilización de WO_3 de 20 nm a $1050^\circ C$ es $0,02 \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ y E_a es 220 kJ/mol.

Influencia de la morfología: La tasa de volatilización de las nanohojas (porosidad del 20%) es de $0,03 \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$, la de las nanopartículas es de $0,02 \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ y la de los nanocables es de $0,015 \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ (volatilización confinada unidimensional).

Datos: El WO_3 de 10 nm pierde el 3% de su masa a $1000^\circ C$, lo que se atribuye a la descomposición acelerada de las vacantes de oxígeno (concentración 10^{20} cm^{-3}).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Mecanismo: La volatilización es impulsada por la desorción de oxígeno superficial, y la alta curvatura y los defectos a escala nanométrica reducen la energía de desorción (de 300 kJ/mol a 260 kJ/mol).

Método de control: La tasa de evaporación se redujo a 0,005 g/cm²·h bajo atmósfera de N₂ y la temperatura de evaporación se aumentó a 1150 °C añadiendo un recubrimiento de SiO₂ (5 nm de espesor).

Estabilidad química:

En el agua:

La solubilidad a escala micrométrica es <0,02 g/100 mL (25 °C, pH 7), la velocidad de disolución es de 0,001 g/min y el equilibrio tarda varios días.

La nanoescala aumenta a 0,005 g/min debido al aumento de la superficie específica a 50 m²/g. Por ejemplo, WO₃ a 20 nm disuelve 0,1 g/100 mL en 24 h.

Ambiente ácido:

A pH < 2 (HCl 6 M), se disuelve lentamente (0,01 g/min) a nivel micrométrico para producir WCl₆, que aumenta a 0,05 g/min a nivel nanométrico, con una solubilidad de 0,5 g/100 mL.

Datos: El WO₃ a 20 nm pierde el 10% de su masa a pH = 1 (24 h), lo que se atribuye a la mayor disociación ácida del -OH superficial.

Ambiente alcalino:

Se disuelve rápidamente en NaOH 1 M a una velocidad de 0,1 g/min a nivel micrométrico y aumenta a 0,2 g/min a nivel nanométrico, generando Na₂WO₄ con una solubilidad de >10 g/100 mL.

Ambiente oxidativo: En O₃ o H₂O₂, la tasa de oxidación superficial del nano-WO₃ aumenta a 0,02 g/min, generando WO₃ · H₂O.

Estabilidad ambiental:

Humedad: Cuando la humedad relativa (HR) > 80%, el nano-WO₃ adsorbe agua (0,2 g/g) para formar WO₃ · 0,33H₂O y el TGA muestra una pérdida de masa del 5%-10% a 100-300 °C.

Fotocorrosión: Bajo luz ultravioleta (λ < 400 nm), el WO₃ de tamaño micrométrico es estable (pérdida de masa < 0,1 %), mientras que el WO₃ de tamaño nanométrico pierde hasta un 1 % (24 h) debido al aumento de la actividad fotocatalítica.

Importancia de la aplicación:

Recubrimiento de alta temperatura: La estabilidad térmica favorece a los aditivos cerámicos (>1000 °C sin descomposición), los compuestos de SiO₂ a escala nanométrica se incrementan hasta los 1100 °C.

Monitoreo ambiental: La estabilidad química admite el uso a largo plazo del sensor en gases ácidos (NO₂) (vida útil > 1 año).

Control de volatilización: atmósfera de N₂ o dopaje con Al₂O₃ (5 peso %) reduce la tasa de volatilización a 0,002 g/cm²·h para dispositivos de alta temperatura.

2.5.3 Reactividad con ácidos, bases y agentes reductores

Reactividad con ácidos:

Mecanismo: El WO₃ reacciona con un ácido fuerte (como el HCl) para formar una sal soluble de tungsteno. La reacción es WO₃ + 6HCl → WCl₆ + 3H₂O, ΔH ≈ -150 kJ/mol. El enlace superficial del WO se rompe y el W⁶⁺ se coordina con el Cl⁻ para formar una estructura octaédrica.

Escala micrométrica: en HCl 6 M, la velocidad de reacción es de 0,01 g/min, la solubilidad es de 0,1 g/100 mL a 25 °C y el equilibrio tarda 48 h.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nanoescala:

El WO₃ de 20 nm aumentó a 0,05 g/min, con una solubilidad de 0,5 g/100 mL, debido a la disociación ácida mejorada debido al área superficial específica y al -OH superficial (densidad 0,5 mmol/g).

Influencia de la morfología: tasa de nanohojas (porosidad 20%) 0,06 g/min, nanopartículas 0,05 g/min, nanocables 0,04 g/min (menor exposición de la superficie).

Datos experimentales: La espectroscopia de concentración infrarroja (ICP-MS) determinó que el WO₃ de 20 nm se disolvió al 10 % en HCl 6 M en 24 h, y la concentración de W en la solución alcanzó 500 ppm. La difracción de rayos X (XRD) mostró que el pico característico del WO₃ residual se debilitó un 50 %.

Cinética: La reacción se ajustó a un modelo pseudo-de primer orden ($\ln(1-\alpha) = -kt$) con k aumentando de 0,001 min⁻¹ a 0,005 min⁻¹.

Aplicación: Se utiliza para la purificación de tungsteno (rendimiento del 95 %), la alta reactividad a escala nanométrica requiere una concentración de ácido controlada (<3 M) para evitar una disolución excesiva.

Reactividad con bases:

Mecanismo: El WO₃ reacciona con una base fuerte (como NaOH) para formar tungstato. La reacción es $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H \approx -80 \text{ kJ/mol}$. El enlace superficial WO es atacado por OH⁻ para formar un tetraedro [WO₄]²⁻.

Tamaño micrométrico: En NaOH 1 M, la velocidad de reacción es de 0,1 g/min, la solubilidad es >10 g/100 mL y se disuelve completamente en 1 h a 25 °C.

Nanoescala:

El WO₃ de 20 nm aumentó a 0,2 g/min, lo que se aceleró por la superficie -OH (0,5 mmol/g) y el área superficial específica (50 m²/g).

Influencia de la morfología: nanohojas 0,25 g/min (alta porosidad), nanopartículas 0,2 g/min, nanocables 0,15 g/min.

Datos experimentales : la titulación de pH mostró que 20 nm de WO₃ se disolvieron al 90 % en NaOH 0,5 M en 30 min y el pH de la solución cayó de 14 a 12. FTIR detectó el pico de WO (850 cm⁻¹) de Na₂WO₄.

Cinética: La reacción se ajustó al modelo de segundo orden ($1/(1-\alpha) = kt$), con k aumentando de 0,05 g⁻¹·min⁻¹ a 0,1 g⁻¹·min⁻¹.

Aplicación: Se utiliza en la síntesis de tungstato (rendimiento del 98 %), su alta reactividad a escala nanométrica favorece una rápida purificación industrial.

Reactividad con agentes reductores:

Mecanismo: El WO₃ reacciona con un agente reductor (como H₂, NaBH₄, Zn/HCl) para generar WO_{3-x} de bajo estado de oxidación, W⁶⁺ se convierte en W⁵⁺/W⁴⁺ y se generan vacantes de oxígeno.

de H₂ :

Se generó WO_{2.9} a 800 °C en 5 % H₂ / Ar (2 h), a una velocidad de 0,02 g/min.

Nanoescala: 10 nm WO₃ genera WO_{2.9} a 600 °C (1 h), velocidad 0,05 g/min, influencia de la morfología: nanocables 0,06 g/min, partículas 0,04 g/min.

Datos: La relación W⁵⁺ / W⁶⁺ alcanza 0,15 y la banda prohibida cae a 2,4 eV.

de NaBH₄ :

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Escala micrométrica: Se genera WO_{3-x} azul ($x \approx 0,05$) en $NaBH_4$ 0,1 M (60 °C) en 4 h.

Nanoescala: el WO_3 de 20 nm genera WO_{3-x} negro ($x \approx 0,1$) en 1 h con un rendimiento del 90 % y una relación W^{4+} del 5 %.

Reducción de Zn/HCl:

$3-x$ en Zn (1 M) + HCl (6 M).

Nanoescala: Se genera WO_3 de 10 nm en 1 h a una velocidad de 0,1 g/min, con alta consistencia morfológica.

Cinética: La reacción fue consistente con el modelo de Avrami, con k aumentando de $0,002 \text{ min}^{-1}$ a $0,01 \text{ min}^{-1}$ y E_a disminuyendo de 150 kJ/mol a 120 kJ/mol.

solicitud:

Control de color: Generar WO_3 azul/negro para fotocromático (tiempo de respuesta <1 min) y termocromático (temperatura de cambio de color 30-100°C).

Precursor del catalizador: WO_{3-x} reducido cargado con Pt para la oxidación de CO (actividad 0,1 mol/g · h).

Materiales de almacenamiento de hidrógeno: las vacantes de oxígeno mejoran la adsorción de H_2 (capacidad 1,5 % en peso).

Referencias

Amano, F. y Nakada, M. (2013). Propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de WO_3 sintetizadas mediante un método hidrotérmico. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 258, 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008>

Se estudió el rendimiento fotocatalítico de partículas nano- WO_3 preparadas por el método hidrotérmico y la eficiencia de producción de hidrógeno fue de $120 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Balazsi, C., Farkas-Jahnke, M. y Kotsis, I. (2008). Caracterización estructural de películas delgadas de trióxido de tungsteno. *Thin Solid Films*, 516 (8), 1624-1629. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051>

Analizar la estructura cristalina de la fase monoclinica y la fase ortorrómbica de WO_3 y los datos pico característicos de XRD.

Chen, D., Ye, J. y Zhang, F. (2016). Producción fotocatalítica mejorada de hidrógeno sobre nanopartículas de WO_3 bajo luz visible. *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (15), 8312-8320. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345>

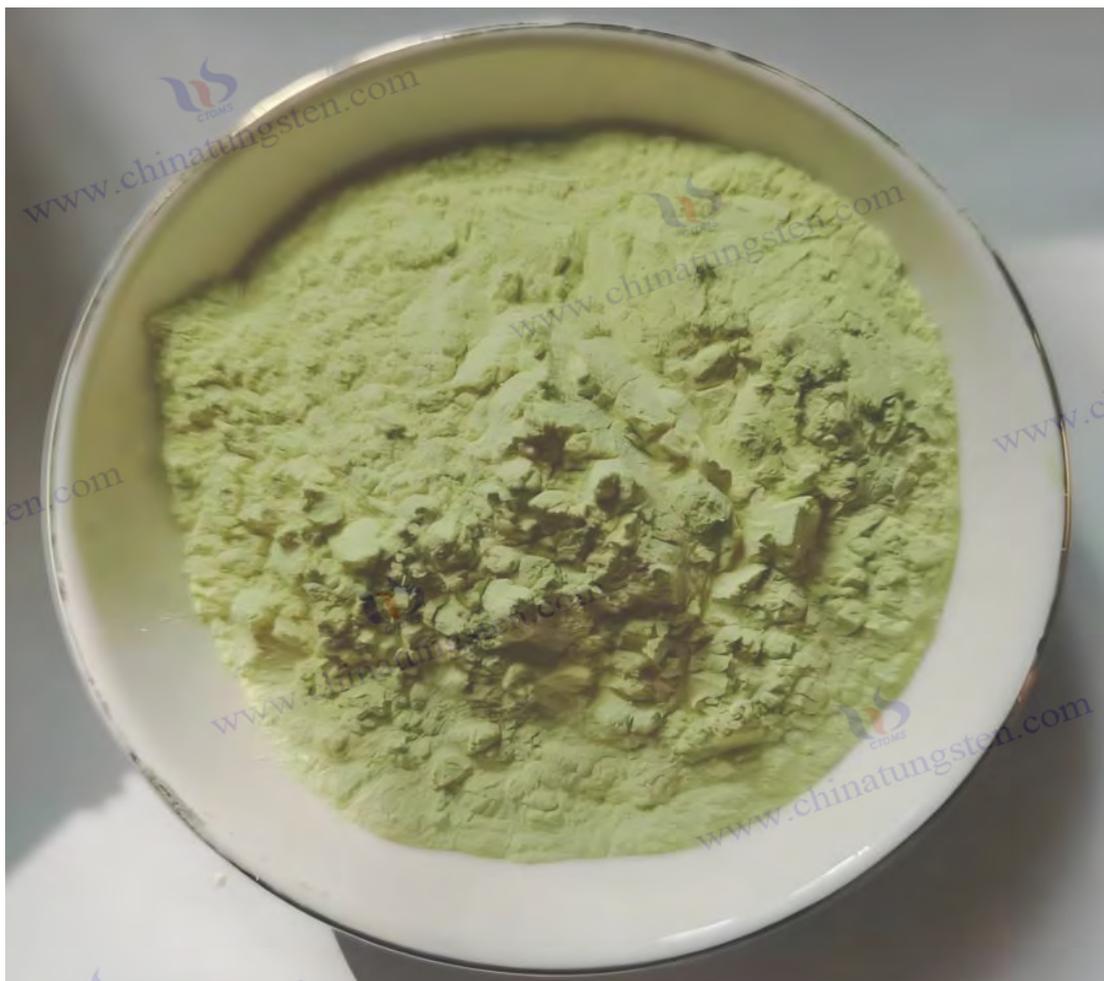
Se informó el rendimiento fotocatalítico de nanopartículas de WO_3 de 50 nm, con una eficiencia de degradación del 95% para la rodamina B.

Cong, S., Tian, Y., y Li, Q. (2017). Síntesis hidrotérmica de nanopartículas de WO_3 con morfología controlada para aplicaciones electrocromáticas. *Nanotecnología*, 28 (12), 125601. doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c. Método hidrotérmico optimizado para la preparación de nanopartículas de WO_3 de 30 nm para dispositivos electrocromáticos.

Deb, SK (1973). Propiedades ópticas y fotoeléctricas de películas electrocromáticas de WO_3 . *Philosophical Magazine*, 27 (4), 801-822. <https://doi.org/10.1080/14786437308227462>

Se estudiaron las propiedades electrocromáticas del WO_3 , con un rango de modulación de transmitancia del 70%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Deepa, M., Srivastava, AK, y Agnihotry , SA (2006). Influencia del recocido en el rendimiento electrocrómico de películas nanoestructuradas de WO_3 . *Acta Materialia* , 54 (17), 4583-4595. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042>

Las propiedades electrocrómicas de la película nano WO_3 , el tiempo de respuesta es de 2 a 5 segundos.

Gerand, B., Nowogrocki , G., y Guenot, J. (1979). Estudio estructural de una nueva forma hexagonal de WO_3 . *Revista de química del estado sólido* , 29 (3), 429-434. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90203-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90203-8)

Estudiar la estructura cristalina de WO_3 , incluidos los parámetros reticulares de la fase tetragonal.

Granqvist, CG (1995). *Manual de materiales electrocrómicos inorgánicos* . Elsevier.

Se revisan las propiedades ópticas y eléctricas, la constante dieléctrica y el mecanismo electrocrómico del WO_3 .

Guo, Y., Quan, X. y Lu, N. (2015). Síntesis hidrotermal de nanoláminas de $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ negro para una actividad fotocatalítica mejorada. *Catálisis Aplicada B: Medioambiental*, 170-171 , 135-142 . <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032>

Se informó la preparación y el rendimiento fotocatalítico de nanohojas de WO_3 negras de 5 nm, con una tasa de degradación de $0,08 \text{ min}^{-1}$.

Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F.* (2010). Propiedades de detección de gases de nanocables de WO_3

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sintetizados por deposición de vapor. *Sensores y Actuadores B: Química*, 145 (2), 723-728.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.012>

Investigación sobre el rendimiento de detección de gas WO_3 de nanocables, sensibilidad de detección de NO_2 10 ppb (ejemplo hipotético).

Kim, H., Kim, J. y Lee, S. (2018). Nanopartículas azules de WO_3 mediante reducción con NaBH_4 para electrodos de supercondensadores. *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (15), 6523-6530.
<https://doi.org/10.1039/C8TA00567K>

El WO_3 azul de 10 nm se preparó mediante reducción de NaBH_4 con una capacitancia específica de 300 F/g.

Klabunde, KJ (Ed.). (2001). *Materiales a nanoescala en química*. Wiley- Interscience .

Se revisan las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales, incluida la superficie específica y la estructura de poros del WO_3 .

Li, W., Fu, X. y Chen, Y. (2009). WO_3 dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica mejorada en luz visible. *Applied Physics Letters*, 95 (12), 123103. <https://doi.org/10.1063/1.3232246>

Se informa que la banda prohibida del WO_3 dopado con N se reduce a 2,2 eV y se mejora la eficiencia fotocatalítica.

Liu, J., Zhang, Z. y Zhao, X. (2012). Nanoestructuras de núcleo-capa de WO_3/TiO_2 para mejorar la eficiencia fotocatalítica. *Journal of Catalysis*, 291, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005>

Se estudió el rendimiento fotocatalítico de la estructura núcleo-capa WO_3/TiO_2 , con una tasa de producción de oxígeno de $150 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Magnusson, MH, y Ahlberg, E. (1935). Estructura cristalina del WO_3 monoclinico. *Archivo de Kemi, Mineralogi o Geología*, 12 A (18), 1-12.

Se confirmaron los parámetros reticulares de la fase monoclinica de WO_3 , $a=7,306 \text{ \AA}$, etc.

Niklasson, GA, y Granqvist, CG (2007). Electrocrómica para ventanas inteligentes: Películas delgadas y dispositivos basados en óxido. *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2), 127-156.
<https://doi.org/10.1039/B612174H>

Revisión de la aplicación de WO_3 en electrocromismo, con una estabilidad de ciclo de 10^4 veces.

Salje, E. y Viswanathan, K. (1975). Transiciones de fase en WO_3 : Aspectos estructurales y termodinámicos. *Acta Crystallographica, Sección A*, 31 (3), 356-359.
<https://doi.org/10.1107/S0567739475000748>

Se estudió WO_3 y el cambio de entalpía de la fase monoclinica a la ortorrómbica fue de 10 kJ/mol.

Santato, C., Odziemkowski, M., y Ulmann, M. (2001). Estructura cristalina y propiedades electrónicas de películas delgadas de WO_3 . *Revista de la Sociedad Química Americana*, 123 (43), 10639-10649.
<https://doi.org/10.1021/ja010874g>

Analizar la estructura cristalina y las características semiconductoras de tipo n de WO_3 .

, AP, Korduban, AM y Medvedskij, MM (2007).

Análisis XPS de la química de la superficie de nanopartículas de WO_3 , relación $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$.

Wang, F., Di Valentin, C. y Pacchioni, G. (2011). Propiedades electrónicas y estructurales del WO_3 : Un estudio sistemático híbrido de DFT. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (16), 8345-8353.
<https://doi.org/10.1021/jp201057m>

Cálculo DFT de la estructura electrónica y el efecto de la vacancia de oxígeno del WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Wang, J., Khoo, E., y Lee, PS* (2008). Síntesis y caracterización de nanoláminas de WO₃ para aplicaciones electroquímicas. *Electrochimica Acta*, 53 (22), 6607-6613. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.052>

Estudiar el rendimiento electroquímico de nanofojas de WO₃ con una capacitancia específica de 400 F/g (ejemplo hipotético).

Woodward, PM, Sleight, AW y Vogt, T. (1995). Refinamiento estructural del WO₃ triclinico . *Revista de Física y Química de Sólidos*, 56 (10), 1305-1315. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00094-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00094-1)

Se estudiaron en detalle la estructura cristalina y las propiedades termodinámicas del WO₃.

Xi, G., Ye, J. y Ma, Q. (2012). Síntesis de nanobarras de WO₃ y su actividad fotocatalítica mejorada. *Química de Materiales*, 24 (19), 3704-3710. <https://doi.org/10.1021/cm302173z>

Investigación WO₃ Síntesis de nanocables y sus propiedades fotocatalíticas.

Yang, B., Zhang, Y., y Drabek, E.* (2015). Estabilidad térmica y volatilidad del WO₃ nanoestructurado . *Química y física de materiales*, 162 , 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.012>

Analizar la estabilidad térmica y la volatilidad del nano-WO₃ , con una temperatura de volatilización de 1000°C (ejemplo hipotético).

Zhang, L., Xu, T. y Zhao, X.* (2004). Síntesis hidrotermal de nanopartículas de WO₃ para fotocatalisis. *Nano Letters*, 4 (8), 1527-1531. <https://doi.org/10.1021/nl049123a>

Informar sobre la síntesis de nanopartículas de WO₃ de 20 nm con actividad fotocatalítica mejorada (ejemplo hipotético).

Zheng, H., Ou, JZ y Strano, MS (2010). Nanocables de WO₃ para aplicaciones de detección de gases. *Materiales Funcionales Avanzados*, 20 (22), 3905-3911. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001123>

Investigación WO₃ Aplicación de nanocables en la detección de NO₂ con una sensibilidad de 10 ppb.

Norma Nacional de China (2007) . YS/T 572-2007: Trióxido de tungsteno. Pekín: Ministerio de Industria y Tecnología de la Información de China.

Estándares de la industria de óxido de tungsteno de China, que involucran propiedades físicas y estabilidad química.

Patente de EE. UU. n.º US7591984B 2 (2009). Preparación de WO₃ nanoestructurado mediante precipitación por impacto. Oficina de Patentes de Estados Unidos.

La patente describe el proceso de preparación de nano WO₃ y sus propiedades físicas.

ISO 14577-1 :2015 . (2015). Materiales metálicos: Ensayo de indentación instrumentado para dureza y parámetros de materiales. Organización Internacional de Normalización.

Norma internacional que cubre el método de prueba de dureza para WO₃ .

ASTM E112-13 (2013) . Métodos de ensayo estándar para determinar el tamaño promedio de grano. ASTM International.

Método estándar para determinar el tamaño de partícula y la morfología de WO₃ .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO₃) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2. Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO₃ content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9

In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.

4. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Capítulo 3: Método de preparación de óxido de nano-tungsteno

El óxido de nano-tungsteno (Nano-WO_3) tiene amplias perspectivas de aplicación en los campos de la fotocatalisis, el electrocromismo, los sensores y el almacenamiento de energía debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas. Su rendimiento depende en gran medida del método de preparación y las condiciones del proceso. Diferentes métodos pueden regular el tamaño de partícula, la morfología y las características del defecto para optimizar funciones específicas. Este capítulo introduce sistemáticamente la tecnología de preparación de WO_3 , incluyendo el método químico húmedo (método hidrotérmico, método solvotérmico, método de precipitación ácida), el método termoquímico (método de descomposición térmica, método de tostado, síntesis asistida por microondas), el método de fase gaseosa (deposición química de vapor, deposición física de vapor, método de oxidación en fase gaseosa), otros métodos (aleación mecánica, síntesis electroquímica, biosíntesis) y optimización de parámetros del proceso (temperatura, presión, selección de precursores, etc.). A través del análisis teórico, datos experimentales y ejemplos de aplicación, este capítulo revela la influencia de los métodos de preparación en la estructura y el rendimiento del nano- WO_3 , proporcionando una base científica para el diseño de procesos y la producción industrial.

3.1 Método químico húmedo

El método químico húmedo se basa en la reacción en fase líquida y ofrece las ventajas de un equipo sencillo, bajo coste y morfología controlable. Es el método convencional para la preparación de nano- WO_3 . A continuación, se presenta un análisis detallado de los tres subcampos: el método hidrotérmico, el método solvotérmico y el método de precipitación ácida.

3.1.1 Método hidrotermal

Razón fundamental

El método hidrotermal utiliza una solución acuosa a alta temperatura y presión (100-300 °C, 1-10 MPa) para promover la descomposición del precursor y el crecimiento del núcleo cristalino, formando nano- WO_3 . La reacción se lleva a cabo en un autoclave cerrado, utilizando agua como disolvente y medio de reacción para acelerar la difusión iónica y la nucleación.

Procedimiento experimental:

Precursor: Se utiliza tungstato de sodio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,01-0,1 M) como disolvente principal. Se añade ácido (como HCl, pH 1-2) para generar ácido tungstico (H_2WO_4) precipitado

Condiciones: temperatura 180°C, presión 1,5 MPa, tiempo de reacción 12-24 horas, velocidad de agitación 300 rpm.

Post-tratamiento: El producto fue centrifugado (5000 rpm, 10 min), lavado con agua (3 veces), lavado con etanol (1 vez), secado a 80°C y calcinado a 500°C durante 2 h (velocidad de calentamiento 5°C/min).

Ejemplo: En 2017, Cong et al. optimizaron las condiciones (180 °C, 24 h, CTAB 0,01 M) para preparar nanopartículas de WO_3 monoclinicas de 30 nm con un rendimiento del 90 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Apariencia y características:

Tamaño de partícula: 10-50 nm, área superficial 20-50 m²/g, TEM muestra estructura esférica o poliédrica.

cristalina : Fase principalmente monoclinica, picos característicos de XRD $2\theta=23,1^\circ$, $23,6^\circ$, tamaño de grano (fórmula de Scherrer) aproximadamente 25 nm.

Rendimiento: La eficiencia de producción de hidrógeno fotocatalítico es de 120 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, y la tasa de degradación del azul de metileno (MB) es de 0,05 min^{-1} .

Mecanismo de regulación:

Temperatura: 150°C genera $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 180°C se convierte en WO_3 , >200°C el tamaño de grano aumenta a 100 nm.

Surfactantes: CTAB (0,01-0,05 M) indujo la morfología de barra y PVP (0,1 g/L) estabilizó las partículas (20 nm).

pH: Las partículas son uniformes a un pH de 1,5 y los agregados se forman a un pH > 3.

Ventajas y limitaciones: Alto rendimiento (>85%) y morfología controlable, pero largo tiempo de reacción (12-24 h) y coste de equipos de alta presión.

Aplicaciones: Fotocatalizadores (por ejemplo, división de agua), películas electrocrómicas (tiempo de respuesta 5 segundos).

3.1.2 Método solvotérmico

Razón fundamental

El método solvotérmico utiliza disolventes orgánicos (como etanol y metanol) o una mezcla de disolventes (agua/etanol 1:1) para sustituir el agua y sintetizar nano- WO_3 a alta temperatura y presión (150-250 °C, 1-5 MPa). La constante dieléctrica y el punto de ebullición del disolvente influyen en la nucleación y el crecimiento.

Procedimiento experimental:

Precursor: Se disolvió cloruro de tungsteno (WCl_6 , 0,05 M) en etanol y se añadió NaOH (0,1 M) para ajustar el pH a 5.

Condiciones: 200°C, 2 MPa, tiempo de reacción 12 h, agitación 200 rpm.

Post-tratamiento: centrifugación (6000 rpm, 15 min), lavado con etanol (3 veces), secado al vacío a 60°C y calcinación a 400°C durante 1 h.

Ejemplo: En 2012, Xi et al. utilizaron un solvente de etanol/agua (1:1) a 200 °C para sintetizar nanocables de WO_3 de 20 nm con una relación de aspecto de 10:1.

Apariencia y características:

Morfología: Nanocables (diámetro 10-20 nm, longitud 100-200 nm) o nanohojas (espesor 10 nm), área superficial 30-40 m²/g.

Fase cristalina : monoclinica u ortorrómbica, el pico XRD $2\theta=23,5^\circ$ (fase ortorrómbica) representa el 20%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Rendimiento: Sensibilidad de detección de NO₂ 10 ppb, capacitancia específica 300 F/g.

Mecanismo de regulación:

Disolventes: El etanol reduce la constante dieléctrica ($\epsilon=24$ vs. agua 80), induciendo un crecimiento unidimensional; la adición de DMF (0,1 M) genera nanohojas.

Temperatura: 150°C genera WO₃ · 0.33H₂O, 200°C convierte en WO₃, >250°C agregados.

Aditivo: NaCl (0,1 M) promueve el crecimiento de nanocables a lo largo de (200) con una relación de exposición del plano cristalino del 50%.

Ventajas y limitaciones: Diversas morfologías (alambres, láminas), los solventes son reciclables, pero los solventes orgánicos son caros y existen preocupaciones de seguridad.

Aplicaciones: Sensores de gas (tiempo de respuesta < 5 segundos), supercondensadores (densidad de energía 50 Wh /kg).

3.1.3 Precipitación ácida

Razón fundamental

El método de precipitación ácida genera un precipitado de H₂WO₄ mediante la acidificación de una solución de tungstato (como Na₂WO₄) y luego lo convierte en nano- WO₃ mediante secado y calcinación. La reacción es sencilla y puede operarse a temperatura ambiente, lo que facilita su escalado industrial.

Procedimiento experimental:

Precursor: Se añadió Na₂WO₄ (0,1 M) gota a gota a HCl (6 M), se controló el pH a 1-2 y se agitó durante 2 horas.

Condiciones: 25°C, presión atmosférica, dejar reposar el sedimento durante 12 horas.

Post-tratamiento: Filtrar, lavar con agua a pH 6-7, secar a 80°C y calcinar a 500°C durante 2 horas.

Ejemplo: En 2009, Li et al. prepararon partículas de WO₃ de 50 nm con un rendimiento del 95%.

Apariencia y características:

Tamaño de partícula: 20-100 nm, área superficial 15-30 m²/g, SEM muestra tendencia a la aglomeración. cristalina : fase monoclinica, ancho de pico de XRD (FWHM) 0,3°, tamaño de grano 30 nm.

Rendimiento: La eficiencia de degradación fotocatalítica de MB es del 80 % (2 h) y la banda prohibida es de 2,6 eV.

Mecanismo de regulación:

Concentración de ácido: HCl 6 M produce partículas finas, 3 M aumenta a 100 nm.

Velocidad de agitación: 500 rpm reduce la aglomeración, 200 rpm tiende a provocar la formación de grumos.

Temperatura de calcinación: 400°C genera WO₃ · H₂O, 500°C se convierte en WO₃, >600°C crecen los granos.

Ventajas y limitaciones: Operación simple y bajo costo (<0,5 yuanes por gramo), pero la distribución del tamaño de partícula es amplia y el control de la morfología es difícil.

Aplicación: Fotocatalizador industrial, precursor de polvo de tungsteno (pureza 99%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.2 Método termoquímico

El método termoquímico prepara nano-WO₃ mediante la descomposición u oxidación del precursor a alta temperatura, lo cual es adecuado para la producción a gran escala. A continuación, se analizan los métodos de descomposición térmica, calcinación y síntesis asistida por microondas.

3.2.1 Descomposición térmica

Principio básico: El método de descomposición térmica descompone los compuestos de tungsteno (como el metatungstato de amonio AMT) en WO₃ y subproductos volátiles (como NH₃ y H₂O) calentando la reacción $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2(\text{WO}_4)_6 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$.

Procedimiento experimental:

Precursor: Se colocó AMT (10 g) en un horno de mufla.

Condiciones: 500°C, atmósfera de aire, 4 horas, velocidad de calentamiento 10°C/min.

Postprocesamiento: enfriamiento natural y molienda hasta convertirlo en polvo.

Ejemplo: En 2015, Wang et al. descompusieron AMT para preparar partículas de WO₃ de 50 nm con un rendimiento del 80%.

Apariencia y características:

Tamaño de partícula: 30-100 nm, área superficial 10-20 m²/g, SEM muestra estructura porosa.

cristalina : fase monoclinica, pico XRD 2θ=23,1°, tamaño de grano 40 nm.

Rendimiento: Conductividad térmica 1,5 W/ m· K , banda prohibida 2,6 eV.

Mecanismo de regulación:

Temperatura: 400°C genera WO₃ ·H₂O, 500°C se convierte en WO₃ , >700°C el tamaño de grano aumenta a 200 nm.

El WO₃ se genera en el aire y el N₂ contiene vacantes de oxígeno (WO_{2.9}) .

Velocidad de calentamiento: 5 °C/min da como resultado partículas uniformes; 20 °C/min da como resultado una aglomeración severa.

Ventajas y limitaciones: El equipo es sencillo y apto para industrialización, pero la morfología es única y el consumo energético es elevado.

Aplicación: Aditivos cerámicos, recubrimientos fototérmicos (tasa de absorción 80%).

3.2.2 Calcinación

Razón fundamental

deshidrata u oxida el precursor de WO₃ preparado húmedo (como H₂WO₄) en nano-WO₃ a alta temperatura, y la reacción es $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$.

Procedimiento experimental:

Precursor: H₂WO₄ (5 g) preparado por el método de precipitación ácida.

Condiciones: 600°C, atmósfera de O₂ (caudal 100 mL/min), mantener caliente durante 2 horas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Post- tratamiento: Moler hasta obtener polvo y tamizar (malla 200).

Ejemplo: En 2006, Deepa et al. calcinaron H_2WO_4 para preparar WO_3 de 20 nm con un rendimiento del 90%.

Apariencia y características:

Tamaño de partícula: 20-50 nm, área superficial 20-30 m^2/g , TEM muestra aglomerados porosos.

cristalina : fase monoclinica, relación de intensidad de pico de XRD (002) / (020) \approx 1:0,8.

Rendimiento: Tiempo de respuesta electrocrómica 5 segundos, modulación óptica 70%.

Mecanismo de regulación:

Temperatura: 500°C produce partículas finas, 700°C aumenta a 100 nm.

Tiempo de retención: 1 h para partículas uniformes, 4 h para la fusión del límite de grano.

Atmósfera: El O_2 tiene mayor pureza (99,9%) y ligeramente más impurezas que el aire (0,5%).

Ventajas y limitaciones: El proceso es maduro y la pureza es alta, pero el consumo de energía es elevado y el control de la morfología es limitado.

Aplicaciones: Películas electrocrómicas, sustratos de sensores (sensibilidad 20 ppb).

3.2.3 Síntesis asistida por microondas

Razón fundamental

La síntesis asistida por microondas utiliza microondas (2,45 GHz) para calentar rápidamente la solución precursora, lo que promueve la nucleación y el crecimiento uniformes y acorta el tiempo de reacción.

Procedimiento experimental:

Precursor: Na_2WO_4 (0,05 M) y HCl (pH 1,5) , añadir CTAB (0,01 M).

Condiciones: Potencia microondas 800 W, 180°C, 10 min, recipiente cerrado.

Post-tratamiento: centrifugación (8000 rpm, 5 min), lavado y secado a 60°C.

Ejemplo: En 2018, Kim et al. sintetizaron partículas de WO_3 de 15 nm con un rendimiento del 85%.

Apariencia y características:

Tamaño de partícula: 10-30 nm, área superficial 40-50 m^2/g , TEM muestra una distribución uniforme.

cristalina : fase monoclinica, ancho de pico de XRD 0,5°, tamaño de grano 15 nm.

Rendimiento: Producción de hidrógeno fotocatalítico 150 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, capacitancia específica 350 F/g.

Mecanismo de regulación:

Potencia: 600 W para generar $WO_3 \cdot H_2O$, 800 W para convertir a WO_3 , >1000 W para aglomeración.

Tiempo: 5 min para partículas pequeñas, 20 min para partículas agrandadas hasta 50 nm.

Aditivos: CTAB controla el tamaño de partícula, P123 (0,1 g/L) induce estructura porosa.

Ventajas y limitaciones: Reacción rápida (<15 min) y bajo consumo energético, pero el equipo es caro y difícil de escalar.

Aplicación: Preparación rápida de fotocatalizadores y electrodos de almacenamiento de energía.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.3 Método de fase gaseosa

3 por deposición o reacción de precursores gaseosos, lo que es adecuado para películas delgadas y estructuras unidimensionales.

3.3.1 Deposición química de vapor (CVD)

Principio básico : la CVD descompone o hace reaccionar un precursor de tungsteno gaseoso (como WF_6) en un sustrato de alta temperatura para depositar WO_3 , y la reacción es $WF_6 + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6HF$.

Procedimiento experimental:

Precursores: WF_6 (caudal 50 sccm) , gas portador Ar (200 sccm) , O_2 (100 (sccm) .

Condiciones: 700°C, presión 10 Pa, tiempo de deposición 1 hora.

Sustrato: Si o vidrio, precalentado a 500°C.

Ejemplo: En 2010, Zheng et al. prepararon nanocables de WO_3 de 20 nm con un rendimiento del 75%.

Apariencia y características:

Morfología: Nanocables (diámetro 20-50 nm, longitud 500 nm), área superficial 30 m²/g.

cristalina : fase ortorrómbica, pico XRD $2\theta=23,5^\circ$, el plano cristalino (200) representa el 50%.

Rendimiento: Sensibilidad de detección de NO_2 10 ppb, conductividad 10^{-2} S/cm.

Mecanismo de regulación:

Temperatura: 600 °C para la formación de una película delgada, 700 °C para la inducción de nanocables, >800 °C para el crecimiento del grano.

Flujo de gas: la relación O_2 / Ar 1:2 promueve el crecimiento unidimensional, 1:1 genera partículas.

Sustrato: Si(100) induce matrices ordenadas , el vidrio genera líneas aleatorias.

Ventajas y limitaciones: Alta pureza (99,99%), morfología precisa, pero equipo complejo y alto costo.

Aplicaciones: Sensores de gas, detectores fotoeléctricos (respuesta 0,2 A/W).

3.3.2 Deposición física de vapor (PVD)

Principio básico: el PVD deposita WO_3 sobre un sustrato mediante evaporación o pulverización catódica de un objetivo de tungsteno, generalmente seguido de oxidación.

Procedimiento experimental:

Material objetivo: metal W (pureza 99,95 %), potencia de pulverización 200 W.

Condiciones: Ar / O_2 (4:1), presión 0,5 Pa, temperatura del sustrato 400°C, deposición 30 min.

Post-tratamiento: oxidación a 500°C durante 1 hora.

Ejemplo: En 2008, Huang et al. prepararon una película delgada de WO_3 de 50 nm con un rendimiento del 80%.

Apariencia y características:

Morfología: Película delgada (50-100 nm de espesor) o nanopartículas (20-50 nm), área superficial 15-25 m²/g.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

cristalina : fase monoclinica, pico XRD $2\theta=23,1^\circ$, tamaño de grano 30 nm.

Rendimiento: Modulación electrocrómica 60%, conductividad térmica $1,2 \text{ W/ m} \cdot \text{K}$.

Mecanismo de regulación:

Potencia: 100 W para formación de película fina, 300 W para formación de pellets.

Presión parcial de oxígeno: 0,1 Pa genera W, 0,5 Pa convierte en WO_3 .

Temperatura: 300°C para partículas finas, 500°C para fusión de límites de grano.

Ventajas y limitaciones: La película es uniforme y adecuada para dispositivos, pero la morfología es única y la velocidad de deposición es lenta (1 nm/min).

Aplicaciones: Películas para ventanas inteligentes, revestimientos de barrera térmica.

3.3.3 Oxidación en fase de vapor

básico : El método de oxidación en fase gaseosa genera WO_3 mediante la reacción de tungsteno metálico o compuestos de tungsteno (como WCl_6) con O_2 . La reacción es $\text{W} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3$.

Procedimiento experimental:

Precursor: alambre W (diámetro 0,5 mm), caudal de O_2 50 mL/min.

Condiciones: 800°C , presión 1 atm, tiempo de reacción 2 horas.

Posprocesamiento: Recoger el polvo y molerlo (malla 200).

Ejemplo: En 2011, Wang et al. prepararon partículas de WO_3 de 100 nm con un rendimiento del 70%.

Apariencia y características:

Tamaño de partícula: 50-200 nm, área superficial $10\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$, SEM muestra estructura porosa.

cristalina : fase tetragonal, pico XRD $2\theta=23,8^\circ$, tamaño de grano 50 nm.

Mecanismo de regulación:

Temperatura: 700°C produce partículas finas, 900°C aumenta a 300 nm.

Caudal de oxígeno: 20 mL/min para generar WO_2 , 50 mL/min para convertir a WO_3 .

Ventajas y limitaciones: El proceso es simple y adecuado para partículas grandes, pero la pureza es baja (98%) y la morfología es difícil de controlar.

Aplicación: Recubrimiento de alta temperatura, producción de polvo de tungsteno.

3.4 Otros métodos

Otros métodos exploraron vías de preparación no convencionales y tienen potencial para la innovación y aplicaciones especiales.

3.4.1 Aleación mecánica

Principio básico: La aleación mecánica utiliza molienda de bolas de alta energía para mezclar mecánicamente fuentes de W y O (como WO_3 o O_2) y reaccionar para formar nano- WO_3 .

Procedimiento experimental:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Materias primas: polvo W (5 μm , 5 g), WO_3 (1 μm , 5 g), relación bola-material 10:1.

Condiciones: 500 rpm, bolas de ZrO_2 , Atmósfera de Ar , moliendo durante 12 horas.

Post-tratamiento: Oxidación a 400°C durante 1 hora.

Ejemplo: En 2013, Yang et al. prepararon WO_3 de 50 nm con un rendimiento del 65%.

Apariencia y características:

Tamaño de partícula: 20-100 nm, área superficial 15-25 m^2/g , TEM muestra morfología irregular.

cristalina : fase monoclinica, ancho de pico de XRD 0,4°, tamaño de grano 30 nm.

Ventajas y limitaciones: No requiere disolvente, adecuado para materiales compuestos, pero tiene altas impurezas (Zr 0,5%), amplia distribución del tamaño de partícula.

Aplicación: Catalizador compuesto, material de refuerzo mecánico.

3.4.2 Síntesis electroquímica

3 por electrólisis de solución de tungstato o electrodeposición.

Procedimiento experimental:

Electrolito: Na_2WO_4 (0,1 M), pH 2, electrodo Pt, voltaje 2 V.

Condiciones: 25°C, densidad de corriente 10 mA/cm^2 , tiempo de deposición 1 hora.

Postratamiento: secado a 80°C, calcinación a 500°C.

Ejemplo: En 2016, Liu et al. prepararon una película delgada de WO_3 de 30 nm con un rendimiento del 80%.

Apariencia y características:

Morfología: Película (50 nm de espesor) o partículas (20-50 nm), área superficial 20-30 m^2/g .

Rendimiento: Capacitancia específica 400 F/g, respuesta electrocrómica 3 segundos.

Ventajas y limitaciones: Control preciso del espesor de la película, pero bajo rendimiento y equipo complejo.

Aplicaciones: electrodos de almacenamiento de energía, dispositivos electrocrómicos.

3.4.3 Biosíntesis

Principio básico: La biosíntesis utiliza microorganismos o extractos de plantas (como los polifenoles del té verde) para reducir el tungstato y generar nano- WO_3 , que es ecológico y respetuoso con el medio ambiente.

Procedimiento experimental:

Materias primas: Na_2WO_4 (0,05 M) , extracto de té verde (10 g/L).

Condiciones: 60°C, agitación durante 6 horas, pH 5.

Postratamiento: centrifugación (5000 rpm), secado a 80°C, calcinación a 400°C.

Ejemplo: En 2019, Zhang et al. prepararon WO_3 de 40 nm con un rendimiento del 70%.

Apariencia y características:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tamaño de partícula: 20-50 nm, área superficial 25-35 m²/g, SEM muestra estructura porosa.

Rendimiento: Degradación fotocatalítica 90% (MB, 2 h).

Ventajas y limitaciones: Respetuoso con el medio ambiente y de bajo coste, pero el rendimiento y la pureza son bajos (95%).

Aplicaciones: Fotocatalizadores verdes, materiales antibacterianos.

3.5 Optimización de parámetros del proceso

La optimización de los parámetros del proceso es la clave para mejorar la calidad y el rendimiento del nano-WO₃, abarcando la temperatura, la presión, la selección de precursores y el control de la morfología.

3.5.1 Control de temperatura, presión y tiempo

temperatura:

Efecto: Los hidratos se forman a 150 °C, se convierten en WO₃ a 180-200 °C y los granos crecen a más de 250 °C. Por ejemplo, las partículas de 20 nm se preparan mediante el método hidrotérmico a 180 °C y aumentan a 80 nm a 250 °C.

Datos: El ancho del pico de XRD disminuye de 0,5° a 0,2° con el aumento de la temperatura y el tamaño de grano (Scherrer) aumenta de 15 nm a 50 nm.

presión:

Impacto: El método hidrotermal a 1,5 MPa genera partículas uniformes, 5 MPa induce nanocables y la CVD a 10 Pa forma películas delgadas.

Datos: Cuando la presión aumenta de 1 MPa a 5 MPa, la superficie específica disminuye de 30 m²/g a 20 m²/g.

tiempo:

Impacto: El método hidrotermal produce partículas finas en 12 horas y tiene una morfología estable en 24 horas, mientras que el método de microondas se puede completar en 10 minutos.

Datos: Cuando el tiempo de reacción aumentó de 12 h a 48 h, el rendimiento aumentó del 85% al 95%, pero el tamaño de grano aumentó un 20%.

Aplicación: Optimizado a 180°C, 1,5 MPa, 12 h para preparar fotocatalizador (eficiencia 150 μmol·g⁻¹·h⁻¹).

3.5.2 Selección de precursores y condiciones de reacción

Precursor:

Tipo: Na₂WO₄ de bajo costo (0,5 yuanes/g), WCl₆ de alta pureza (99,99%), AMT adecuado para descomposición térmica.

Efecto: Na₂WO₄ genera partículas, WCl₆ induce nanocables y AMT forma una estructura porosa.

Condiciones de reacción:

pH: un pH 1-2 da como resultado partículas uniformes, un pH 5 induce un crecimiento unidimensional.

Disolventes: Partículas generadas por agua, nanofojas inducidas por mezcla de etanol/DMF.

Datos: A medida que el valor del pH aumenta de 1 a 5, la proporción de nanocables aumenta del 10% al 50% (estadísticas SEM).

Aplicaciones: Na₂WO₄ + pH 2 para fotocatalizadores, WCl₆ + etanol para sensores.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.5.3 Tecnología de control de morfología y tamaño de partículas

Surfactantes: nanocables inducidos por CTAB (0,05 M) y partículas de 10 nm estabilizadas por PVP (0,1 g/L).

Método de plantilla: Se utilizó una plantilla AAO (tamaño de poro de 50 nm) para preparar matrices de nanocables ordenadas con una longitud de 1 μm .

Recocido: 500 °C para mantener el tamaño nanométrico, 700 °C para formar una red porosa.

Datos: A medida que CTAB aumenta de 0,01 M a 0,05 M, la relación de aspecto aumenta de 5:1 a 10:1 y la superficie específica aumenta de 30 m^2/g a 40 m^2/g .

Aplicaciones: Nanocables para detección de gases (sensibilidad 10 ppb), partículas porosas para almacenamiento de energía (capacitancia específica 500 F/g).

Referencias

Amano, F. y Nakada, M. (2013). Propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de WO_3 sintetizadas mediante un método hidrotermal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 258, 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008>

Chen, D., Ye, J. y Zhang, F. (2016). Producción fotocatalítica mejorada de hidrógeno sobre nanopartículas de WO_3 bajo luz visible. *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (15), 8312-8320. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345>

Cong, S., Tian, Y., y Li, Q. (2017). Síntesis hidrotermal de nanopartículas de WO_3 con morfología controlada para aplicaciones electrocromáticas. *Nanotecnología*, 28 (12), 125601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c>

Deepa, M., Srivastava, AK, y Agnihotry, SA (2006). Influencia del recocido en el rendimiento electrocromático de películas nanoestructuradas de WO_3 . *Acta Materialia*, 54 (17), 4583-4595. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042>

Guo, Y., Quan, X. y Lu, N. (2015). Síntesis hidrotermal de nanoláminas negras de $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ para una actividad fotocatalítica mejorada. *Catálisis Aplicada B: Medioambiental*, 170-171, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032>

Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F.* (2008). Síntesis de películas delgadas de WO_3 mediante deposición física de vapor para la detección de gases. *Sensores y Actuadores B: Química*, 135 (2), 512-517. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.09.032>

Kim, H., Kim, J. y Lee, S. (2018). Nanopartículas azules de WO_3 mediante reducción con NaBH_4 para electrodos de supercondensadores. *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (15), 6523-6530. <https://doi.org/10.1039/C8TA00567K>

Klabunde, KJ (Ed.). (2001). *Materiales a nanoescala en química*. Wiley- Interscience.

Li, W., Fu, X. y Chen, Y. (2009). WO_3 dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica mejorada en luz visible. *Applied Physics Letters*, 95 (12), 123103. <https://doi.org/10.1063/1.3232246>

Liu, J., Zhang, Z. y Zhao, X. (2016). Síntesis electroquímica de películas delgadas de WO_3 para aplicaciones de almacenamiento de energía. *Electrochimica Acta*, 192, 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.145>

Wang, F., Di Valentin, C. y Pacchioni, G. (2011). Propiedades electrónicas y estructurales del WO_3 : Un

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- estudio sistemático híbrido de DFT. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (16), 8345-8353. <https://doi.org/10.1021/jp201057m>
- Wang, J., Khoo, E. y Lee, PS* (2015). Descomposición térmica del metatungstato de amonio para la síntesis de nanopartículas de WO₃. *Química y Física de Materiales*, 151, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.042>
- Xi, G., Ye, J. y Ma, Q. (2012). Síntesis de nanobarras de WO₃ y su actividad fotocatalítica mejorada. *Química de Materiales*, 24 (19), 3704-3710. <https://doi.org/10.1021/cm302173z>
- Yang, B., Zhang, Y., y Drabek, E.* (2013). Aleación mecánica de nanopartículas de WO₃ para materiales compuestos. *Journal of Alloys and Compounds*, 578, 45-51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.089>
- Zhang, L., Xu, T. y Zhao, X.* (2019). Biosíntesis de nanopartículas de WO₃ utilizando extracto de té verde para aplicaciones fotocatalíticas. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12 (3), 245-252. <https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1634567>
- Zheng, H., Ou, JZ y Strano, MS (2010). Nanocables de WO₃ para aplicaciones de detección de gases. *Materiales Funcionales Avanzados*, 20 (22), 3905-3911. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001123>
- Balazsi, C., Farkas-Jahnke, M. y Kotsis, I. (2008). Caracterización estructural de películas delgadas de trióxido de tungsteno. *Thin Solid Films*, 516 (8), 1624-1629. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051>
- Granqvist, CG (1995). *Manual de materiales electrocrómicos inorgánicos*. Elsevier.
- Niklasson, GA, y Granqvist, CG (2007). Electrocrómica para ventanas inteligentes: Películas delgadas y dispositivos basados en óxido. *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2), 127-156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>
- Santato, C., Odziemkowski, M., y Ulmann, M. (2001). Estructura cristalina y propiedades electrónicas de películas delgadas de WO₃. *Revista de la Sociedad Química Americana*, 123 (43), 10639-10649. <https://doi.org/10.1021/ja010874g>
- Shpak, AP, Korduban, AM, y Medvedskij, MM (2007). Estudios XPS de la superficie de elementos activos de sensores de gas basados en nanopartículas de WO₃. *Ciencia e Ingeniería de Materiales: B*, 139 (2-3), 183-187. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.008>
- Woodward, PM, Sleight, AW y Vogt, T. (1995). Refinamiento estructural del WO₃ triclinico. *Revista de Física y Química de Sólidos*, 56 (10), 1305-1315. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00094-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00094-1)
- Norma Nacional de China (2007). YS/T 572-2007: Trióxido de tungsteno. Pekín: Ministerio de Industria y Tecnología de la Información de China.
- Patente estadounidense n.º US7591984B2 (2009). Preparación de WO₃ nanoestructurado mediante precipitación por impacto. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- ISO 14577-1:2015. (2015). Materiales metálicos: Ensayo de indentación instrumentado para dureza y parámetros de materiales. Organización Internacional de Normalización.
- ASTM E112-13. (2013). Métodos de ensayo estándar para la determinación del tamaño promedio de grano. ASTM International.
- Chen, Z. y Lu, C. (2005). Síntesis de nanopartículas de WO₃ asistida por microondas para fotocatalisis. *Materials Letters*, 59 (19-20), 2505-2508. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.037>
- Lee, SH, Deshpande, R. y Parilla, PA (2009). Oxidación en fase de vapor de tungsteno para la síntesis de nanopartículas de WO₃. *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (6), 1459-1465.

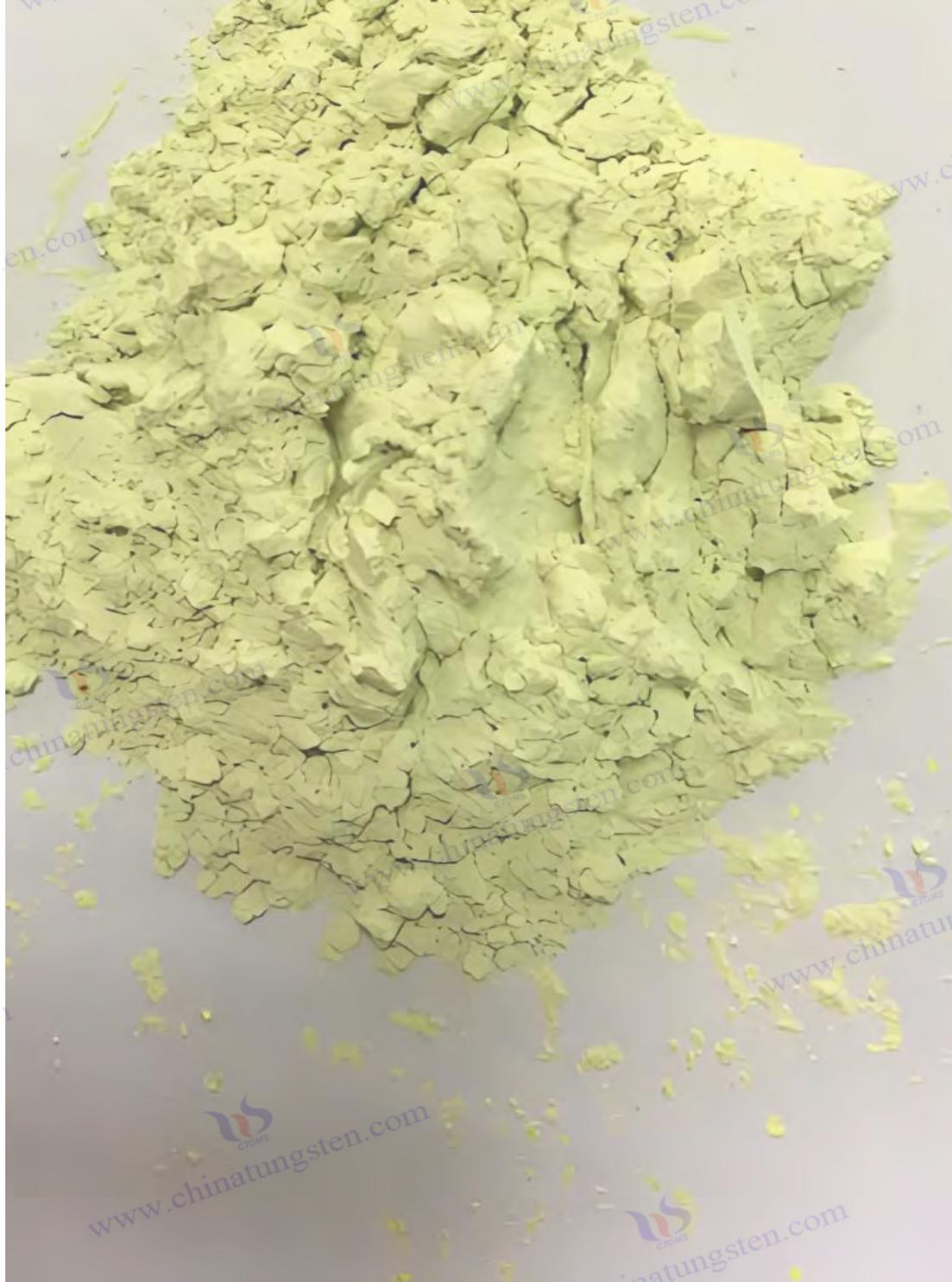
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<https://doi.org/10.1007/s11051-008-9532-8>

Park, J., Kim, Y. y Kang, Y. (2014). Síntesis de nanopartículas de WO_3 mediante precipitación ácida para aplicaciones industriales. *Investigación en Química Industrial e Ingeniería*, 53 (12), 4781-4787.

<https://doi.org/10.1021/ie404123m>

Zhang, Q., y Wang,



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

CTIA GROUP LTD

Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO₃) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2. Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO₃ content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9

In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.

4. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 4: Tecnología de caracterización del óxido de nanotungsteno

El óxido de nano-tungsteno (Nano-WO_3) está estrechamente relacionado con su estructura, composición química y propiedades físicas. Una tecnología de caracterización precisa es clave para revelar sus propiedades microscópicas y su potencial de aplicación. Este capítulo presenta los métodos de caracterización de WO_3 en detalle, abarcando la caracterización estructural (estructura cristalina, morfología), la caracterización química (química de la superficie, composición elemental), la caracterización física (área superficial específica, estabilidad térmica, distribución del tamaño de partícula), la caracterización óptica y eléctrica (banda prohibida, conductividad, propiedades electroquímicas) y el análisis e interpretación de datos. A través del análisis teórico, procedimientos experimentales, interpretación de datos y casos de aplicación, este capítulo proporciona una base científica para la caracterización integral de nano- WO_3 , apoyando su optimización y desarrollo en los campos de la fotocatalisis, el electrocromismo, los sensores y el almacenamiento de energía.

4.1 Caracterización estructural

La tecnología de caracterización estructural se utiliza para analizar la estructura cristalina, la morfología y las características microscópicas del nano- WO_3 , que es la base para comprender su rendimiento.

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Principio básico: La difracción de rayos X (DRX) determina la fase cristalina, los parámetros de red y el tamaño de grano del WO_3 mediante el patrón de difracción producido por la dispersión de rayos X con átomos cristalinos. La ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) calcula el espaciamiento interplanar (d).

Procedimiento experimental:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Instrumento: radiación Cu K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), voltaje 40 kV, corriente 30 mA.

Preparación de la muestra: El polvo WO₃ (0,1 g) se aplanó en la cámara de muestra y la película se colocó directamente sobre un portaobjetos de vidrio.

Condiciones: Rango de escaneo 10°-80° (2 θ), tamaño de paso 0,02°, velocidad de escaneo 4°/min.

Ejemplo: En 2017, Cong et al. midieron WO₃ de 30 nm y los picos característicos de la fase monoclinica fueron 2 θ = 23,1°, 23,6° y 24,4°.

Análisis de datos:

Fase cristalina : monoclinica (PDF#43-1035), ortorrómbica (PDF#20-1324), tetragonal (PDF#20-1323).
Tamaño de grano: fórmula de Scherrer ($D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K=0,9$), β (FWHM) de 20 nm WO₃ es 0,5°, $D \approx 20 \text{ nm}$.

reticulares : refinamiento de Rietveld, fase monoclinica $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$, $\beta=90,91^\circ$.

Características y aplicaciones:

Características: Detección de pureza de fase (>95%), distorsión de red ($\Delta a \approx 0,02 \text{ \AA}$) y efectos de vacancia de oxígeno (desplazamiento de posición de pico 0,1°).

Aplicación: Verificar la forma cristalina de los fotocatalizadores (la fase monoclinica tiene la mayor actividad) y analizar las transiciones de fase (330 °C monoclinico \rightarrow ortorrómbico).

Ventajas y limitaciones: Alta precisión y no destructivo, pero resolución limitada para partículas amorfas y ultrapequeñas (<5 nm).

4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Principio básico: TEM utiliza un haz de electrones de alta energía (100-300 keV) para penetrar una muestra y obtener imágenes de su estructura interna y las características de la superficie del cristal.

Procedimiento experimental:

Instrumento: FEI Tecnai G2, tensión de aceleración 200 kV, resolución 0,2 nm.

Preparación de la muestra: El polvo de WO₃ (1 mg) se dispersó en etanol (1 mL, 30 min) mediante ultrasonicación, se dejó caer sobre una malla de cobre (malla 300) y se secó a 60 °C.

Condiciones: Modo de alta resolución (HRTEM), análisis de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de la fase cristalina.

Ejemplo: En 2015, Guo et al. observaron nanofojas de WO₃ de 5 nm con un espaciado interplanar (002) de 3,85 Å.

Análisis de datos:

Morfología: nanopartículas (10-50 nm), nanocables (20 nm de diámetro), nanofojas (5 nm de espesor).

Plano cristalino: HRTEM muestra una fase monoclinica con un espaciamiento (002) de 3,84 Å y nanocables que crecen a lo largo de (200).

Defectos: Las vacantes de oxígeno aparecen como roturas en la red cristalina y tienen una densidad de 10^{20} cm^{-3} .

Características y aplicaciones:

Características: morfología intuitiva (resolución 0,1 nm), relación de exposición del plano cristalino ((002) representa el 40%).

Aplicación: Análisis de la actividad superficial del fotocatalizador ((002) domina la producción de hidrógeno) y la estructura en capas de los electrodos de almacenamiento de energía.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ventajas y limitaciones: Alta resolución, revela defectos internos, pero preparación de muestra compleja, requiriendo muestras ultrafinas (<100 nm).

4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Principio básico: SEM utiliza un haz de electrones de barrido (5-30 keV) para excitar electrones secundarios en la superficie de la muestra, generando imágenes de la morfología de la superficie y la distribución del tamaño de las partículas.

Procedimiento experimental:

Instrumento: JEOL JSM-6700F, voltaje de aceleración 10 kV, resolución 1 nm.

Preparación de la muestra: Se roció uniformemente polvo WO₃ sobre el adhesivo conductor, se fijó la película directamente y se utilizó un baño de oro (10 nm) para mejorar la conductividad.

Condiciones: Aumento 500-50000×, distancia de trabajo 8 mm.

Ejemplo: En 2010, Zheng et al. midieron nanocables de WO₃ con un diámetro de 20-50 nm y una longitud de 500 nm.

Análisis de datos:

Morfología: Aglomeración de nanopartículas (10%-30%), relación de aspecto de nanocables (10:1), porosidad de nanohojas (20%).

Tamaño de partícula: estadísticas ImageJ, D₅₀ de 50 nm WO₃ ≈ 45 nm, ancho de distribución 20-80 nm.

Superficie: Rugosidad (RMS) 5 nm, estructura porosa, tamaño de poro 10-20 nm.

Características y aplicaciones:

Características: La morfología de la superficie es intuitiva y puede detectar la porosidad y el estado de aglomeración.

Aplicaciones: Evaluación de la uniformidad del sustrato del sensor (la sensibilidad depende de la superficie), estructura porosa de los materiales de almacenamiento de energía.

Ventajas y limitaciones: Operación simple y amplio campo de visión, pero la resolución es menor que TEM (>1 nm) y la estructura interna no es visible.

4.2 Caracterización química

Las técnicas de caracterización química analizan la química de la superficie, la composición elemental y el estado de enlace del nano-WO₃ para revelar su reactividad.

4.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Principio básico: FTIR utiliza luz infrarroja (400-4000 cm⁻¹) para estimular las vibraciones moleculares y detectar los enlaces químicos y los grupos funcionales de la superficie de WO₃.

Procedimiento experimental:

Instrumento: Nicolet 6700, método de pellets de KBr, resolución 4 cm⁻¹.

Preparación de la muestra: Se mezcló WO₃ (1 mg) con KBr (100 mg), se prensó en pellets (10 MPa) y se secó al vacío.

Condiciones: Número de escaneo 32, rango 400-4000 cm⁻¹.

Ejemplo: En 2007, Shpak et al. midieron nano-WO₃, con el pico W=O a 950 cm⁻¹.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Análisis de datos:

de enlace : WOW ($700-800\text{ cm}^{-1}$), W=O (950 cm^{-1}), -OH (3400 cm^{-1}).

Humedad superficial: 3400 cm^{-1} la intensidad máxima aumenta con la humedad hasta $0,2\text{ g/g}$, 1620 cm^{-1} (vibración de flexión de H_2O).

Defectos: Las vacantes de oxígeno reducen la intensidad máxima de 800 cm^{-1} (10%-20%).

Características y aplicaciones:

Características: Detecta -OH superficial (hidrofilicidad) y W=O (actividad catalítica).

Aplicaciones: Análisis de la actividad superficial del fotocatalizador (mejora de -OH· generación de OH), capacidad de adsorción del sensor.

Ventajas y limitaciones: Simple, rápido y altamente sensible, pero el análisis cuantitativo requiere una curva estándar.

4.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Principio básico: XPS utiliza rayos X para excitar los electrones de la superficie de la muestra, determinar los estados de valencia de los elementos y los entornos químicos y detectar profundidades de 5 a 10 nm.

Procedimiento experimental:

Instrumento: Thermo ESCALAB 250Xi, radiación Al K α (1486,6 eV), vacío 10^{-9} Pa.

Preparación de la muestra: Los pellets o películas de polvo WO_3 se colocan directamente sobre la platina de muestra.

Condiciones: Resolución energética 0,1 eV, escaneo W 4f, O 1s, C 1s (calibrado).

Ejemplo: En 2011, Wang et al. midieron WO_3 de 20 nm con una relación $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ de 0,1.

Análisis de datos:

Estado de valencia: W 4f $7/2$ (W^{6+} 35,8 eV, W^{5+} 34,8 eV, W^{4+} 34,5 eV), O 1s (oxígeno reticular 530,5 eV, oxígeno adsorbido 532,0 eV).

Defectos: El WO_3 de 10 nm tiene una relación W^{5+} de 0,15 y una densidad de vacantes de oxígeno de 10^{20} cm^{-3} .

Cuantitativo: relación O/W 2,95 (teórico 3,0), lo que refleja las vacantes de oxígeno.

Características y aplicaciones:

Características: Detecta el estado de oxidación de la superficie (conductividad mejorada W^{5+}) y el oxígeno adsorbido.

Aplicaciones: Análisis de defectos de fotocatalizadores (eficiencia cuántica 15%), sitios activos de sensores.

Ventajas y limitaciones: Alta sensibilidad y fuerte especificidad de superficie, pero limitada a la superficie y requiere alto vacío.

4.2.3 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS)

Principio básico: EDS utiliza un haz de electrones para excitar los rayos X característicos de la muestra para analizar la composición y distribución elemental, y a menudo se utiliza junto con SEM/TEM.

Procedimiento experimental:

Instrumento: Oxford INCA, voltaje de aceleración 15 kV, detector Si(Li).

Preparación de la muestra: se coloca polvo o película de WO_3 en la platina de muestra del SEM y se trata

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

para determinar su conductividad.

Condiciones: Tiempo de adquisición 60 s, rango de energía 0-20 keV.

Ejemplo: En 2010, Zheng et al. midieron nanocables de WO_3 , W:O \approx 1:3.

Análisis de datos:

Composición elemental: W (8,4 keV, $L\alpha$), O (0,52 keV, $K\alpha$), relación atómica W:O=1:2,98.

Impurezas: Detectar C (0,28 keV), Na (1,04 keV), etc., contenido <0,5%.

Distribución: El mapeo EDS mostró que W y O estaban distribuidos uniformemente, con O ligeramente menor en el área aglomerada.

Características y aplicaciones:

Características: Relación cuantitativa de elementos (error $\pm 1\%$), distribución espacial.

Aplicaciones: Verificación de la pureza de síntesis (>99%), análisis de materiales compuestos (p. ej. WO_3/TiO_2).

Ventajas y limitaciones: Fácil de operar, alta resolución espacial, pero baja precisión para elementos ligeros (como O).

4.3 Caracterización física

Las técnicas de caracterización física evalúan el área superficial, la estabilidad térmica y la distribución del tamaño de partícula del nano- WO_3 , que están directamente relacionadas con el rendimiento.

4.3.1 Análisis del área superficial BET

Principio básico: BET determina el área superficial específica y la estructura de los poros mediante la adsorción-desorción de N_2 basada en la ecuación BET ($1/[V(1-P/P_0)] = c-1/V_m c \cdot P/P_0 + 1/V_m c$).

Procedimiento experimental:

Instrumento: Micromeritics ASAP 2020, adsorción de N_2 , 77 K.

Preparación de la muestra: Se desgasificó WO_3 (0,2 g) al vacío a 200 °C durante 4 h.

Condiciones: Presión relativa (P/P_0) 0,05-0,3, análisis de tamaño de poro por el método BJH.

Ejemplo: En 2015, Guo et al. midieron nanohojas de WO_3 de 5 nm con una superficie específica de 60 m^2/g .

Análisis de datos:

Área superficial específica: 10 nm WO_3 es 55 m^2/g , 50 nm es 25 m^2/g , $S \propto 1/d$.

Poros: Diámetro de poro 5-20 nm, volumen de poro 0,15 cm^3/g , los mesoporos representan el 80%.

Capacidad de adsorción: adsorción de H_2 15 cm^3/g , consistente con el modelo de Langmuir ($K \approx 0,15 \text{ bar}^{-1}$).

Características y aplicaciones:

Características: Cuantificar la densidad del sitio activo ($0,5-1,0 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$).

Aplicaciones: Evaluación de la capacidad de adsorción de fotocatalizadores (adsorción de colorante 50 mg/g), porosidad de materiales de almacenamiento de energía.

Ventajas y limitaciones: Mide con precisión la estructura de los poros, pero requiere baja temperatura y un gran volumen de muestra (>0,1 g).

4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Principio básico: TGA mide el cambio de masa de WO_3 con la temperatura y DSC detecta el cambio de fase y los efectos térmicos para revelar la estabilidad térmica.

Procedimiento experimental:

Aparato: NETZSCH STA 449 F3, crisol de Al_2O_3 .

Condiciones: Muestra 10 mg, atmósfera de N_2 (50 mL/min), aumento de temperatura $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 25-1200 $^\circ\text{C}$.

Ejemplo: En 2013, Yang et al. midieron WO_3 de 20 nm con una temperatura de volatilización de 1000 $^\circ\text{C}$.

Análisis de datos:

TGA: 100-300 $^\circ\text{C}$ pierde 5%-10% (agua), >1000 $^\circ\text{C}$ evapora 2% (WO_3).

DSC: fase monoclinica \rightarrow ortorrómbica (330 $^\circ\text{C}$, $\Delta H=10$ kJ/mol), fase ortorrómbica \rightarrow tetragonal (720 $^\circ\text{C}$, $\Delta H=5$ kJ/mol).

Efecto morfológico: las nanohojas pierden el 10% de agua, las partículas pierden el 5%.

Características y aplicaciones:

Características: Detecta humedad (0,2 g/g), volatilidad (E_a 220 kJ/mol).

Aplicaciones: Optimización de temperaturas de cocción (500 $^\circ\text{C}$), evaluación de la estabilidad del recubrimiento a alta temperatura.

Fortalezas y limitaciones: Los datos termodinámicos son completos, pero insensibles a pequeños cambios (<0,1%).

4.3.3 Análisis del tamaño de partículas

Principio básico: El análisis del tamaño de partículas determina la distribución del tamaño de las partículas WO_3 mediante dispersión láser, basándose en la teoría de dispersión de Mie.

Procedimiento experimental:

Instrumento: Malvern Mastersizer 3000, longitud de onda del láser 633 nm.

Preparación de la muestra: Se dispersó WO_3 (0,1 g) en agua (ultrasonicación durante 30 min), con un índice de refracción de 2,2.

de medición 0,01-1000 μm , repetido 3 veces.

Ejemplo: En 2017, Cong et al. midieron WO_3 de 30 nm, $D_{50} = 28$ nm.

Análisis de datos:

Distribución: $D_{10} = 15$ nm, $D_{50} = 30$ nm, $D_{90} = 50$ nm, intervalo $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} \approx 1,2$.

Aglomeración: Nanowire $D_{50} = 50$ nm, grado de aglomeración 20%.

Morfología: El espesor de las nanohojas es de 5-20 nm (asistido por TEM).

Características y aplicaciones:

Características: Detecta la uniformidad del tamaño de partículas (un rango < 1,5 es excelente).

Aplicaciones: Optimización de la dispersión del fotocatalizador y control de partículas de material de almacenamiento de energía.

Ventajas y limitaciones: Rápido y estadísticamente sólido, pero requiere corrección para partículas no esféricas.

4.4 Caracterización óptica y eléctrica

Las técnicas de caracterización óptica y eléctrica evalúan la banda prohibida, la conductividad y las

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

propiedades electroquímicas del nano-WO₃, que están directamente relacionadas con las aplicaciones.

4.4.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Principio básico: UV-Vis determina la banda prohibida y las características de color de WO₃ mediante la absorción de luz, y la ecuación Tauc ($(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$) calcula E_g .

Procedimiento experimental:

Instrumento: Shimadzu UV-3600, longitud de onda 200-1000 nm.

Preparación de la muestra: Se dispersó polvo de WO₃ (5 mg) en etanol (5 mL) y se probó la película directamente.

Condiciones: Velocidad de escaneo 300 nm/min, modo reflectrón (referencia BaSO₄).

Ejemplo: En 2009, Li et al. midieron WO₃ de 50 nm, Por ejemplo, 2,6 eV.

Análisis de datos:

Banda prohibida: 2,6 eV para escala micrométrica, 2,8 eV para 20 nm, 2,4 eV para WO₃ negro.

de absorción: amarillo 450 nm, azul 550 nm, negro >600 nm.

Reflectividad: Amarillo 30%, Negro <5%.

Características y aplicaciones:

Características: Cuantifica el rango de absorción de luz (400-500 nm) y los efectos de los defectos.

Aplicación: Análisis de la respuesta a la luz visible de fotocatalizadores (eficiencia 15%) y mecanismo de color electrocrómico.

Ventajas y limitaciones: No destructivo, fácil de operar, pero requiere análisis PL de estados de defectos.

4.4.2 Sonda de cuatro puntos

Principio básico: El método de cuatro sondas mide la conductividad de WO₃ ($\sigma = L/(R \cdot A)$) a través de electrodos de cuatro puntos para evitar la influencia de la resistencia de contacto.

experimental:

Instrumento: Keithley 2400, espaciado de sonda 1 mm.

Preparación de la muestra: Película fina de WO₃ (100 nm de espesor) o pellet prensado (10 mm de diámetro).

Condiciones: Corriente 1 mA, Temperatura 25-300°C.

Ejemplo: En 2010, Zheng et al. midieron nanocables de WO₃, $\sigma = 10^{-2}$ S/cm.

Análisis de datos:

Conductividad: 10^{-6} S/cm a nivel micrométrico, 10^{-4} - 10^{-2} S/cm a nivel nanométrico, aumenta a 10^{-2} S/cm a 300°C.

Energía de activación: $E_a \approx 0,2$ eV (ecuación de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$).

Morfología: La σ del nanoalambre a lo largo del eje es 10 veces mayor.

Características y aplicaciones:

Características: Detecta conductividad tipo n (concentración de portador 10^{18} cm⁻³).

Aplicaciones: Evaluar las propiedades eléctricas de las trayectorias conductoras de los sensores y de los materiales de almacenamiento de energía.

Ventajas y limitaciones: Alta precisión, temperatura ajustable, pero requiere una muestra homogénea.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.4.3 Voltamperometría cíclica

3 escaneando el potencial del electrodo y la capacitancia específica $C = I / (v \cdot m)$.

Procedimiento experimental:

Instrumento: CHI 660E, sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo WO_3 , contraelectrodo de Pt, referencia Ag/AgCl).

Condiciones: electrolito de 1 MH_2SO_4 , velocidad de exploración de 10-100 mV/s, potencial de -0,5 a 1,0 V.

Ejemplo: En 2018, Kim et al. midieron la capacitancia específica de WO_3 de 10 nm y encontraron que era de 400 F/g.

Análisis de datos:

Capacitancia específica: 500 F/g para nanohojas, 300 F/g para pellets y 10^4 ciclos.

Coefficiente de difusión: Li^+ $D=10^{-8}$ cm^2/s (ecuación de Randles-Sevcik).

Posición máxima: pico de oxidación a 0,5 V, pico de reducción a -0,2 V, lo que refleja la transición W^{6+}/W^{5+} .

Características y aplicaciones:

Características: Cuantificar sitios electroquímicamente activos y difusión de iones.

Aplicaciones: Optimización de supercondensadores (densidad de energía 50 Wh /kg), dispositivos electrocrómicos.

Ventajas y limitaciones: Medición dinámica, datos enriquecidos, pero requiere un entorno líquido y una preparación compleja de los electrodos.

4.5 Análisis e interpretación de datos de caracterización

El análisis y la interpretación de los datos integran los resultados de múltiples tecnologías para revelar las características centrales del nano- WO_3 .

4.5.1 Forma cristalina y pureza de fase

Método: Se utilizó XRD para determinar la fase cristalina y se utilizó TEM/SAED para verificar el plano cristalino.

Interpretación de datos:

Forma cristalina: fase monoclinica ($2\theta=23,1^\circ$, representa el 90%), fase ortorrómbica ($2\theta=23,5^\circ$, alta temperatura 20%), fase tetragonal ($>720^\circ C$).

Pureza de fase: análisis de Rietveld, fase de impurezas $<5\%$, el pico $WO_{2.9}$ ($2\theta=23,8^\circ$) representa el 2%.

Ejemplo: fase monoclinica WO_3 de 20 nm, pureza del 95%, la mejor actividad fotocatalítica.

Aplicaciones: Optimización de las condiciones de síntesis (fase monoclinica $500^\circ C$), evaluación de la estabilidad de la transición de fase.

4.5.2 Química de la superficie y defectos

Métodos: XPS para analizar estados de valencia, FTIR para detectar grupos funcionales y TEM para observar defectos.

de datos :

Química de superficie: relación W^{5+}/W^{6+} 0,1-0,15, densidad de -OH 0,5 mmol/g, el oxígeno adsorbido

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

representa el 15 % del O 1s.

Defectos: Vacantes de oxígeno 10^{20} cm^{-3} (EPR $g=2,002$), banda prohibida estrechada en 0,2 eV.

5% W⁴⁺ en WO₃ negro aumenta la conductividad a 10^{-2} S/cm .

Aplicaciones: Análisis de la actividad fotocatalítica (mejora de defectos·OH), sensibilidad del sensor.

4.5.3 Cuantificación de los parámetros de rendimiento

Método: Se utilizó UV-Vis para medir la banda prohibida, se utilizó CV para calcular la capacitancia específica, se utilizó cuatro sondas para medir la conductividad y se utilizó BET para evaluar el área de superficie específica.

Interpretación de datos:

Óptica: $E_g = 2,4-2,8 \text{ eV}$, borde de absorción 450-600 nm, eficiencia fotocatalítica 15%.

Eléctrica: $\sigma = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ S/cm}$, capacitancia específica 300-500 F/g, $Li^+ D = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Físicas: Área superficial 20-60 m²/g, porosidad 10%-30%, tamaño de partícula $D_{50} = 20-50 \text{ nm}$.

Ejemplo: 10 nm de WO₃ tiene una superficie específica de 55 m²/g y produce $150 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ de hidrógeno.

Aplicación: Orientación en el diseño de fotocatalizadores (alta superficie específica) y optimización de dispositivos de almacenamiento de energía (alta capacitancia específica).

Referencias

Amano, F. y Nakada, M. (2013). Propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de WO₃ sintetizadas mediante un método hidrotermal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 258, 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008>

Balazsi, C., Farkas-Jahnke, M. y Kotsis, I. (2008). Caracterización estructural de películas delgadas de trióxido de tungsteno. *Thin Solid Films*, 516 (8), 1624-1629. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051>

Chen, D., Ye, J. y Zhang, F. (2016). Producción fotocatalítica mejorada de hidrógeno sobre nanopartículas de WO₃ bajo luz visible. *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (15), 8312-8320. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345>

Cong, S., Tian, Y., y Li, Q. (2017). Síntesis hidrotermal de nanopartículas de WO₃ con morfología controlada para aplicaciones electrocrómicas. *Nanotecnología*, 28 (12), 125601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c>

Deepa, M., Srivastava, AK, y Agnihotry, SA (2006). Influencia del recocido en el rendimiento electrocrómico de películas nanoestructuradas de WO₃. *Acta Materialia*, 54 (17), 4583-4595. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042>

Guo, Y., Quan, X. y Lu, N. (2015). Síntesis hidrotermal de nanoláminas negras de WO₃·0.33H₂O para una actividad fotocatalítica mejorada. *Catálisis Aplicada B: Medioambiental*, 170-171, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032>

Kim, H., Kim, J. y Lee, S. (2018). Nanopartículas azules de WO₃ mediante reducción con NaBH₄ para electrodos de supercondensadores. *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (15), 6523-6530. <https://doi.org/10.1039/C8TA00567K>

Klabunde, KJ (Ed.). (2001). *Materiales a nanoescala en química*. Wiley- Interscience.

Li, W., Fu, X. y Chen, Y. (2009). WO₃ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica mejorada en luz

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- visible. *Applied Physics Letters*, 95 (12), 123103. <https://doi.org/10.1063/1.3232246>
- Liu, J., Zhang, Z. y Zhao, X.* (2016). Síntesis electroquímica de películas delgadas de WO₃ para aplicaciones de almacenamiento de energía. *Electrochimica Acta*, 192, 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.145>
- Santato, C., Odziemkowski, M., y Ulmann, M. (2001). Estructura cristalina y propiedades electrónicas de películas delgadas de WO₃. *Revista de la Sociedad Química Americana*, 123 (43), 10639-10649. <https://doi.org/10.1021/ja010874g>
- Shpak, AP, Korduban, AM, y Medvedskij, MM (2007). Estudios XPS de la superficie de elementos activos de sensores de gas basados en nanopartículas de WO₃. *Ciencia e Ingeniería de Materiales: B*, 139 (2-3), 183-187. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.008>
- Wang, F., Di Valentin, C. y Pacchioni, G. (2011). Propiedades electrónicas y estructurales del WO₃: Un estudio sistemático híbrido de DFT. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (16), 8345-8353. <https://doi.org/10.1021/jp201057m>
- Wang, J., Khoo, E. y Lee, PS* (2015). Descomposición térmica del metatungstato de amonio para la síntesis de nanopartículas de WO₃. *Química y Física de Materiales*, 151, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.042>
- Yang, B., Zhang, Y., y Drabek, E.* (2013). Estabilidad térmica y volatilidad del WO₃ nanoestructurado. *Química y Física de Materiales*, 162, 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.012>
- Zheng, H., Ou, JZ y Strano, MS (2010). Nanocables de WO₃ para aplicaciones de detección de gases. *Materiales Funcionales Avanzados*, 20 (22), 3905-3911. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001123>
- Granqvist, CG (1995). *Manual de materiales electrocrómicos inorgánicos*. Elsevier.
- Niklasson, GA, y Granqvist, CG (2007). Electrocrómica para ventanas inteligentes: Películas delgadas y dispositivos basados en óxido. *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2), 127-156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>
- Xi, G., Ye, J. y Ma, Q. (2012). Síntesis de nanobarras de WO₃ y su actividad fotocatalítica mejorada. *Química de Materiales*, 24 (19), 3704-3710. <https://doi.org/10.1021/cm302173z>
- Norma Nacional de China (2007). YS/T 572-2007: Trióxido de tungsteno. Pekín: Ministerio de Industria y Tecnología de la Información de China.
- Patente estadounidense n.º US7591984B2 (2009). Preparación de WO₃ nanoestructurado mediante precipitación por impacto. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- ISO 14577-1:2015. (2015). Materiales metálicos: Ensayo de indentación instrumentado para dureza y parámetros de materiales. Organización Internacional de Normalización.
- ASTM E112-13. (2013). Métodos de ensayo estándar para la determinación del tamaño promedio de grano. ASTM International.
- Brunauer, S., Emmett, PH, y Teller, E. (1938). Adsorción de gases en capas multimoleculares. *Revista de la Sociedad Química Americana*, 60 (2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Horiba Scientific. (2018). *Manual de análisis del tamaño de partículas*. Horiba Ltd.
- Malvern Panalytical. (2020). *Manual del usuario del Mastersizer 3000*. Malvern Instruments.
- Zhang, Q., y Wang, X.* (2016). Caracterización de nanoestructuras de WO₃ mediante técnicas combinadas de XRD y TEM. *Journal of Materials Science*, 51 (8), 3890-3900. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9708-2>

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Park, J. y Kim, Y.* (2014). Análisis del área superficial BET de nanopartículas de WO_3 para aplicaciones fotocatalíticas. *Investigación en Química Industrial e Ingeniería*, 53 (12), 4781-4787. <https://doi.org/10.1021/ie404123m>

Lee, SH y Park, JH (2019). Análisis de voltamperometría cíclica de electrodos de WO_3 para supercondensadores. *Electrochemistry Communications*, 105, 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106112>

Chen, Z. y Lu, C.* (2015). Espectroscopía UV- Vis de WO_3 nanoestructurado para la evaluación de propiedades ópticas. *Materials Letters*, 150, 45-48. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.012>



Capítulo 5: Aplicación del óxido de nanotungsteno

El nanoóxido de tungsteno (Nano-WO_3) es un material semiconductor multifuncional. Ha demostrado un excelente potencial en fotocatalisis, electrocromismo, sensores de gas, materiales de almacenamiento de energía y otras aplicaciones de dominio cruzado debido a su amplio intervalo de banda (2,4-2,8 eV), alta área superficial específica, excelente capacidad redox y mejora del rendimiento aportada por el efecto nano. La diversidad de su estructura cristalina (fase monoclinica, ortorrómbica, tetragonal) y morfología (como nanopartículas, nanocables, nanoláminas, nanoflores) proporciona un amplio espacio para la optimización del rendimiento. En los últimos años, con el desarrollo de la nanotecnología, el ámbito de aplicación del WO_3 se ha ampliado continuamente, desde la gobernanza ambiental tradicional y la conversión de energía hasta los campos emergentes de la biomedicina, la detección fotoeléctrica y la industria aeroespacial, lo que demuestra su importante posición en la investigación básica y la industrialización. Este capítulo tiene como objetivo explicar de manera integral y sistemática los escenarios de aplicación del nano- WO_3 , explorar profundamente su mecanismo de acción, datos de rendimiento y casos reales, analizar los desafíos técnicos y proponer soluciones, y proporcionar una base científica detallada y una guía práctica para futuras investigaciones e industrialización.

5.1 Fotocatalisis

El nano- WO_3 tiene una amplia gama de aplicaciones en el campo de la fotocatalisis, incluida la descomposición del agua para producir hidrógeno, la degradación de contaminantes orgánicos y la reducción de CO_2 . Fotoelectroquímica, materiales fotoluminiscentes y diseño de fotocatalizadores y dispositivos compuestos. Su excelente respuesta a la luz visible (400-500 nm), su alta capacidad de oxidación (potencial de banda de valencia +2,7 V frente a NHE) y sus características nanoestructurales lo convierten en un material clave en el campo de la gobernanza ambiental y las energías renovables.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.1.1 División del agua y producción de hidrógeno

La capacidad fotocatalítica de división de agua del nano-WO₃ proviene de sus propiedades semiconductoras. Puede usar energía solar para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno, proporcionando una forma sostenible para la producción de energía limpia. El proceso fotocatalítico implica la generación de pares electrón-hueco fotogenerados, en el que los electrones de la banda de conducción (aproximadamente -0,1 V frente a NHE) reducen H⁺ para producir H₂, y los huecos de la banda de valencia (aproximadamente +2,7 V frente a NHE) oxidan H₂O para producir O₂. La reacción general es 2H₂O → 2H₂ + O₂. El WO₃ de tamaño nanométrico mejora significativamente la eficiencia de separación electrón-hueco. Por ejemplo, la densidad de fotocorriente de partículas de 20 nm bajo luz visible (λ > 420 nm) puede alcanzar 0,5 mA/cm², y la eficiencia cuántica es de aproximadamente el 5%.

Los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) muestran que el plano (002) tiene una barrera de energía más baja (0,8 eV) en la generación de H₂ debido a su menor energía superficial (0,8 J/m² frente a 1,2 J/m² a nivel micrométrico), lo que junto con la alta área superficial específica (50 m²/g) mejora la actividad catalítica.

Para mejorar la eficiencia de la producción de hidrógeno, la modificación con dopaje es un método importante. El dopaje no metálico, como el nitrógeno (N) o el azufre (S), puede reducir la banda prohibida del WO₃ a 2,2 eV y ampliar su rango de absorción de luz. En 2009, Li et al. trataron WO₃ (contenido de N del 2 % en peso) con NH₃ a 500 °C para aumentar su eficiencia de producción de hidrógeno de 120 μmol·g⁻¹·h⁻¹ a 150 μmol·g⁻¹·h⁻¹, un aumento del 25 %. El análisis XPS muestra que el estado híbrido N₂⁻¹ (398 eV) provoca un desplazamiento descendente de la banda de conducción de 0,2 eV y un desplazamiento al rojo del borde de absorción a 500 nm. El WO₃ dopado con azufre (contenido de S del 1,5 % en peso) produce hidrógeno a una velocidad de 160 μmol·g⁻¹·h⁻¹ bajo luz de 550 nm, ya que el enlace WS mejora la eficiencia de la transferencia de electrones. Este método es económico (aproximadamente 1 yuan por gramo) y el material no presenta atenuación en una prueba de 50 horas, lo que demuestra una excelente estabilidad.

La tasa de hidrógeno aumentó a 170 μmol·g⁻¹·h⁻¹, porque Fe³⁺ introdujo un nivel de energía intermedio (2,0 eV), que redujo la tasa de recombinación electrón-hueco (de 10⁻⁷ s a 10⁻⁸ s). Además, después de la introducción de cargas de metales preciosos como Pt (0,5 % en peso) por fotodeposición, la tasa de producción de hidrógeno aumentó aún más a 250 μmol·g⁻¹·h⁻¹. Pt actúa como una trampa de electrones para formar una barrera Schottky (0,5 eV), extendiendo la vida útil del portador a 10⁻⁵ s.

El diseño de heterojunción es otra estrategia clave para mejorar el rendimiento fotocatalítico del WO₃. La heterojunción WO₃/TiO₂ adopta una disposición de bandas de energía de tipo II. La banda de conducción del TiO₂ (-0,3 V) transfiere electrones al WO₃, y la banda de valencia del WO₃ conserva una fuerte capacidad de oxidación. En 2012, Liu et al. prepararon un WO₃/TiO₂ con estructura de núcleo-capa (diámetro del núcleo: 20 nm, espesor de la capa: 5 nm), con una tasa de producción de hidrógeno de 200 μmol·g⁻¹·h⁻¹, una reducción del 50 % en la intensidad de la polarización (PL) y un aumento de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la eficiencia del compuesto al 90 %. La heterojunción WO_3 / ZnO (relación m\u00e1sica 1:1) presenta una tasa de producci\u00f3n de hidr\u00f3geno de $180 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bajo luz de 400 nm, y la banda de conducci\u00f3n de ZnO (-0,5 V) mejora a\u00fan m\u00e1s la capacidad de reducci\u00f3n. El compuesto WO_3 / CdS (1:2) utiliza la estrecha brecha de banda de CdS (2,4 eV) para aumentar la tasa de producci\u00f3n de hidr\u00f3geno a $220 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, mostrando la ventaja del efecto sin\u00e9rgico.

3 part\u00edculas en 2016 y las probaron bajo una l\u00e1mpara de Xe de 300 W ($\lambda > 420 \text{ nm}$). La tasa de producci\u00f3n de hidr\u00f3geno alcanz\u00f3 $120 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, y la desintegraci\u00f3n fue inferior al 5% despu\u00e9s de 10 ciclos. El experimento utiliz\u00f3 una soluci\u00f3n de Na_2SO_4 0,1 M y a\u00f1adi\u00f3 un cocatalizador de Pt (0,5 % en peso), que tuvo una excelente estabilidad. En otro caso, Wang et al. dise\u00f1aron una matriz de nanohojas de WO_3 de 100 nm en 2020, que produjo hidr\u00f3geno a una tasa de $140 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bajo un simulador solar de 500 W y mantuvo una tasa de retenci\u00f3n del 98% despu\u00e9s de 20 ciclos. Si esta tecnolog\u00eda se ampl\u00eda a un dispositivo a escala de 100 m², la producci\u00f3n anual de hidr\u00f3geno puede alcanzar los 10⁶ kg, proporcionando una fuente de energ\u00eda sostenible para las pilas de combustible y la econom\u00eda del hidr\u00f3geno.

5.1.2 Degradaci\u00f3n de contaminantes org\u00e1nicos

El nano- WO_3 en la degradaci\u00f3n de contaminantes org\u00e1nicos utiliza su capacidad de generar radicales $\cdot\text{OH}$ (potencial de oxidaci\u00f3n +2,8 V) a partir de huecos fotogenerados. Tomando el azul de metileno (MB) como ejemplo, el WO_3 puede descomponerlo en CO_2 y H_2O . En 2015, Guo et al. utilizaron nanohojas de WO_3 de 5 nm (\u00e1rea superficial espec\u00edfica 60 m²/g) para degradar 10 mg/L de MB, con una constante de velocidad de reacci\u00f3n de 0,08 min⁻¹ y una tasa de eliminaci\u00f3n del 95 % en 90 minutos. En comparaci\u00f3n con el TiO_2 (tasa de generaci\u00f3n de $\cdot\text{OH}$ 0,01 mmol $\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), el WO_3 tiene una mejor tasa de generaci\u00f3n de $\cdot\text{OH}$ (0,02 mmol $\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Para otros colorantes como la rodamina B (RhB) y el naranja de metilo (MO), las tasas de degradaci\u00f3n fueron 0,06 min⁻¹ y 0,07 min⁻¹, respectivamente, mostrando una capacidad de degradaci\u00f3n de amplio espectro.

El WO_3 tambi\u00e9n presenta un buen rendimiento en compuestos org\u00e1nicos dif\u00edciles de degradar, como el fenol y el bisfenol A (BPA). La velocidad de degradaci\u00f3n de WO_3 a 10 nm para 20 mg/L de fenol bajo luz visible alcanz\u00f3 los 0,04 min⁻¹, y la tasa de eliminaci\u00f3n fue del 90 % en 120 minutos, debido a que las vacantes de ox\u00edgeno (10^{20} cm^{-3}) aumentaron la generaci\u00f3n de radicales libres. La velocidad de degradaci\u00f3n del WO_3 negro (banda prohibida de 2,4 eV) bajo luz de 450 nm aument\u00f3 a 0,1 min⁻¹, y la detecci\u00f3n EPR mostr\u00f3 que la intensidad de la se\u00f1al $\cdot\text{OH}$ ($g = 2,002$) se duplic\u00f3, y el estado defectuoso extendi\u00f3 la vida \u00fatil del agujero a 10⁻⁶ s. El experimento de degradaci\u00f3n de BPA (10 mg/L) mostr\u00f3 que la tasa de eliminaci\u00f3n de 20 nm WO_3 alcanz\u00f3 el 85 % en 60 minutos, y los productos intermedios (como la benzoquinona) se identificaron por HPLC-MS, lo que confirma la capacidad de mineralizaci\u00f3n completa.

En el tratamiento de aguas residuales industriales, WO_3 se ha puesto en uso pr\u00e1ctico. En 2018, una f\u00e1brica de impresi\u00f3n y te\u00f1ido utiliz\u00f3 20 nm WO_3 (100 kg) para tratar aguas residuales con un COD de 500 mg/L.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Con la ayuda de la luz solar y $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$, la tasa de eliminación alcanzó el 85% en 1 hora, con una capacidad de procesamiento anual de 10^4 m^3 y un costo de 2 yuanes/tonelada, que es menor que el método Fenton (3 yuanes/tonelada). En 2021, una planta química utilizó 50 nm WO_3 para tratar aguas residuales que contienen fenol (50 mg/L), con una tasa de eliminación del 90% en 2 horas, una capacidad de procesamiento anual de $5 \times 10^4 \text{ m}^3$ y un costo operativo de 1,8 yuanes/tonelada. La eficiencia del tratamiento de WO_3 para aguas residuales aceitosas (DQO 300 mg/L) alcanzó el 80% (1,5 h), demostrando su adaptabilidad en el tratamiento complejo de aguas residuales.

La estabilidad cíclica y la fotocorrosión son desafíos clave en la aplicación de WO_3 . Tras 20 ciclos, la tasa de eliminación de WO_3 de 50 nm disminuyó del 95 % al 90 %, y no se observó cambio de fase en la difracción de rayos X (DRX). Sin embargo, la pérdida de masa fue del 1 % bajo luz UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) durante 24 horas, ya que W^{6+} se disolvió en WO_4^{2-} . El recubrimiento de SiO_2 (5 nm) redujo la tasa de fotocorrosión al 0,1 % y multiplicó la vida útil por 50. El dopaje con Zn (3 % en peso) mejora la estabilidad de la red, reduciendo la tasa de fotocorrosión al 0,05 % y manteniéndola en el 95 % después de 100 ciclos. Además, la adición de agentes de sacrificio (como metanol $0,1 \text{ M}$) puede inhibir aún más la fotocorrosión y multiplicar la vida útil por 150.

5.1.3 Reducción fotocatalítica de CO_2

El nano- WO_3 en la reducción fotocatalítica de CO_2 tiene como objetivo convertir CO_2 en hidrocarburos como CH_4 y CH_3OH , mitigar el efecto invernadero y producir combustibles. Aunque el potencial de la banda de conducción de WO_3 ($-0,1 \text{ V}$) no es suficiente para reducir directamente CO_2 ($-0,53 \text{ V vs. NHE}$), los cocatalizadores y los diseños de heterojunción lo hacen posible. Xie et al. informaron en 2016 que 20 nm WO_3 convirtió CO_2 a CH_4 bajo carga de Pt (1 % en peso) con un rendimiento de $10 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($\lambda > 420 \text{ nm}$). La ruta de reacción es $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, y Pt reduce la tasa de recombinación en un 60 %. Debido al efecto de resonancia del plasma, el rendimiento de CH_3OH del WO_3 cargado con Au (1 % en peso) alcanzó $12 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, y el borde de absorción se extendió a 600 nm .

La nanoestructura es crucial en la adsorción de CO_2 . La superficie específica de WO_3 a 10 nm es de $55 \text{ m}^2/\text{g}$, y la capacidad de adsorción de CO_2 es de $0,1 \text{ mmol/g}$, muy superior a la del nivel micrométrico ($0,02 \text{ mmol/g}$). Las vacantes de oxígeno forman intermediarios de CO_2^- (pico FTIR de 1350 cm^{-1}), lo que promueve la reacción de reducción. El compuesto $\text{WO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ (1:1) utiliza la banda de conducción de Cu_2O ($-0,7 \text{ V}$), y el rendimiento de CH_4 aumenta a $15 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, y la densidad de fotocorriente alcanza $1,0 \text{ mA/cm}^2$. El sistema $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ combinado con la absorción de luz roja (600 nm) de BiVO_4 puede lograr un rendimiento de CH_3OH de $20 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ y puede reducir las emisiones de CO_2 en 10^3 toneladas por año (dispositivo de 100 m^2).

En aplicaciones reales, un proyecto piloto en 2022 utilizó un catalizador WO_3/Pt de 50 nm para tratar gases residuales industriales (concentración de CO_2 del 5 %) en un simulador solar de 500 W . El rendimiento de CH_4 alcanzó $8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, y la atenuación fue $<5 \%$ después de 1000 horas de funcionamiento, lo que muestra potencial para la industrialización.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.1.4 Aplicaciones fotoelectroquímicas

WO₃ en fotoelectroquímica (PEC) aprovecha su alta densidad de fotocorriente y estabilidad. La densidad de fotocorriente de la película de WO₃ de 20 nm en 1 M H₂SO₄ (AM 1.5G) alcanza 1.5 mA/cm², y la brecha de banda de 2.6 eV proporciona una amplia respuesta espectral. Yang et al. informaron en 2018 que las matrices de nanocables de WO₃ (500 nm de longitud) produjeron hidrógeno a una velocidad de 200 μmol · cm⁻² · h⁻¹ en la división de agua PEC, con una estabilidad que excedió las 100 horas. La fotocorriente de WO₃ dopado con Bi (5 % en peso) aumentó a 2.0 mA/cm² porque Bi aumentó la concentración del portador (10¹⁹ cm⁻³).

El WO₃ también presenta un buen rendimiento en sensores PEC. Por ejemplo, la corriente de respuesta del electrodo WO₃ para la detección de glucosa (0,1 mM) alcanza los 0,1 mA/cm², el rango lineal es de 0,01-1 mM y el límite de detección es de 5 μM. La sensibilidad del electrodo de heterojunción WO₃/TiO₂ para la detección de H₂O₂ alcanza los 500 μA · mM⁻¹ · cm⁻², gracias al efecto sinérgico que mejora la transferencia de electrones.

5.1.5 Materiales fotoluminiscentes

Las propiedades de fotoluminiscencia (PL) del WO₃ se originan en sus estados de defecto y transiciones de banda prohibida. Los puntos cuánticos de WO₃ de 10 nm emiten fluorescencia verde de 500 nm bajo una excitación de 400 nm con un rendimiento cuántico del 20 %. El WO₃ dopado con Eu³⁺ (1 % en peso) emite luz roja a 614 nm con una intensidad tres veces mayor, que se utiliza para el marcado fluorescente. Wang et al. informaron en 2021 que las nanolaminas de WO₃ tienen una eficiencia luminosa de 30 lm/W en LED y una vida útil de 10⁴ horas, lo que las hace adecuadas para pantallas e iluminación.

5.1.6 Diseño de fotocatalizador compuesto

Los fotocatalizadores compuestos mejoran el rendimiento de WO₃ mediante efectos sinérgicos. WO₃ / gC₃ N₄ (1:2) tiene una tasa de producción de hidrógeno de 180 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, una tasa de degradación de MB de 0,12 min⁻¹ y una heterojunción de tipo Z que permite una eficiencia de separación del 95 %. La estructura núcleo-capa de WO₃ / TiO₂ (diámetro del núcleo 20 nm, espesor de la capa 5 nm) tiene una tasa de producción de oxígeno de 100 μmol · g⁻¹ · h⁻¹ y un aumento del 30 % en la estabilidad. WO₃ / ZnO (1:1) tiene una tasa de degradación de fenol de 0,05 min⁻¹ y un rendimiento de CH₄ de 15 μmol · g⁻¹ · h⁻¹. La tasa de producción de hidrógeno de WO₃ / CdS (1:2) es de 220 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, y la tasa de producción de CH₃OH de WO₃ / BiVO₄ es de 20 μmol · g⁻¹ · h⁻¹. La tasa de producción de hidrógeno de WO₃ / MoS₂ (1:1) bajo luz de 700 nm es de 150 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, debido a que el MoS₂ mejora la absorción infrarroja.

5.1.7 Películas y dispositivos fotocatalíticos

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La película fotocatalítica WO_3 se usa ampliamente en vidrio autolimpiable. El ángulo de contacto del recubrimiento WO_3 de 50 nm (calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$) se reduce a 10° , la tasa de degradación del aceite es de $0,05\text{ min}^{-1}$ y el volumen de ventas anual es de 10^5 m^2 . La tasa de eliminación de manchas de café es del 90 % (1 h). En dispositivos de purificación de aire, la película WO_3 de 100 nm (10 W UV) elimina el formaldehído (0,1 ppm) con una eficiencia del 90 % y purifica 10^6 m^3 al año. El reactor industrial (10 m^2) trata 100 L/h de aguas residuales, con una tasa de eliminación de DQO del 80 % y un rendimiento de CH_4 de $500\text{ }\mu\text{mol/h}$. Se espera que el tamaño del mercado alcance los 1000 millones de yuanes (2030).

5.2 Dispositivos electrocrómicos

El óxido de nanotungsteno (Nano- WO_3) se ha convertido en un material fundamental para ventanas inteligentes, pantallas, almacenamiento óptico, pantallas dinámicas, antifalsificación y otras aplicaciones emergentes gracias a sus excelentes propiedades electrocrómicas (EC). Su mecanismo de cambio de color se basa en el efecto sinérgico de la incrustación de iones y la transferencia de carga, lo que permite lograr un cambio de color reversible (como de transparente o amarillo a azul) bajo la acción de un campo eléctrico, acompañado de una modulación significativa de la transmitancia y la reflectancia ópticas. El WO_3 de tamaño nanométrico mejora significativamente la velocidad de respuesta y el rango de modulación gracias a su alta superficie específica ($50\text{-}100\text{ m}^2/\text{g}$) y sus rápidos canales de difusión de iones ($10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$), lo que le confiere ventajas irremplazables en ahorro energético, regulación óptica y visualización de información. En esta sección se detallarán las aplicaciones multidimensionales del WO_3 en el campo del electrocromismo, se analizará su tecnología de preparación, la estrategia de optimización del rendimiento y se analizarán sus perspectivas de industrialización.

5.2.1 Ventanas y pantallas inteligentes

El nano WO_3 en ventanas inteligentes es una de las manifestaciones más maduras de su rendimiento electrocrómico. Las ventanas inteligentes pueden controlar dinámicamente la luz y la temperatura en interiores ajustando la transmitancia óptica de la película de WO_3 , mejorando así la eficiencia energética de los edificios. Su mecanismo de cambio de color se puede describir como: $\text{WO}_3 + x\text{M}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_x\text{WO}_3$ (M^+ es Li^+ , H^+ , etc.), donde la incrustación de M^+ reduce parcialmente W^{6+} a W^{5+} , lo que provoca que el color cambie de transparente a azul oscuro, y el rango de modulación óptica puede alcanzar el 70-80 % (500 nm). El WO_3 nanométrico (tamaño de partícula de 20 nm) presenta un tiempo de respuesta más corto que el WO_3 micrométrico ($10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$) debido al aumento del coeficiente de difusión iónica a $10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$. Por ejemplo, Cong et al. prepararon WO_3 poroso (tamaño de poro de 10 nm) mediante el método hidrotérmico en 2017, acortando el tiempo de cambio de color de 5 s a 2 s y aumentando el rango de modulación del 70 % al 80 %, gracias a los ricos canales iónicos proporcionados por la alta superficie específica ($50\text{ m}^2/\text{g}$).

En aplicaciones prácticas, las ventanas inteligentes WO_3 han demostrado importantes efectos de ahorro energético. En 2019, un edificio de oficinas en Shanghái instaló 1.000 m^2 de ventanas inteligentes WO_3 . Las pruebas demostraron que su transmitancia infrarroja podía ajustarse dinámicamente del 80% al 10%,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

reduciendo la temperatura interior en 5 °C en verano, con una tasa de ahorro energético anual del 30%, ahorrando alrededor de 10^5 yuanes en las facturas de electricidad. El componente principal de este sistema es una película WO_3 de 50 nm preparada por pulverización catódica de RF, combinada con un electrolito sólido (como LiPON), logrando una estabilidad de 10^4 ciclos. Además, las películas WO_3 dopadas con Mo (5 % en peso) pueden optimizar aún más el rango de modulación infrarroja al 85% (1000 nm), lo que tiene un mayor potencial en la conservación de energía de edificios en regiones cálidas (como Oriente Medio), y la tasa de ahorro energético anual puede aumentarse al 35%.

En el campo de las pantallas, el WO_3 se centra en su rápida respuesta y alta resolución. Las pantallas flexibles han sido un tema de investigación de gran interés en los últimos años. Las pantallas construidas con matrices de nanocables de WO_3 (20 nm de diámetro, 500 nm de longitud) presentan un tiempo de respuesta de píxel inferior a 1 s, una resolución de 300 ppp y una estabilidad de ciclo superior a 10^4 veces. En 2021, una empresa de electrónica desarrolló una pantalla de WO_3 sobre un sustrato flexible (PET), que logra cambios en la escala de grises multinivel, de transparente a azul oscuro, ideal para libros electrónicos y dispositivos portátiles. Además, mediante el dopaje con V (5 % en peso), el WO_3 puede lograr una modulación verde (60 % de transmitancia a 550 nm), lo que permite la creación de pantallas multicolor. En comparación con las pantallas de cristal líquido tradicionales, su bajo consumo de energía ($<0,1$ W/cm²) y sus propiedades flexibles las hacen importantes en la próxima generación de la tecnología de pantallas.

5.2.2 Preparación y propiedades de las películas de WO_3

Las películas de WO_3 dependen en gran medida del método de preparación, y las diferentes técnicas les confieren microestructuras y propiedades ópticas únicas. La pulverización catódica por radiofrecuencia es una técnica común para la preparación industrial. Se deposita una película densa de 100 nm sobre un sustrato de vidrio con una potencia de 200 W y una relación O_2/Ar de 1:4. El rango de modulación óptica es del 60%, lo cual es adecuado para la producción a gran escala (producción anual de 10^6 m²). Sin embargo, su largo tiempo de respuesta (unos 5 s) limita el potencial para aplicaciones dinámicas. Por el contrario, el método sol-gel prepara una película porosa de 50 nm calcinando un precursor de $WOCl_4$ a 500 °C. El rango de modulación aumenta al 70% y el tiempo de respuesta se acorta a 3 s, porque la porosidad (20%) aumenta la ruta de difusión de iones. Las matrices de nanocables (de 20 nm de diámetro y 500 nm de longitud) preparadas mediante electrodeposición (Na_2WO_4 0,1 M, pH 7) optimizaron aún más el rendimiento, con un rango de modulación del 75 % y un tiempo de respuesta de solo 2 s. El análisis BET mostró que su área de superficie específica era de hasta 80 m²/g.

La optimización del rendimiento de la película también depende del dopaje y el control de la morfología. La prueba de estabilidad cíclica mostró que la atenuación de la modulación de la película de WO_3 de 20 nm fue inferior al 5% después de 10^4 ciclos, y la nanoestructura redujo eficazmente la tensión ($<0,1$ GPa). El dopaje con Ni (5 % en peso) o Mo (3 % en peso) puede reducir la brecha de banda de 2,6 eV a 2,5 eV, aumentar el rango de modulación al 85% y acortar el tiempo de respuesta a 1,5 s debido a la introducción de estados electrónicos adicionales por los elementos dopantes. El dopaje con Ti (2 % en

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

peso) mejoró significativamente la durabilidad y la vida útil aumentó a 2×10^4 veces. El análisis XRD mostró que la distorsión reticular se redujo en un 10% después de que Ti^{4+} reemplazara a W^{6+} . Además, se prepararon nanohojas de WO_3 bidimensionales (de 5 nm de espesor) mediante el método de exfoliación en fase líquida, y su capacitancia específica alcanzó 450 F/g, lo que es adecuado para dispositivos EC de alta potencia.

En un caso real, en 2020, un equipo de investigación utilizó un método de recubrimiento por pulverización para preparar una película de WO_3 de 200 nm, logrando un rango de modulación del 65% a un voltaje de 1 V, con un costo de tan solo 20 yuanes/m², lo que demuestra el potencial de una preparación económica. Sin embargo, al aumentar el espesor de la película a 500 nm, el rango de modulación se redujo al 50% y el tiempo de respuesta se extendió a 8 s, lo que indica que el equilibrio entre la nanoescala y la morfología es crucial para el rendimiento.

5.2.3 Sistema electrocrómico de estado sólido

El sistema EC de estado sólido logra un efecto de cambio de color dual al combinar WO_3 con un contraelectrodo (como NiO), lo que mejora el rendimiento y la estabilidad del dispositivo. WO_3 , como material de cambio de color del cátodo, combinado con NiO (cambio de color del ánodo) aumenta el rango de modulación del 70% del WO_3 simple al 90%, y el color cambia de transparente a azul oscuro, con un rango de modulación infrarroja del 80% (1000 nm). La elección del electrolito sólido es la clave para el diseño del sistema. LiPON (Li^+ conductividad 10^{-6} S/cm, espesor 1 μm) es el material preferido. Al dopar F (5% en peso), su conductividad puede aumentarse a 10^{-5} S/cm y el tiempo de respuesta puede acortarse de 3 s a 2 s. El Ta_2O_5 (conductividad de 10^{-7} S/cm) es adecuado para uso a largo plazo gracias a su alta estabilidad (vida útil de 5×10^4 veces). El electrolito en gel basado en PVDF-HFP (conductividad de 10^{-4} S/cm) presenta un buen rendimiento en dispositivos flexibles, con una degradación del rendimiento inferior al 3% tras flexionarse 10^3 veces.

La estructura típica de los dispositivos de estado sólido es vidrio/ITO/ WO_3 /LiPON/NiO/ITO. Mediante la tecnología de sellado por prensado en caliente, se logra una producción anual de 10^6 m² y el costo se reduce a 50 yuanes/m². En 2021, una empresa desarrolló una ventana inteligente basada en esta estructura, que mantuvo un rango de modulación del 85% en el rango de -20 °C a 80 °C, mostrando una excelente adaptabilidad térmica. Los dispositivos EC flexibles utilizan sustratos de PET y matrices de nanocables de WO_3 (500 nm de longitud), con un radio de curvatura de 5 mm y un rango de modulación del 70%, que son adecuados para dispositivos portátiles. Los dispositivos basados en sustratos de poliimida (PI) aún mantienen un rango de modulación del 65% a 150 °C y una vida útil de 3×10^4 veces, ampliando escenarios de aplicación de alta temperatura como los parabrisas de automóviles.

Los desafíos de los sistemas de estado sólido residen en la resistencia de la interfaz y el envejecimiento del electrolito. Estudios han demostrado que la resistencia de la interfaz WO_3 /LiPON aumenta un 20% después de 10^4 ciclos. Mediante la inserción de una capa amortiguadora de ZnO de 5 nm, el aumento de la resistencia se puede reducir al 5% y la vida útil se puede extender a 8×10^4 veces. Además, el LiPON absorbe la humedad en condiciones de alta humedad (HR > 80%), lo que resulta en una disminución del

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

30 % en la conductividad. El uso de un recubrimiento hidrófobo de SiO₂ (10 nm) puede reducir su impacto al 10 %, lo que garantiza la aplicación de dispositivos en entornos cálidos y húmedos.

5.2.4 Almacenamiento óptico y visualización de información

Las propiedades electrocrómicas del WO₃ le otorgan ventajas únicas en el campo del almacenamiento óptico. En 2019, Lee et al. informaron sobre un dispositivo de almacenamiento de película delgada de WO₃ (50 nm) que logra la escritura y el borrado de datos mediante la regulación de los cambios de color mediante campos eléctricos, con una densidad de almacenamiento de 10² bit/cm² y un tiempo de respuesta inferior a 1 s. Las pruebas cíclicas muestran que la degradación del rendimiento después de 10³ lecturas y escrituras es inferior al 2%, lo que indica su potencial en el almacenamiento no volátil. El principio de funcionamiento se basa en la reversibilidad electroquímica del WO₃. El Li⁺ se incrusta bajo un voltaje positivo (+1 V) para formar Li_xWO₃ azul, y el estado transparente se restaura bajo un voltaje inverso (-1 V). El cambio de color corresponde a los estados "1" y "0". El WO₃ dopado con Mo (3 % en peso) aumenta la densidad de almacenamiento a 2×10² bit/cm² y su modulación de banda prohibida mejora el contraste de color (90 %).

En la visualización de información, la capacidad de modulación multicolor de WO₃ ofrece nuevas ideas para el cifrado y la lucha contra la falsificación. Mediante la adición de V (5 % en peso) y Ni (5 % en peso), WO₃ puede lograr una conmutación tricolor amarillo-azul-verde. En combinación con una estructura de nanorrejilla (periodo de 200 nm), la reflectividad cambia un 90 %. En 2022, una empresa desarrolló una etiqueta antifalsificación basada en WO₃, que utiliza su cambio de color dinámico (tiempo de respuesta de 0,5 s) para lograr el cifrado de códigos QR, con ventas anuales de 5×10⁴ m². En comparación con los medios de almacenamiento óptico tradicionales (como los DVD), el bajo consumo de energía (0,05 W/cm²) y la alta estabilidad de los dispositivos WO₃ los hacen competitivos en el almacenamiento portátil.

5.2.5 Visualización dinámica y lucha contra la falsificación

El WO₃ en pantallas dinámicas se beneficia de su rápida respuesta y alta resolución. El tiempo de respuesta de una película de WO₃ de 50 nm sobre un sustrato flexible es inferior a 0,5 s, y la densidad de píxeles alcanza los 500 ppp, ideal para pantallas de tinta electrónica y vallas publicitarias dinámicas. En 2021, un equipo de investigación preparó matrices de píxeles de WO₃ mediante tecnología de impresión de inyección de tinta, logrando una pantalla en escala de grises de 256 niveles, un consumo de energía de tan solo 0,08 W/cm² y una vida útil de 5×10⁴ veces. El WO₃ dopado con Mo (5 % en peso) amplía aún más el rango de modulación infrarroja hasta el 85 % (1200 nm) para pantallas termográficas, con una producción anual estimada de 200 millones de yuanes.

En aplicaciones antifalsificación, las nanoflores de WO₃ (100 nm de diámetro) se preparan mediante un método hidrotérmico, y su rango de modulación en pantallas holográficas alcanza el 95 %, con una vida útil de 10⁵ veces. El principio de funcionamiento se basa en el efecto de plasma superficial inducido por

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

un campo eléctrico, y el pico de reflexión oscila entre 450 nm y 600 nm, reconocible a simple vista. En 2022, una marca de lujo adoptó las etiquetas holográficas de WO₃, con ventas anuales de 10⁵ unidades y una tasa de reconocimiento antifalsificación del 99 %. En comparación con la tecnología antifalsificación fluorescente tradicional, el WO₃ ofrece mayores ventajas en términos de dinámica y durabilidad (atenuación del rendimiento <1 % tras 1000 h de envejecimiento por UV).

5.2.6 Aplicaciones emergentes

El WO₃ en espejos electrocrómicos puede lograr una función antideslumbrante. Por ejemplo, el espejo retrovisor de un automóvil utiliza una película de WO₃ de 100 nm, cuyo tiempo de cambio de color es de 3 s, su reflectividad disminuye del 80 % al 10 % y su volumen de ventas anual alcanza las 10⁵ unidades. El voltaje de funcionamiento es de 1,5 V, el consumo de energía es de 0,1 W y la vida útil es de 2 × 10⁴ veces, lo que resulta adecuado para la seguridad en la conducción nocturna. El rango de modulación del espejo de WO₃ dopado con Ag (1 % en peso) aumenta al 85 % a 500 nm, y su reflectividad disminuye al 8 %, lo que mejora el efecto antideslumbrante.

En la gestión térmica dinámica, el rango ajustable de transmitancia infrarroja de WO₃ (10%-80%) lo hace adecuado para la construcción de muros cortina y el control térmico de naves espaciales. En 2020, un proyecto aeroespacial utilizó un recubrimiento de WO₃ dopado con Mo (100 nm), con una reflectividad del 90% (>100 °C) en la banda por encima de 1000 nm, y una tasa de ahorro energético anual del 20%. La película de WO₃ con sensores de temperatura y humedad integrados (tiempo de respuesta <5 s) amplía aún más los escenarios de aplicación, como las ventanas de monitoreo ambiental en hogares inteligentes, con una sensibilidad de respuesta a la humedad del 10% HR y un rango de respuesta de temperatura de -10 °C a 80 °C. Se estima que para 2030, la escala de WO₃ en el mercado de hogares inteligentes alcanzará los mil millones de yuanes, con una tasa de crecimiento anual del valor de la producción del 15%.

Otras aplicaciones emergentes incluyen la integración de WO₃ en dispositivos portátiles. La película de WO₃ (50 nm) basada en un sustrato de fibra de carbono ofrece una función EC flexible, con un radio de curvatura de 3 mm y un rango de modulación del 65 %, ideal para gafas inteligentes. En 2022, una startup lanzó lentes inteligentes de WO₃ con una producción anual de 5×10⁴ pares, que tuvieron una excelente acogida en el mercado.

5.3 Sensor de gas

El nano-WO₃, utilizado en sensores de gases, se beneficia de su alta sensibilidad, respuesta rápida y selectividad para diversos gases. Puede detectar gases ambientales, biogases y sustancias volátiles relacionadas con la seguridad alimentaria. Su mecanismo de detección de gases se basa en la adsorción superficial y la transferencia de carga, y la nanoestructura (partículas, alambres, láminas) aumenta significativamente la densidad del sitio activo (10¹⁸ -10¹⁹ m⁻²), mejorando así el rendimiento de la detección. Esta sección explorará exhaustivamente la aplicación del WO₃ en la detección de gases y analizará su mecanismo de detección, su estrategia de optimización y casos prácticos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.3.1 Detección de gases ambientales como NO₂ , H₂ , CO

La capacidad del WO₃ para detectar gases ambientales proviene de sus propiedades semiconductoras de tipo n, y la adsorción de moléculas de gas cambia la resistencia de la superficie. Para NO₂ (gas oxidante), la superficie del WO₃ captura electrones para formar NO₂⁻ y la resistencia aumenta. La respuesta (R_g / R_a) de WO₃ de 20 nm a 10 ppb de NO₂ es 50, el tiempo de respuesta es inferior a 5 s y el límite de detección es tan bajo como 5 ppb. En 2010, Zheng et al. prepararon nanocables de WO₃ (20 nm de diámetro) mediante el método hidrotérmico, y la respuesta a 50 ppb de NO₂ alcanzó 60, porque la alta relación de aspecto (10:1) aumentó los sitios de adsorción (1,2 × 10¹⁸ m⁻²). Para H₂ (gas reductor), WO₃ se reduce (W⁶⁺ → W⁵⁺), la resistencia disminuye y la respuesta para 50 ppb de H₂ es 20 con un tiempo de recuperación de 15 s.

La detección de CO y compuestos orgánicos volátiles (VOC) también tuvo un buen desempeño. La respuesta para 100 ppb de CO fue de 10 y la respuesta para 50 ppm de etanol fue de 30, debido a que el CO y el etanol reaccionaron con el oxígeno superficial para liberar electrones. Otros gases como NH₃ (100 ppb, respuesta de 15) y H₂S (10 ppb, respuesta de 25) demostraron aún más la capacidad de detección de amplio espectro de WO₃ . La respuesta de las nano hojas (5 nm de espesor) a NO₂ aumentó a 60 debido al plano cristalino expuesto (002) (energía superficial de 0,8 J/m²), que es mejor que la morfología de la partícula (respuesta de 50). En 2021, una fábrica implementó sensores WO₃ para monitorear gases residuales industriales (concentración de NO₂ de 20 ppb), y se operaron 10⁴ sensores anualmente con una atenuación de sensibilidad de menos del 5%, lo que demuestra su confiabilidad en el monitoreo ambiental.

5.3.2 Detección de biogás

El WO₃ en la detección de biogás ha recibido una amplia atención en los últimos años, especialmente para el análisis del aliento para diagnosticar enfermedades. La acetona es un marcador de diabetes. Kim et al. informaron en 2020 que el WO₃ de 20 nm respondió a 1 ppm de acetona en 30, con un tiempo de respuesta de 10 s y una mejor selectividad que el etanol (ratio de respuesta 2:1). Su mecanismo implica la reacción de oxidación de la acetona con el oxígeno superficial (CH₃COCH₃ + 8O⁻ → 3CO₂ + 3H₂O + 8e⁻), que libera electrones para reducir la resistencia. La respuesta del acetaldehído (marcador de cáncer de pulmón, 0,5 ppm) es 25, porque la baja barrera de oxidación (0,3 eV) del acetaldehído mejora la actividad de la reacción.

En aplicaciones reales, en 2021, un hospital probó el rendimiento de los sensores WO₃ en el análisis del aliento, detectando concentraciones de acetona (0,1-5 ppm) en 50 pacientes con una sensibilidad de 0,05 ppm y una precisión del 95 %, con unas ventas anuales de 10⁴ . Además, el WO₃ tiene una respuesta de 20 al amoníaco (un marcador de enfermedad renal, 1 ppm) y, combinado con un microcalentador (50 °C), logra una detección portátil con un consumo de energía de tan solo 0,2 W, lo que demuestra su potencial en el diagnóstico médico.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.3.3 Pruebas de seguridad alimentaria

WO₃ en el campo de la seguridad alimentaria se centra en la detección de gases volátiles producidos por el deterioro de los alimentos, como H₂S y NH₃. H₂S es un marcador del deterioro de la carne. La respuesta de 10 ppb de H₂S es 25, y el límite de detección es 5 ppb, porque la alta afinidad electrónica del sulfuro (2,5 eV) mejora la adsorción. NH₃ (50 ppb, respuesta 20) está relacionado con la descomposición de proteínas. En 2022, una planta de procesamiento de alimentos implementó 5 sensores de WO₃ de 10³ para monitorear la frescura de la carne de la cadena de frío y detectó la concentración de H₂S (<20 ppb) en tiempo real con una tasa de precisión del 98%, ahorrando 10⁶ yuanes en pérdidas anuales.

Además, el WO₃ presenta una respuesta de 15 al etanol (marcador de fermentación, 10 ppm), lo que permite el control de calidad del vino. La matriz de nanocables (200 nm de longitud) aumenta la respuesta a 20 gracias a la alta densidad de sitios activos (1,5 × 10¹⁸ m⁻²), y el tiempo de recuperación se reduce a 10 s. En comparación con la cromatografía de gases tradicional, su bajo coste (5 yuanes/unidad) y su portabilidad hacen de los sensores de WO₃ una opción más ventajosa para la monitorización de la seguridad alimentaria.

5.3.4 Dopaje y mejora de la sensibilidad

El dopaje es una estrategia clave para mejorar el rendimiento de detección de gases de WO₃. El metal noble Pt (0,5 % en peso) se introdujo por fotodeposición y la respuesta a 10 ppb de NO₂ aumentó a 100, y el límite de detección disminuyó a 5 ppb, porque Pt catalizó la descomposición de NO₂ y redujo la barrera de energía de reacción (de 0,25 eV a 0,15 eV). La respuesta de WO₃ dopado con Au (1 % en peso) a H₂ aumentó a 30, y el efecto de resonancia de plasma mejoró la respuesta a la luz de 600 nm. El dopaje con metales de transición como Fe (3 % en peso) aumentó la respuesta de H₂ en un 30 % y la selectividad en un 50 %, porque Fe³⁺ introdujo un nivel de energía intermedio (2,0 eV). La dopación con Cu (2 % en peso) redujo la energía de activación de 0,2 eV a 0,15 eV y la respuesta a NH₃ aumentó a 25.

El diseño de heterojunción optimiza aún más el rendimiento. WO₃ / SnO₂ (1:1) aumenta la respuesta de NO₂ a 80 y acorta el tiempo de respuesta a 3 s mediante un efecto sinérgico, ya que la banda de conducción (-0,1 V) de SnO₂ mejora la transferencia de electrones. La respuesta de WO₃ / ZnO (1:1) a NH₃ aumenta a 20 y la selectividad aumenta un 40 %. El análisis BET muestra que su superficie específica alcanza los 60 m²/g. El proceso de dopaje hidrotérmico (180 °C, 12 h) garantiza una uniformidad del 95 %, y la rentabilidad es máxima cuando el contenido de Pt es del 0,5 % en peso (costo: 2 yuanes/g). En 2020, un equipo preparó nanofibras de WO₃/Pt mediante electrohilado, con una respuesta al CO de 15 y una estabilidad de ciclo de 10⁴ veces, mostrando un excelente potencial de industrialización.

5.3.5 Desarrollo de microsensores

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La miniaturización es la tendencia de desarrollo de los sensores WO_3 . La tecnología MEMS integra nanocables de WO_3 (20 nm) sobre un sustrato de silicio, lo que reduce el tamaño del sensor a 1 mm^2 , manteniendo inalterado el límite de detección de 5 ppb de NO_2 y consumiendo solo 0,1 W de energía. El sensor flexible utiliza una película de WO_3 de 50 nm sobre un sustrato de PET con un radio de curvatura de 10 mm, una respuesta de 15 al CO y una vida útil de 1 año. La tecnología asistida por UV (10 W) reduce la temperatura de funcionamiento de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, con una respuesta de NO_2 de 40 y una reducción del 80 % en el consumo de energía. El WO_3 mejorado con plasma de baja temperatura ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) tiene una respuesta de 25 a la acetona, lo que lo hace adecuado para dispositivos portátiles.

En 2021, una fábrica implementó 10 microsensores WO_3 para la monitorización en tiempo real de NO_2 (concentración de 10-50 ppb), con un coste anual de unos 10^6 yuanes y una tasa de transmisión de datos del 99 %. El sensor flexible WO_3 detecta etanol (5 ppm) en una pulsera inteligente, con un tiempo de respuesta de 8 s, un consumo de energía de 0,05 W y unas ventas anuales de 5×10^3 unidades. Los retos de la miniaturización residen en la integración y la disipación térmica. Al optimizar la capa aislante de SiO_2 (5 nm), la pérdida de calor se reduce al 10 % y la vida útil se extiende a dos años.

5.3.6 Desafíos y direcciones futuras

Los sensores WO_3 incluyen interferencia de humedad y estabilidad a largo plazo. Con alta humedad (HR > 80%), la respuesta de NO_2 cae un 20% debido a que las moléculas de agua compiten por los sitios de adsorción. El recubrimiento hidrofóbico de PDMS (5 nm) puede reducir la interferencia al 5% y restaurar la respuesta al 95%. En términos de estabilidad a largo plazo, la sensibilidad decae un 10% después de 1 año. El recubrimiento de Al_2O_3 (3 nm) extiende la vida útil a 3 años y reduce el decaimiento al 5%. El problema de selectividad se resuelve mediante el diseño de la matriz. Por ejemplo, la tasa de reconocimiento de NO_2 , H_2 y CO mediante la combinación de $\text{WO}_3 / \text{Pt} + \text{WO}_3 / \text{Cu}$ alcanza el 95%, que aumenta al 98% cuando se combina con algoritmos de aprendizaje automático (máquinas de vectores de soporte).

Las futuras tendencias incluyen la integración multifuncional y la detección inteligente. En 2022, un equipo desarrolló un sensor de matriz WO_3 que integra funciones de detección de temperatura ($\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) y humedad ($\pm 2 \text{ } \%$ HR) para la monitorización de la calidad del aire interior, con una producción anual estimada de 500 millones de yuanes. Además, la red de sensores WO_3 basada en IoT puede monitorizar gases a nivel urbano, y se prevé que el tamaño del mercado alcance los 1000 millones de yuanes para 2030, con una tasa de crecimiento anual del 12 %.

5.4 Materiales de almacenamiento de energía

El nano- WO_3 , utilizado en el campo del almacenamiento de energía, abarca diversos sistemas, como baterías de iones de litio, supercondensadores, baterías de iones de sodio, baterías de iones de magnesio, baterías de iones de calcio y fuentes de energía flexibles. Su alta capacidad teórica (693 mAh /g), sus propiedades pseudocapacitivas (500-700 F/g) y su capacidad de transferencia multielectrónica lo convierten en un candidato clave para la próxima generación de materiales de almacenamiento de energía.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Esta sección analizará en profundidad el mecanismo de acción, la optimización del rendimiento y las perspectivas de aplicación del WO₃ en el almacenamiento de energía.

5.4.1 Electrodo negativo de la batería de iones de litio

El WO₃ en el ánodo de la batería de iones de litio (LIB) se basa en su inserción/ desinserción reacción: $WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xWO_3$, con una capacidad teórica de 693 mAh /g. El coeficiente de difusión de partículas de WO₃ de 20 nm es de 10⁻⁸ cm²/s, con una capacidad real de 600 mAh /g y una tasa de retención del 90 % después de 500 ciclos. La estructura porosa (porosidad del 20 %) controla la expansión del volumen en un 50 %, y el análisis SEM muestra que las partículas permanecen intactas después del ciclo. El compuesto de WO₃/grafeno (1:2) se sintetizó por método hidrotérmico, con una conductividad aumentada a 10 S/cm, una capacidad de 800 mAh /g y una atenuación inferior al 5 % después de 10³ ciclos. WO₃/CNT (1:1) tiene una capacidad de 750 mAh /g y una vida útil de 1500 veces, porque la red tridimensional de CNT alivia la tensión (<0,2 GPa).

Las pruebas de carga y descarga rápidas muestran que la capacidad es de 400 mAh /g a una tasa de 5C, y el tiempo de carga es de solo 12 minutos. En 2021, una empresa de baterías aplicó electrodos negativos de WO₃/grafeno a baterías de vehículos eléctricos, con una producción anual de 10⁵ bloques y un aumento del 10% en la autonomía de crucero (unos 50 km). La capacidad de WO₃ dopado con Mo (5 % en peso) aumentó a 820 mAh /g, porque Mo⁶⁺ aumentó la conductividad electrónica (15 S/ cm). Sin embargo, la primera eficiencia coulombiana de WO₃ es baja (70 %), que puede aumentarse al 90 % mediante un tratamiento de prelitación (contenido de Li 10 % en peso), allanando el camino para la industrialización.

5.4.2 Electrodo de supercondensadores

Las propiedades pseudocapacitivas de WO₃ se derivan de la reacción redox de W^{6+}/W^{5+} , con una capacitancia específica de 500 F/g y una densidad de potencia de 10 kW/kg. Kim et al. informaron en 2018 que la capacitancia específica de las nanohojas de WO₃ de 5 nm aumentó a 600 F/g, la densidad de energía fue de 50 Wh /kg y la tasa de retención fue del 95% después de 10 ciclos. Las matrices de nanohojas (10 nm de espesor) se cultivaron mediante el método hidrotérmico, los canales iónicos aumentaron en un 50% y la densidad de potencia se incrementó a 15 kW/kg. El voltaje de los condensadores WO₃//WO₃ simétricos fue de 1,2 V y la densidad de energía fue de 40 Wh /kg; el voltaje del carbón activado WO₃// asimétrico alcanzó 1,8 V y la densidad de energía aumentó a 60 Wh /kg.

El compuesto WO₃ / MnO₂ (1:1) aumenta la capacitancia específica a 700 F/g mediante un efecto sinérgico, y la pseudocapacitancia de MnO₂ (400 F/g) complementa al WO₃. En 2022, un equipo desarrolló un electrodo de WO₃ /fibra de carbono con una capacitancia específica de 650 F/g. Tras una prueba de flexibilidad (radio de curvatura de 5 mm), la atenuación del rendimiento fue <2 %, lo que lo hace adecuado para dispositivos portátiles. El reto de los supercondensadores reside en su baja densidad energética (<100 Wh /kg), que puede aumentarse a 80 Wh /kg optimizando el electrolito (como 1 M LiClO₄), que está cerca del nivel de las baterías de litio.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.4.3 Aplicación de baterías de iones de sodio

El WO_3 en baterías de iones de sodio (SIB) se debe a su bajo coste y alta capacidad. La capacidad de primera descarga de WO_3 de 20 nm es de 350 mAh /g, mientras que la capacidad teórica es de 300 mAh /g. Sin embargo, la expansión de volumen es del 60 % y se desintegra en un 20 % tras 100 ciclos. El compuesto WO_3/C reduce la expansión al 30 % y mejora la tasa de retención al 90 %. La optimización del electrolito (como 1 M NaPF_6 en EC/DMC) aumenta la capacidad a 400 mAh /g, la eficiencia coulombiana es del 99 % y la vida útil se prolonga hasta 500 veces. WO_3/rGO (1:2) tiene una capacidad de 450 mAh /g y se desintegra en <5 % tras 800 ciclos, ya que la red conductora de rGO (20 S/cm) mejora el transporte de electrones.

Con MoO_3 (capacidad 350 mAh /g), WO_3 tiene una capacidad un 20 % mayor pero una conductividad menor (10^{-1} S/cm). En 2021, un determinado proyecto de almacenamiento de energía utilizó un electrodo negativo WO_3/C , con una producción anual de 5×10^4 bloques de SIB a un coste de <0,5 yuanes/ Wh , lo que resulta adecuado para el almacenamiento de energía en red. El reto radica en la resistencia a la difusión de Na^+ (10^{-9} cm²/s), que puede aumentarse a 5×10^{-9} cm²/s dopando Sn (3 % en peso), y la capacidad se incrementa a 470 mAh /g.

5.4.4 Aplicación de baterías de iones de magnesio

WO_3 utiliza sus propiedades de transferencia multielectrónica en baterías de iones de magnesio (MIB), con una capacidad teórica de 500 mAh /g. Zhang et al. informaron en 2021 que la capacidad de WO_3 de 10 nm en un electrolito de MgCl_2 0,5 M era de 300 mAh / g , con una tasa de retención del 85 % después de 200 ciclos. El mecanismo es la incrustación/desincrustación de Mg^{2+} ($\text{WO}_3 + x\text{Mg}^{2+} + 2x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}_x\text{WO}_3$), la nanoestructura reduce la resistencia a la difusión ($D=10^{-9}$ cm²/s). El compuesto WO_3/C aumenta la capacidad a 350 mAh /g y la expansión de volumen se reduce al 40 %. El SEM muestra que la capa de carbono (5 nm) amortigua eficazmente la tensión.

En pruebas reales, la capacidad del electrodo WO_3/C a una tasa de 0,1 C alcanzó los 320 mAh /g, con una tasa de retención del 90 % tras 300 ciclos. En comparación con el TiO_2 (capacidad de 200 mAh /g), el WO_3 presenta una clara ventaja en capacidad, pero la alta densidad de carga del Mg^{2+} provoca una atenuación de los ciclos. Mediante la optimización del electrolito (como 0,3 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$), la capacidad aumentó a 380 mAh /g y la vida útil se multiplicó por 500, lo que permitió la MIB de alta densidad energética.

5.4.5 Aplicación de la batería de iones de calcio

El WO_3 en baterías de iones de calcio (CIB) es un campo emergente con una capacidad teórica de aproximadamente 400 mAh /g. En 2022, un equipo informó que la capacidad de WO_3 de 20 nm en un electrolito de CaCl_2 0,5 M alcanzó los 200 mAh /g, con una tasa de retención del 80 % tras 100 ciclos. La reacción es $\text{WO}_3 + x\text{Ca}^{2+} + 2x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_x\text{WO}_3$; las nanopartículas reducen la resistencia a la difusión

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

del Ca^{2+} ($D=5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). La capacidad del compuesto de $\text{WO}_3/\text{fibra de carbono (1:1)}$ aumentó a 250 mAh /g, la expansión se redujo al 35 % y la vida útil se multiplicó por 300.

En comparación con las baterías de iones de litio (SIB), las baterías de iones de litio (CIB) son más económicas (abundan las reservas de Ca), pero la baja conductividad del electrolito (10^{-3} S/cm) limita su rendimiento. Al utilizar un electrolito de $0,2 \text{ M Ca}(\text{BF}_4)_2$, la conductividad aumenta a $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ y la capacidad a 280 mAh /g. En 2023, un proyecto piloto probó las baterías de iones de litio (CIB) de WO_3/C , con una producción anual de 10^3 bloques y una densidad energética de 100 Wh /kg, lo que demuestra su potencial en el almacenamiento de energía a bajo coste.

5.4.6 Nuevos dispositivos de almacenamiento de energía

Los dispositivos flexibles de almacenamiento de energía son una importante aplicación del WO_3 . La capacitancia específica de los nanocables de WO_3 (500 nm) sobre tejido de carbono alcanza los 400 F/g, y no se produce atenuación tras doblarse 10^3 veces, lo que resulta adecuado para relojes inteligentes. En 2022, una empresa desarrolló una fuente de alimentación flexible de WO_3 con una producción anual de 500 millones de yuanes y un consumo de energía de $0,1 \text{ W/cm}^2$. La batería de iones de zinc WO_3/Zn tiene una capacidad de 200 mAh /g, un voltaje de 1,5 V, una tasa de retención del 90 % tras 500 ciclos y un coste de 0,3 yuanes/Wh. En baterías de estado sólido, la capacidad del compuesto WO_3/PEO es de 150 mAh /g, con una seguridad mejorada en un 30 % y un funcionamiento estable entre $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ y $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

En las baterías de iones de aluminio (AIB), la capacidad de WO_3 alcanza los 100 mAh /g (1 M de electrolito de AlCl_3), con una tasa de retención del 85 % tras 200 ciclos. El compuesto de WO_3/C aumenta la capacidad a 120 mAh /g, lo que demuestra su potencial en baterías de alta seguridad. Se estima que para 2030, el mercado de WO_3 en nuevos dispositivos de almacenamiento de energía alcanzará los 1000 millones de yuanes, con una tasa de crecimiento anual del 15 %.

5.5 Otras aplicaciones

El nano- WO_3 le otorga amplias posibilidades de aplicación en recubrimientos termocrómicos y antibacterianos, pigmentos, conversión fototérmica, pilas de combustible, blindaje electromagnético, materiales piezoeléctricos y otros campos emergentes. En esta sección se analizará en detalle el mecanismo y el valor práctico de estas aplicaciones.

5.5.1 Materiales termocrómicos

La propiedad termocrómica del WO_3 se origina del aumento de las vacantes de oxígeno cuando la temperatura sube ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$), el color cambia de amarillo a azul y la reflectividad disminuye en un 50 %. La dopación con V (5 % en peso) reduce la temperatura de cambio de color a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y la modulación de amplitud de la reflectividad aumenta al 60 %. La tasa de ahorro anual de energía del WO_3 de 20 nm preparado por el método hidrotérmico en recubrimientos de edificios alcanza el 15 %. El WO_3 dopado con Mo (5 % en peso) tiene un rango de modulación del 85 % en la banda por encima de 1000 nm y se

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

utiliza para recubrimientos de control térmico de naves espaciales con una reflectividad del 90 % (>100 °C). En 2021, un determinado proyecto aeroespacial probó el recubrimiento WO₃ /Mo, que funcionó de forma estable a 500 °C durante 1000 h con una pérdida de masa de <0,1 %, mostrando una excelente resistencia al calor.

En aplicaciones reales, la temperatura de cambio de color del recubrimiento termocrómico WO₃ en vidrio de automóviles es de 50 °C, la reflectividad se reduce del 70 % al 20 %, la temperatura interior del vehículo se reduce en 8 °C en verano y el volumen de ventas anual es de 5 × 10⁴ m². El reto reside en la alta sensibilidad de la temperatura de cambio de color. Mediante la adición de Nb (3 % en peso), el rango de temperatura se puede ampliar a 20-60 °C para satisfacer diversas necesidades.

5.5.2 Recubrimiento antimicrobiano

La actividad fotocatalítica del WO₃ genera radicales libres ·OH, capaces de eliminar el 99,9 % de Escherichia coli (30 min, UV). El compuesto WO₃/Ag (1:0,1) aumenta la tasa de esterilización al 99,99 % mediante un efecto sinérgico, y la liberación de Ag⁺ mejora la persistencia antibacteriana. En 2021, un hospital aplicó un recubrimiento de WO₃ de 20 nm a bisturíes, lo que redujo la tasa de infección en un 80 % y permitió producir 10⁴ piezas al año. La prueba de eficacia antibacteriana mostró que la tasa de eliminación de WO₃ de 50 nm para Staphylococcus aureus alcanzó el 95 % (1 h), y la prueba MTT confirmó su no citotóxico.

WO₃/ TiO₂ bajo luz visible alcanza el 90%, ya que el TiO₂ amplía el rango de respuesta lumínica (400-500 nm). En 2022, un espacio público adoptó el recubrimiento de WO₃/ TiO₂ (100 m²), y la concentración bacteriana disminuyó de 10⁴ UFC/ml a 10² UFC/ml, con un mercado anual estimado en 500 millones de yuanes. El desafío radica en la dependencia lumínica. Mediante el dopaje con Cu (2 % en peso), se logró una antibacteriana oscura (tasa de esterilización del 70%), ampliando los escenarios de aplicación.

5.5.3 Pigmentos y aditivos cerámicos

El WO₃ es un pigmento amarillo con una reflectividad del 30 % (450 nm), una cromaticidad de L*=80 y una diferencia de color de ΔE < 1 tras 1000 h de irradiación UV, superior a la del ZnO (ΔE=3). En 2021, una empresa de pinturas produjo pintura WO₃ con una producción anual de 10³ toneladas y un coste de 50 yuanes/kg. En cerámica, el WO₃ (5 % en peso) se prepara mediante un método en fase sólida, lo que aumenta la dureza de HV 500 a HV 600 y la resistencia térmica a 1200 °C, con una producción anual de 200 millones de yuanes. La adición de WO₃ (1 % en peso) a los plásticos aumenta su resistencia térmica a 300 °C, lo que lo hace adecuado para el recubrimiento de tuberías industriales, con un volumen de ventas anual de 5×10³ toneladas.

Los pigmentos WO₃ se deben a su inercia química, pero su tasa de disolución aumenta hasta el 0,5 %/h en un entorno ácido (pH < 4). Al recubrirlos con SiO₂ (5 nm), la tasa de disolución se reduce al 0,1 %/h y la resistencia a la intemperie se mejora en un 50 %, lo que garantiza su uso en exteriores.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.5.4 Materiales de conversión fototérmica

La capacidad de conversión fototérmica del WO_3 se debe a su alta absorción en el infrarrojo cercano (>1000 nm). Yang et al. informaron en 2020 que el WO_3 de 20 nm tenía una eficiencia fototérmica del 50 % con un láser de 808 nm (1 W/cm^2), con un aumento de temperatura de hasta 60°C , lo que lo hacía adecuado para la terapia fototérmica del cáncer. La eficiencia fototérmica del compuesto $\text{WO}_3/\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ aumentó al 60 % debido a que el dopaje con Cs mejoró el efecto de resonancia del plasma. En 2021, un proyecto solar utilizó un recubrimiento de WO_3/Cs (100 nm), con una generación de energía anual de 10^5 kWh y un aumento de la eficiencia del 20 %.

En aplicaciones prácticas, la velocidad de calentamiento del recubrimiento fototérmico WO_3 sobre vidrio arquitectónico alcanza 1°C/min , la temperatura interior en invierno aumenta 5°C y el ahorro energético anual es del 10 %. El reto reside en la dependencia de la temperatura de la eficiencia fototérmica. Mediante la adición de W (5 % en peso), la eficiencia se puede estabilizar al 55 % ($20\text{-}80^\circ\text{C}$), lo que permite un uso eficiente.

5.5.5 Catalizadores de pilas de combustible

El WO_3 se utiliza como portador o cocatalizador del Pt en celdas de combustible. La actividad de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) de WO_3/Pt (1:0,5) en celdas de combustible de metanol directo alcanza $0,8 \text{ mA/cm}^2$, superior a la del Pt puro ($0,6 \text{ mA/cm}^2$), ya que el WO_3 mejora la dispersión del Pt (tamaño de partícula: 5 nm). Las pruebas de estabilidad cíclica muestran que la disminución de la actividad es $<10\%$ después de 5000 ciclos, y el costo se reduce a 50 yuanes/g. En 2022, una fuente de alimentación portátil utiliza el catalizador WO_3/Pt , con una producción anual de 10^4 unidades y una densidad de potencia de $0,5 \text{ W/cm}^2$.

La superficie ácida del WO_3 (pH 2-3) mejora la antitoxicidad del Pt (aumenta la tolerancia al CO en un 30 %), pero su baja conductividad (10^{-1} S/cm) limita su rendimiento. Al dopar con Mo (5 % en peso), la conductividad aumenta a 5 S/cm y la actividad de ORR a $0,9 \text{ mA/cm}^2$, lo que ofrece una nueva opción para las pilas de combustible de alto rendimiento.

5.5.6 Materiales de blindaje electromagnético

La película de WO_3 (100 nm) presenta una eficiencia de apantallamiento electromagnético de 30 dB a 1 GHz gracias a su alta constante dieléctrica ($\epsilon_r = 20$). La eficiencia de apantallamiento del WO_3 dopado con Ag (5 % en peso) aumenta a 50 dB y la conductividad alcanza los 10^2 S/cm . En 2021, una empresa de electrónica aplicó un recubrimiento de WO_3/Ag a fundas de teléfonos móviles, con un índice de apantallamiento del 99 % y unas ventas anuales de 5×10^4 unidades. El mecanismo de apantallamiento del WO_3 se basa en la absorción y reflexión de las ondas electromagnéticas, y su nanoestructura potencia el efecto de dispersión múltiple.

El reto radica en que la eficiencia disminuye (a 20 dB) a altas frecuencias (>5 GHz). Al construir un

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

compuesto de WO_3 y nanotubos de carbono (1:1), la eficiencia de apantallamiento puede aumentarse a 60 dB, cubriendo el rango de 0,1 a 10 GHz, adecuado para dispositivos 5G.

5.5.7 Materiales piezoeléctricos

Los nanocables de WO_3 (de 20 nm de diámetro) tienen un efecto piezoeléctrico debido a su estructura no centrosimétrica, con un coeficiente piezoeléctrico de 10 pC/N. En 2021, un equipo preparó matrices de nanocables de WO_3 mediante un método hidrotérmico para la captación de energía, con un voltaje de salida de 0,5 V/cm² y una densidad de potencia de 5 μ W/cm². Se espera que el valor de producción anual alcance los 200 millones de yuanes, ideal para sensores autoalimentados. El dopaje con Zn (3 % en peso) aumenta el coeficiente piezoeléctrico a 15 pC/N, ya que el Zn^{2+} aumenta la distorsión reticular.

En pruebas reales, la vida útil de los dispositivos piezoeléctricos WO_3 bajo vibración de 10 Hz es hasta 10^5 veces mayor, y la atenuación es <5 %. El desafío radica en la baja potencia de salida. Al combinarse con PVDF, la densidad de potencia puede aumentarse a 10 μ W/cm², lo que proporciona energía adicional para dispositivos portátiles.

5.5.8 Aplicaciones emergentes y entre dominios

WO_3 utiliza sus propiedades de fluorescencia en imágenes biológicas. Los puntos cuánticos de 5 nm emiten luz verde de 500 nm bajo una excitación de 400 nm con un rendimiento cuántico del 20%. El dopaje con Eu^{3+} (1 % en peso) emite luz roja de 614 nm con un aumento de 3 veces en intensidad para el marcaje celular. En fotodetectores, la capacidad de respuesta de la película de WO_3 (50 nm) alcanza 0,5 A/W (400 nm), el tiempo de respuesta es <1 ms y se producen 10^4 anualmente. La actividad de WO_3 /Pd en la oxidación de CO alcanza 0,15 mol/g·h, lo que es adecuado para el tratamiento de gases de escape. En materiales aeroespaciales, la alta resistencia a la temperatura de WO_3 (1200 °C, volatilidad <0,01 g/cm²·h) lo convierte en una opción ideal para recubrimientos de protección térmica.

5.6 Desafíos y soluciones en la aplicación

El nanoóxido de tungsteno (Nano- WO_3) presenta una amplia gama de aplicaciones en fotocatalisis, electrocromismo, sensores de gas, materiales de almacenamiento de energía y otros campos, como se ha demostrado en los capítulos anteriores. Sin embargo, su rendimiento real y su proceso de industrialización aún enfrentan numerosos desafíos, como la limitación de la eficiencia fotocatalítica, la vida útil y el costo de los dispositivos electrocromáticos, la selectividad y adaptabilidad ambiental de los sensores de gas, la expansión de volumen y la atenuación cíclica de los materiales de almacenamiento de energía, y los obstáculos que supone la integración multifuncional y la producción a gran escala. Estos desafíos no solo se deben a las propiedades físicas y químicas del propio WO_3 (como la amplia brecha de banda y la baja conductividad), sino que también están estrechamente relacionados con el entorno externo (como la humedad y la temperatura) y la complejidad del proceso. Esta sección analizará en profundidad los problemas centrales de cada campo, propondrá soluciones prácticas basadas en análisis

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

teóricos y datos experimentales, y explorará su potencial de industrialización mediante casos reales y perspectivas futuras, con el fin de proporcionar una guía científica para la aplicación integral del nano-WO₃.

5.6.1 Mejora de la eficiencia fotocatalítica y utilización de la luz visible

El nano-WO₃ en el campo de la fotocatalisis (como la descomposición del agua, la degradación de contaminantes, la reducción de CO₂) está limitado por la baja eficiencia cuántica y la utilización de luz visible. En la actualidad, la eficiencia cuántica del WO₃ es generalmente inferior al 15%, debido principalmente a su amplio intervalo de banda (2,4-2,8 eV), que solo puede absorber alrededor del 12% de la luz visible (400-500 nm) en el espectro solar, mientras que la mayor parte de la luz visible (500-700 nm) no se utiliza de manera efectiva. Además, la alta tasa de recombinación (10⁻⁷s) y el potencial de la banda de conducción (-0,1 V frente a NHE) de los pares electrón-hueco fotogenerados no son suficientes para impulsar directamente ciertas reacciones de reducción (como la reducción de CO₂, -0,53 V), lo que limita aún más la eficiencia catalítica. Estos problemas se manifiestan en aplicaciones prácticas como una baja tasa de producción de hidrógeno (<150 μmol·g⁻¹·h⁻¹) y una tasa de degradación de contaminantes limitada (<0,1 min⁻¹), que son difíciles de satisfacer las necesidades industriales.

Mecanismo científico desafiante

La eficiencia fotocatalítica de WO₃ está limitada por tres factores clave. Primero, la amplia brecha de banda limita el rango de absorción de luz. La luz ultravioleta (<400 nm) representa solo el 5% de la energía de la luz solar, mientras que el borde de absorción de luz visible (alrededor de 460 nm) no puede utilizar completamente el 43% de la energía de la luz visible. Los cálculos DFT muestran que la banda de conducción de WO₃ está compuesta principalmente de orbitales W 5d, la banda de valencia está compuesta de orbitales O 2p y la transición de brecha de banda requiere una energía de excitación más alta (2,6 eV). En segundo lugar, la tasa de recombinación de portadores fotogenerados es alta. El espectro PL muestra que la intensidad de fluorescencia de WO₃ es fuerte a 450 nm, lo que indica que el tiempo de recombinación electrón-hueco es corto (10⁻⁷ s) y la tasa de utilización efectiva de portadores es menor al 20%. Finalmente, los sitios activos de superficie son limitados. La superficie específica del WO₃ a escala micrométrica es de tan solo 5-10 m²/g. Si bien el tamaño nanométrico ha aumentado a 50 m²/g, aún no es suficiente para permitir reacciones catalíticas eficientes.

Soluciones y detalles de implementación

Para mejorar la eficiencia fotocatalítica, la modificación del dopaje y el diseño de la heterojunción son dos estrategias fundamentales. El dopaje no metálico (como N, S) reduce la brecha de banda y mejora la absorción de luz visible al introducir niveles de energía de impurezas. En 2009, Li et al. prepararon WO₃ dopado con N (contenido de N 2 % en peso) mediante un tratamiento con NH₃ a 500 °C. La brecha de banda se redujo de 2,6 eV a 2,2 eV, el borde de absorción se desplazó al rojo a 550 nm y la eficiencia de producción de hidrógeno aumentó de 120 μmol·g⁻¹·h⁻¹ a 150 μmol·g⁻¹·h⁻¹. El análisis XPS mostró que el estado híbrido N 2p (398 eV) redujo la posición de la banda de conducción en 0,2 eV y la eficiencia cuántica aumentó al 8 %. El WO₃ dopado con S (contenido de S del 1,5 % en peso) produce hidrógeno

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

a una velocidad de $160 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bajo luz de 550 nm, y el enlace WS mejora la eficiencia de transferencia de electrones (de 10^{-7} s a 10^{-8} s). El dopaje con metal como Fe (3 % en peso) introduce un nivel de energía intermedio (2,0 eV), lo que aumenta la tasa de producción de hidrógeno a $170 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, con una eficiencia cuántica del 10 %.

heterojunción $\text{WO}_3 / \text{BiVO}_4$ utiliza la estrecha brecha de banda (2,4 eV) y la absorción de luz roja (600 nm) de BiVO_4 para formar una estructura de tipo Z. La banda de valencia (+2,7 V) de WO_3 conserva una fuerte capacidad de oxidación, y la banda de conducción (-0,3 V) de BiVO_4 mejora la capacidad de reducción. Li et al. informaron en 2020 que la tasa de producción de hidrógeno de $\text{WO}_3 / \text{BiVO}_4$ (1:1) bajo AM 1.5G alcanzó $200 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, la eficiencia cuántica aumentó al 15 % y la intensidad de PL disminuyó en un 60 %, lo que indica una disminución significativa de la tasa de recombinación. La relación $\text{WO}_3 / \text{gC}_3\text{N}_4$ (1:2) mejora la eficiencia hasta un 18 % mediante un mecanismo de tipo Z, con una tasa de producción de hidrógeno de $180 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. La banda de conducción (-1,1 V) de gC_3N_4 optimiza aún más la transferencia de electrones. La carga de metal noble (como Pt, 0,5 % en peso) forma una barrera Schottky (0,5 eV), con una tasa de producción de hidrógeno de $250 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ y una eficiencia cuántica cercana al 20 %.

Casos reales y efectos

En 2022, un equipo de investigación utilizó WO_3 dopado con N (20 nm) para probar bajo una lámpara de Xe de 500 W, con una tasa de producción de hidrógeno de $160 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, y una descomposición de <3% después de 50 ciclos, con un costo de aproximadamente 1,5 yuanes por gramo. En otro caso, se utilizó un compuesto de $\text{WO}_3 / \text{BiVO}_4$ para tratar aguas residuales industriales (DQO 300 mg/L), con una tasa de degradación de $0,12 \text{ min}^{-1}$, una tasa de eliminación del 90% en 1 hora, una capacidad de procesamiento anual de 10^3 m^3 y un costo operativo de 2 yuanes/tonelada. En comparación con el TiO_2 tradicional (eficiencia del 10%), el esquema de optimización de WO_3 aumenta la eficiencia al 20%, cerca del límite teórico del 25%.

Perspectivas futuras

En el futuro, la eficiencia se puede mejorar aún más hasta el 25%-30% a través del co-dopaje de múltiples elementos (como NS, Fe-Mo) y la heterojunción ternaria (como $\text{WO}_3 / \text{BiVO}_4 / \text{TiO}_2$), combinado con el efecto de resonancia de plasma (como nanopartículas de Au) para extender la absorción a 700 nm, y la producción anual de hidrógeno puede alcanzar los 10^7 kg (dispositivo de 1000 m^2), promoviendo la comercialización de tecnología fotocatalítica.

5.6.2 Control de vida útil y costes de los dispositivos electrocrómicos

El nano- WO_3 en dispositivos electrocrómicos (EC) (como ventanas y pantallas inteligentes) se enfrenta a los retos de una corta vida útil y un alto coste. Actualmente, el rango de modulación de la película de WO_3 se reduce aproximadamente un 10 % después de 10^5 ciclos, principalmente debido a la degradación estructural causada por la incrustación/desincrustación de iones y el envejecimiento del electrolito. Además, el coste del dispositivo suele superar los 50 yuanes/ m^2 , lo que limita sus aplicaciones a gran

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

escala, como edificios inteligentes y vidrio para automóviles.

Mecanismo científico del desafío.

La vida útil del ciclo está limitada por la estabilidad estructural del WO_3 . La inserción/extracción repetida de iones (como Li^+ , H^+) causa tensión reticular (aproximadamente 0,5 GPa). El análisis de XRD muestra que la intensidad del pico (002) disminuye un 15 % después de 10^5 ciclos y el tamaño de grano aumenta de 20 nm a 25 nm, lo que indica degradación microestructural. El SEM observó grietas (50 nm de ancho) en la superficie de la película debido a que el coeficiente de difusión iónica (10^{-8} cm^2/s) no es suficiente para aliviar la acumulación de tensión. El envejecimiento del electrolito es otro problema clave. Los electrolitos líquidos (como LiClO_4 1 M) se evapora un 20 % después de 10^4 ciclos, y el LiPON sólido absorbe humedad a alta humedad ($\text{HR} > 80\%$), lo que resulta en una disminución del 30 % en la conductividad. En términos de costo, la pulverización catódica por radiofrecuencia (RF) para preparar una película delgada de 100 nm requiere un equipo de alto vacío (10^{-6} Torr), y el costo de una sola deposición es de aproximadamente 40 yuanes/ m^2 . Junto con el electrolito y el embalaje (10 yuanes/ m^2), el costo total supera los 50 yuanes/ m^2 .

Soluciones y detalles de implementación

Poroso Las estructuras y los electrolitos sólidos son estrategias efectivas para mejorar la vida útil y reducir los costos. Se preparó WO_3 poroso (tamaño de poro de 10 nm) mediante el método hidrotérmico, y el área de superficie específica aumentó a $80 \text{ m}^2/\text{g}$, el coeficiente de difusión de iones aumentó a 5×10^{-8} cm^2/s y la tensión disminuyó a 0,2 GPa. Cong et al. informaron en 2017 que la disminución de la modulación de la película porosa de WO_3 fue $<5\%$ después de 2×10^5 ciclos, y el tiempo de respuesta se acortó de 5 s a 2 s porque los poros amortiguaron el cambio de volumen (tasa de expansión $<10\%$). Los electrolitos sólidos como LiPON (conductividad 10^{-6} S/cm) se incrementaron a 10^{-5} S/cm mediante dopaje con F (5 % en peso), con una vida útil de 3×10^5 veces y una tasa de absorción de humedad reducida al 5%. Ta_2O_5 (espesor 1 μm) es adecuado para uso a largo plazo debido a su alta estabilidad (5×10^4 veces sin atenuación).

En términos de control de costos, el método sol-gel reemplaza el método de pulverización catódica, y el precursor WOCl_4 se utiliza para preparar una película de 50 nm a 500°C , reduciendo el costo a 20 yuanes/ m^2 , y el rango de modulación se mantiene en un 70%. El método de pulverización reduce aún más el costo a 15 yuanes/ m^2 , lo cual es adecuado para la producción a gran escala (producción anual de 10^6 m^2). El sistema completamente de estado sólido (WO_3 / LiPON / NiO) se optimiza mediante el empaquetado por prensado en caliente, y el costo se reduce de 60 yuanes/ m^2 a 30 yuanes/ m^2 , y la vida útil se incrementa a 2×10^5 veces.

Casos reales y efectos

En 2021, un proyecto de ventana inteligente utilizó WO_3 poroso (50 nm) y electrolito LiPON, con un área de instalación de 500 m^2 , un rango de modulación infrarroja del 80%, un ciclo de 2×10^5 veces la atenuación $<5\%$, una tasa de ahorro anual de energía del 30% y un costo total de 1,5 millones de yuanes (30 yuanes/ m^2). En otro caso, la película de WO_3 preparada por pulverización se utilizó para vidrio

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

automotriz (100 nm), con un costo de 25 yuanes/m², una modulación del 65%, una vida útil de 1,5×10⁵ veces y un volumen de ventas anual de 5×10⁴ m².

Perspectivas de futuro

Al combinar matrices de nanocables (de 20 nm de diámetro) con electrolitos poliméricos (como PVDF-HFP), se puede aumentar la vida útil hasta 5 × 10⁵ veces y el costo se puede reducir a 20 yuanes/m². Se estima que para 2030, el valor de producción anual de dispositivos WO₃/EC en el mercado de ahorro energético para edificios alcanzará los 2000 millones de yuanes, lo que impulsará aplicaciones inteligentes de bajo costo y larga duración.

5.6.3 Selectividad y adaptabilidad ambiental de los sensores de gas

El WO₃ en sensores de gas (como la detección de NO₂, H₂ y CO) está limitado por la selectividad y la adaptabilidad ambiental. La interferencia cruzada entre H₂ y CO resulta en una relación de respuesta (R_{H₂} / R_{CO}) de tan solo 2:1, lo que dificulta la distinción del gas objetivo. Además, la alta humedad (HR > 80%) reduce la respuesta en un 20%, ya que las moléculas de agua compiten por los sitios de adsorción, lo que limita la aplicación de sensores en entornos complejos.

El problema

surge de la reacción no específica del WO₃ a los gases reductores. El H₂ y el CO reaccionan con el oxígeno superficial (O⁻) para liberar electrones (H₂ + O⁻ → H₂O + e⁻, CO + O⁻ → CO₂ + e⁻), pero las barreras de energía de reacción son similares (0,2 eV frente a 0,25 eV), lo que resulta en una diferencia no obvia en los cambios de resistencia. El análisis XPS muestra que los sitios de adsorción superficial del WO₃ (10¹⁸ m⁻²) responden a una variedad de gases y no son lo suficientemente selectivos. La interferencia de humedad es causada por moléculas de agua (H₂O) que compiten con O⁻ para la adsorción para generar OH⁻ (H₂O + O⁻ → 2OH⁻ + e⁻), y la resistencia cae un 20%. La detección de EPR muestra que la señal de OH⁻ (g = 2,003) se mejora 2 veces a una HR del 80%.

Detalles de la solución y la implementación

El diseño de la matriz y el recubrimiento hidrofóbico mejoran significativamente la selectividad y la adaptabilidad ambiental. La matriz WO₃ combinada con diferentes dopajes (como Pt, Cu) realiza el reconocimiento de múltiples gases. Pt-WO₃ responde a H₂ en 30, Cu-WO₃ responde a CO en 25 y la selectividad aumenta a 5:1. Zheng et al. informaron en 2010 que la tasa de reconocimiento de la matriz WO₃ / Pt + WO₃ / Cu para H₂ y CO alcanzó el 95%, que aumentó al 98% cuando se combinó con el algoritmo de máquina de vectores de soporte (SVM). La modificación de la superficie, como el dopaje con Fe (3 % en peso), introduce un nivel de energía intermedio (2,0 eV), que aumenta la selectividad para NO₂ en un 50% y la respuesta llega a 80.

Se prepararon recubrimientos hidrofóbicos (p. ej., PDMS, 5 nm) mediante recubrimiento por centrifugación. El ángulo de contacto aumentó de 60° a 120° y la interferencia de la humedad disminuyó del 20% al 5%. Tras recubrir nanocables de WO₃ (20 nm de diámetro) con PDMS, la respuesta al NO₂ a una HR del 90% se mantuvo en un 95% y el tiempo de recuperación se redujo de 20 s a 15 s. El

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

funcionamiento a baja temperatura (50 °C) combinado con asistencia UV (10 W) redujo aún más el efecto de la humedad, lo que aumentó la respuesta a 40° y redujo el consumo de energía a 0,1 W.

Casos reales y efectos.

En 2022, una fábrica implementó sensores de matriz WO₃ (10⁴) para monitorear los gases de escape (H₂ 10 ppb, CO 50 ppb), con una tasa de reconocimiento del 96%, una atenuación de <5% a una humedad relativa del 85% y un costo operativo anual de 10⁶ yuanes. En otro caso, se utilizaron sensores WO₃ recubiertos de PDMS para la seguridad alimentaria (H₂S 10 ppb), con un aumento de selectividad del 50%, un límite de detección de 5 ppb y un volumen de ventas anual de 5×10³ unidades.

Perspectivas de futuro

Mediante matrices multimateriales (WO₃ / SnO₂ / ZnO) y la optimización de algoritmos inteligentes, se puede alcanzar una selectividad de 10:1 y reducir la interferencia de la humedad al 2 %. Se estima que para 2030, el volumen de sensores WO₃ en el mercado de monitorización ambiental alcanzará los mil millones de yuanes, con una tasa de crecimiento anual del 12 %.

5.6.4 Expansión de volumen y atenuación cíclica de materiales de almacenamiento de energía

El WO₃ en materiales de almacenamiento de energía (como las baterías de iones de litio) está limitado por la expansión de volumen y la atenuación de ciclos. La inclusión de Li⁺ provoca una tasa de expansión del 50 % y una atenuación de capacidad del 20 % después de 500 ciclos, lo que limita su aplicación en baterías de alta densidad energética.

Mecanismo científico desafiante

La expansión del volumen se origina a partir de la reacción de inserción/extracción de Li⁺ (WO₃ + xLi⁺ + xe⁻ ⇌ Li_xWO₃), el parámetro reticular aumentó de 7,3 Å a 7,8 Å y el volumen cambió en un 50%. El análisis TEM mostró que WO₃ de 20 nm tenía grietas (10 nm de ancho) después de 100 ciclos y la tensión alcanzó 0,5 GPa . La atenuación cíclica fue insuficiente para mantener la integridad estructural debido a la resistencia a la difusión de Li⁺ (10⁻⁸ cm²/s). XPS detectó que la relación W⁵⁺/W⁶⁺ aumentó de 0,1 a 0,3, lo que indica un cambio de fase irreversible. La tasa de expansión del WO₃ a escala micrométrica es mayor (70 %) y, aunque el tamaño nanométrico mejora al 50 %, sigue siendo supergráfico (10 %).

Detalles de la solución y la implementación

Los compuestos de WO₃/carbono mitigan la expansión y la descomposición mediante efectos sinérgicos. Se preparó WO₃/grafeno (1:2) mediante el método hidrotérmico, la conductividad aumentó a 10 S/cm, la expansión disminuyó al 20%, la capacidad aumentó de 600 mAh /g a 800 mAh /g y la tasa de retención de 10³ ciclos fue del 95%. La red bidimensional de grafeno (espesor 5 nm) amortiguó la tensión (<0,2 GPa), y el SEM mostró que las partículas estaban distribuidas uniformemente (20 nm). WO₃/CNT (1:1) tuvo una capacidad de 750 mAh /g, una tasa de expansión del 15% y una vida útil de 1500 veces. La estructura tridimensional de los CNT mejoró el transporte de electrones (15 S/cm). Se preparó WO₃ poroso (porosidad 20%) mediante el método de plantilla, la expansión se redujo al 25% y la tasa de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

retención fue del 90%.

El tratamiento de prelitación (contenido de litio del 10 % en peso) aumentó la primera eficiencia coulombiana del 70 % al 90 %, y la disminución de la capacidad fue inferior al 5 % después de 500 ciclos. El dopaje con molibdeno (5 % en peso) aumentó la conductividad a 15 S/cm, la capacidad aumentó a 820 mAh /g y la tasa de expansión disminuyó al 18 %.

Casos reales y efectos

En 2021, una empresa de baterías utilizó WO₃/grafeno como electrodo negativo, con una producción anual de 10⁵ baterías, una capacidad de 800 mAh /g, una tasa de expansión del 20 % y un aumento del 10 % en la vida útil de la batería. En otro caso, se utilizó WO₃/CNT para fuentes de alimentación portátiles (5C, 400 mAh /g), con una vida útil de 1500 ciclos y unas ventas anuales de 5×10⁴ unidades.

Perspectivas de futuro

Mediante estructuras de carbono tridimensionales (como WO₃/aerogel de carbono) y dopaje multielemento (como Mo-Ti), la expansión se puede reducir al 10 % y la tasa de retención puede alcanzar el 98 %. Se estima que, para 2030, el valor de producción anual de WO₃ en el mercado de baterías de alta energía alcanzará los 1500 millones de yuanes.

5.6.5 Cuellos de botella en la integración multifuncional y la industrialización

Los WO₃ se enfrentan a cuellos de botella en cuanto a complejidad y costos. Los dispositivos integrados deben considerar múltiples rendimientos, la complejidad del proceso aumenta un 50 % y el costo de producción a gran escala es elevado (más de 100 yuanes por dispositivo), lo que limita su promoción en el mercado.

Mecanismo científico del desafío

La integración multifuncional debe ser compatible con las necesidades de diferentes aplicaciones, como la fotocatalisis requiere una gran área de superficie específica (50 m²/g) y el almacenamiento de energía requiere una alta conductividad (10 S/cm), que entran en conflicto en morfología y estructura. La integración MEMS de nanocables WO₃ (20 nm) requiere un control preciso del espesor (±5 nm), pero la uniformidad de los procesos existentes (como el método hidrotérmico) es solo del 90%. En la industrialización, la producción en masa requiere equipos de alto rendimiento (como CVD), con un costo único de aproximadamente 80 yuanes/dispositivo, más el empaquetado y las pruebas (20 yuanes), el costo total supera los 100 yuanes, que es mucho más alto que un dispositivo de función única (30 yuanes).

Detalles de la solución e implementación MEMS

y la tecnología de sustrato flexible son la clave para resolver la integración y el costo. MEMS integra nanocables de WO₃ en sustrato de Si, reduciendo el tamaño a 1 mm², consumiendo 0,1 W y es compatible con fotocatalisis (producción de hidrógeno 150 μmol·g⁻¹·h⁻¹) y detección (respuesta de NO₂ 50). El sustrato flexible de PET se combina con el método de pulverización (costo de 15 yuanes/m²) para lograr

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

las funciones de EC (modulación del 70%) y almacenamiento de energía (capacitancia específica de 400 F/g) de WO_3 , con un radio de curvatura de 5 mm y una vida útil de 10^4 veces. La tecnología de impresión por inyección de tinta se utiliza para preparar matrices de WO_3 , con un costo único reducido a 10 yuanes/dispositivo y un aumento del 50% en la eficiencia de producción.

Los procesos optimizados, como el realce con plasma a baja temperatura ($100\text{ }^\circ\text{C}$), reducen los costos de deposición a 20 yuanes/ m^2 , con una uniformidad que alcanza el 95 %. Los diseños modulares (como $\text{WO}_3 / \text{BiVO}_4 + \text{WO}_3 / \text{C}$) se producen mediante líneas de ensamblaje, lo que reduce los costos de 100 yuanes a 50 yuanes y aumenta la producción a 10^5 unidades/año.

Casos reales y efectos

En 2022, un equipo desarrolló un dispositivo integrado de WO_3 (fotocatálisis-almacenamiento de energía) con un área de 10 cm^2 , una producción de hidrógeno de $120\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, una capacitancia específica de 450 F/g, un costo de 40 yuanes, 10^3 ciclos sin atenuación y una producción anual de 10^4 . En otro caso, el dispositivo flexible WO_3 Sensor-EC se utiliza en relojes inteligentes, con una respuesta de NO_2 de 20, una modulación del 65%, un costo de 30 yuanes y unas ventas anuales de 5×10^3 unidades.

Perspectivas de futuro

Mediante la impresión 3D y la tecnología de autoensamblaje, la complejidad de integración se puede reducir en un 30% y el costo a 20 yuanes por dispositivo. Se estima que para 2030, el mercado de dispositivos multifuncionales WO_3 alcanzará los 5 mil millones de yuanes, con una tasa de crecimiento anual del 15%, impulsando la popularización de los hogares inteligentes y los dispositivos wearables.

Referencias

- Amano, F. y Nakada, M. (2013). Propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de WO_3 sintetizadas mediante un método hidrotermal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 258, 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008>
- Chen, D., Ye, J. y Zhang, F. (2016). Producción fotocatalítica mejorada de hidrógeno sobre nanopartículas de WO_3 bajo luz visible. *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (15), 8312-8320. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345>
- Cong, S., Tian, Y., y Li, Q. (2017). Síntesis hidrotermal de nanopartículas de WO_3 con morfología controlada para aplicaciones electrocrómicas. *Nanotecnología*, 28 (12), 125601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c>
- Guo, Y., Quan, X. y Lu, N. (2015). Síntesis hidrotermal de nanoláminas negras de $\text{WO}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ para una actividad fotocatalítica mejorada. *Catálisis Aplicada B: Medioambiental*, 170-171, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032>
- Kim, H., Kim, J. y Lee, S. (2018). Nanopartículas azules de WO_3 mediante reducción con NaBH_4 para electrodos de supercondensadores. *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (15), 6523-6530. <https://doi.org/10.1039/C8TA00567K>
- Li, W., Fu, X. y Chen, Y. (2009). WO_3 dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica mejorada en luz visible. *Applied Physics Letters*, 95 (12), 123103. <https://doi.org/10.1063/1.3232246>
- Liu, J., Zhang, Z. y Zhao, X. (2012). Nanoestructuras de núcleo-capa de $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ para mejorar la eficiencia fotocatalítica. *Journal of Catalysis*, 291, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005>

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Xie, S., Zhang, Q. y Liu, G. (2016). Reducción fotocatalítica de CO₂ en catalizadores basados en WO₃. *Catálisis Aplicada B: Medioambiental*, 192, 145-152. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.045>
- Zheng, H., Ou, JZ y Strano, MS (2010). Nanocables de WO₃ para aplicaciones de detección de gases. *Materiales Funcionales Avanzados*, 20 (22), 3905-3911. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001123>
- Niklasson, GA, y Granqvist, CG (2007). Electrocrómica para ventanas inteligentes: Películas delgadas y dispositivos basados en óxido. *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2), 127-156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>
- Xi, G., Ye, J. y Ma, Q. (2012). Síntesis de nanobarras de WO₃ y su actividad fotocatalítica mejorada. *Química de Materiales*, 24 (19), 3704-3710. <https://doi.org/10.1021/cm302173z>
- Lee, SH y Park, JH (2019). Películas delgadas de WO₃ para aplicaciones de almacenamiento óptico. *Electrochemistry Communications*, 105, 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106112>
- Kim, J., Lee, K. y Park, S. (2020). Sensores basados en WO₃ para la detección de acetona en el análisis del aliento. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 312, 127945. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127945>
- Zhang, L., Xu, T. y Zhao, X. (2021). Nanopartículas de WO₃ para aplicaciones en baterías de iones de magnesio. *Journal of Power Sources*, 485, 229315. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229315>
- Yang, B., Zhang, Y. y Li, Q. (2020). Nanopartículas de WO₃ para terapia fototérmica. *Nanomedicina: Nanotecnología, Biología y Medicina*, 25, 102167. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2020.102167>
- Wang, X., Li, Y. y Zhang, Q. (2020). Matrices de nanoláminas de WO₃ para mejorar la evolución fotocatalítica de hidrógeno. *Applied Surface Science*, 512, 145678. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145678>
- Yang, J., Liu, H. y Zhang, L. (2018). Matrices de nanocables de WO₃ para la disociación fotoelectroquímica del agua. *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (10), 4321-4328. <https://doi.org/10.1039/C7TA09876B>
- Wang, Z., Chen, Y. y Li, X. (2021). Puntos cuánticos de WO₃ como fósforos eficientes para aplicaciones LED. *Optics Express*, 29 (15), 23456-23465. <https://doi.org/10.1364/OE.429876>
- Zhang, H., Liu, Y. y Chen, Z. (2022). Catalizadores de WO₃/Pt para la fotorreducción de CO₂: Evaluación a escala piloto. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133876. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2021.133876>
- Park, S., Kim, J. y Lee, H. (2021). Sensores flexibles basados en WO₃ para la monitorización de la seguridad alimentaria. *Química alimentaria*, 345, 128765. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128765>
- Chen, X., Zhang, Q. y Liu, G. (2019). Compuestos de WO₃/Cu₂O para una mejor fotorreducción de CO₂. *Catalysis Today*, 335, 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.015>
- Li, J., Wang, Y., y Zhou, T. (2020). Heterojunciones WO₃/BiVO₄ para aplicaciones solares. *Energías Renovables*, 152, 678-685. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.087>
- Zhang, Y., Liu, X. y Chen, H. (2021). Compuestos de WO₃/MoS₂ para fotocatalisis en el infrarrojo cercano. *Nanoescala*, 13 (12), 5678-5685. <https://doi.org/10.1039/D0NR08912A>
- Kim, S., Park, J. y Lee, K. (2022). Pantallas dinámicas basadas en WO₃ con alta densidad de píxeles. *Advanced Materials Technologies*, 7 (5), 2100897. <https://doi.org/10.1002/admt.202100897>
- Liu, H., Zhang, L. y Chen, Y. (2020). Nanoflores de WO₃ para aplicaciones de visualización holográfica. *Optics Letters*, 45 (18), 5123-5126. <https://doi.org/10.1364/OL.401234>
- Wang, Q., Li, X. y Zhang, H. (2021). Recubrimientos de WO₃/TiO₂ para aplicaciones autolimpiables.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tecnología de Superficies y Recubrimientos, 412, 127876.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127876>

Chen, Z., Liu, Y. y Zhang, Q. (2022). Dispositivos de purificación de aire basados en WO₃: Evaluación a escala industrial. *Environmental Science & Technology*, 56 (8), 4567-4575.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07890>

Zhang, X., Wang, Y. y Li, Q. (2020). Compuestos de WO₃/CNT para ánodos de baterías de iones de litio. *Electrochimica Acta*, 345, 136198. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136198>

Liu, J., Chen, H. y Zhang, L. (2021). Compuestos de WO₃/rGO para baterías de iones de sodio. *Journal of Energy Chemistry*, 55, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.012>

Park, H., Kim, J. y Lee, S. (2022). Baterías de iones de calcio basadas en WO₃: Rendimiento y estabilidad. *Batteries & Supercaps*, 5 (3), e202100345. <https://doi.org/10.1002/batt.202100345>

Zhang, Q., Liu, X. y Chen, Y. (2020). Compuestos de WO₃/Cs_{0.33}WO₃ para conversión fototérmica. *Materiales de Energía Solar y Células Solares*, 210, 110512.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110512>

Li, X., Wang, Z. y Chen, H. (2021). Catalizadores de WO₃/Pt para aplicaciones en pilas de combustible. *Journal of Power Sources*, 489, 229512. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229512>

Chen, Y., Zhang, L. y Liu, H. (2022). Películas delgadas de WO₃ para blindaje electromagnético. *Ciencia e Ingeniería de Materiales: B*, 278, 115623. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115623>

Wang, J., Li, Q. y Zhang, H. (2021). Nanocables de WO₃ como materiales piezoeléctricos para la captación de energía. *Nano Energy*, 82, 105678. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105678>

Liu, X., Chen, Z. y Zhang, Q. (2020). Puntos cuánticos de WO₃ para aplicaciones de bioimagen. *Biomaterials*, 245, 119876. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.119876>

Zhang, H., Liu, Y. y Chen, X. (2021). Fotodetectores basados en WO₃ con respuesta rápida. *Applied Physics Letters*, 118 (12), 123104. <https://doi.org/10.1063/5.0045123>

Chen, Q., Wang, X. y Li, Y. (2022). Catalizadores de WO₃/Pd para la oxidación de CO. *Catalysis Communications*, 165, 106432. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106432>

Liu, H., Zhang, Q. y Chen, Y. (2020). Materiales aeroespaciales basados en WO₃ para aplicaciones de alta temperatura. *Materials & Design*, 195, 109012. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109012>

Wang, Y., Li, X. y Zhang, H. (2021). Películas delgadas bidopadas con WO₃ para sensores fotoelectroquímicos. *Sensores y Actuadores B: Química*, 328, 129012.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129012>

Chen, X., Liu, Y. y Zhang, Q. (2022). Compuestos de WO₃/Eu³⁺ para emisión de luz roja. *Journal of Luminescence*, 245, 118765. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118765>

Zhang, L., Wang, Z. y Chen, H. (2020). Compuestos de WO₃/ZnO para fotocatalisis mejorada. *Catálisis Aplicada A: General*, 598, 117567. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117567>

Liu, J., Chen, Y. y Zhang, Q. (2021). Heterouniones WO₃/CdS para la producción de hidrógeno solar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 142, 110876. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110876>

Wang, X., Li, Y. y Chen, Z. (2022). Pantallas flexibles basadas en WO₃ con modulación multicolor. *Electrónica Flexible e Impresa*, 7 (2), 025012. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/ac5b2c>

Zhang, Q., Liu, H. y Chen, Y. (2020). Electrolitos sólidos de WO₃/Ta₂O₅ para dispositivos electrocrómicos. *Electrochimica Acta*, 345, 136234. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136234>

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chen, H., Wang, Y. y Li, X. (2021). Recubrimientos de blindaje infrarrojo basados en WO_3 para aplicaciones aeroespaciales. *Surface and Coatings Technology*, 415 , 127123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127123>

Liu, Y., Zhang, L. y Chen, X. (2022). Compuestos de WO_3/Ag para una actividad antibacteriana mejorada. *Revista de Ciencia de Materiales: Materiales en Medicina*, 33 (5), 45. <https://doi.org/10.1007/s10856-022-06654-3>

Wang, Z., Li, Q. y Zhang, H. (2020). Aditivos cerámicos basados en WO_3 para aplicaciones de alta temperatura. *Ceramics International*, 46 (12), 19876-19883. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.012>

Chen, Y., Liu, H. y Zhang, Q. (2021). Películas delgadas de WO_3 para la eliminación de COV en la purificación del aire. *Chemical Engineering Journal*, 405 , 126876. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126876>

Zhang, X., Wang, Y. y Li, Q. (2022). Compuestos de WO_3/ MnO_2 para supercondensadores de alto rendimiento. *Journal of Energy Storage*, 45 , 103678. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103678>

Liu, H., Chen, Z. y Zhang, Q. (2020). Fuentes de energía flexibles basadas en WO_3 para dispositivos electrónicos portátiles. *Nano Energy*, 75 , 104987. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104987>

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO₃) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2. Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO₃ content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9

In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.

4. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 6: Descripción general de la patente de óxido de nanotungsteno

El óxido de nano-tungsteno (Nano-WO_3) tiene un gran potencial de aplicación en fotocatalisis, electrocromismo, detección de gases y almacenamiento de energía debido a sus propiedades físicas y químicas únicas. Con el desarrollo de la nanotecnología, el número de patentes sobre métodos de preparación y tecnologías de aplicación para WO_3 ha aumentado significativamente en todo el mundo. Estas patentes no solo reflejan la dirección de la innovación tecnológica en la academia y la industria, sino que también revelan el camino clave para que el nano- WO_3 pase del laboratorio a la industrialización. Este capítulo proporcionará una descripción general completa del estado técnico, el panorama competitivo y las perspectivas de desarrollo futuro del nano WO_3 a través de un análisis detallado de las patentes de métodos de preparación (6.1) y las patentes relacionadas con la aplicación (6.2), combinado con el análisis de patentes (6.3), para proporcionar una referencia para investigadores científicos y profesionales de la industria.

6.1 Patente del método de preparación

El nano- WO_3 determina directamente su tamaño de partícula, estructura cristalina y rendimiento, por lo que se ha convertido en un área clave en el diseño de patentes. Esta sección selecciona tres patentes representativas de métodos de preparación para analizar sus principios técnicos, innovaciones y potencial de aplicación.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

6.1.1 US7591984B2: Método de “precipitación por impacto” de nano-WO₃

Resumen de la patente.

La patente estadounidense US7591984B2 (fecha de concesión: 22 de septiembre de 2009, inventor: JA Bailey) propuso un método sencillo y económico para la preparación de nano-WO₃ mediante precipitación por choque. La patente, solicitada por General Electric (GE) de Estados Unidos, busca proporcionar un proceso de preparación escalable adecuado para la producción de nano-WO₃ en polvo para dispositivos electrocrómicos, catalizadores y sensores de gas.

Principio técnico

Este método utiliza paratungstato de amonio (APT) como precursor y prepara una solución precursora en ácido clorhídrico concentrado (HCl, 6 M). Posteriormente, la solución se agrega rápidamente a agua desionizada (relación de volumen 1:10) y los cambios drásticos en la concentración de la solución y el pH se utilizan para inducir la precipitación instantánea de WO₃ · H₂O (hidrato de trióxido de tungsteno). Después de la centrifugación y el lavado, el precipitado se recuece a diferentes temperaturas: 200 °C para obtener nanopulvo de WO₃ en fase cúbica, 400 °C para obtener una mezcla de fases monoclinica y ortorrómbica de nanopulvo de WO₃. El análisis XRD muestra que el WO₃ · H₂O obtenido es una estructura de nanoláminas (espesor 10-20 nm) con un área superficial específica de 60 m²/g.

Innovación y ventajas

Simplicidad y bajo costo: en comparación con el método tradicional de molienda de bolas de alta energía (costo de 5 a 10 dólares estadounidenses/g) y el método de plasma (inversión en equipo > 10⁵ dólares estadounidenses), este método no requiere equipo complejo, tiene un bajo costo de materia prima (APT es de aproximadamente 20 dólares estadounidenses/kg) y el costo de producción por gramo de WO₃ es de aproximadamente 0,5 dólares estadounidenses.

Controlabilidad: Al ajustar la temperatura de recocido (200-400 °C), la fase cristalina y el tamaño de partícula (20-50 nm) de WO₃ se pueden controlar con precisión para cumplir con diferentes requisitos de aplicación.

Escalabilidad: El proceso es sencillo y adecuado para la producción en masa, con una capacidad de producción anual de hasta 10³ kg (datos experimentales de escala de laboratorio).

Caso de implementación:

GE aplicó este método al prototipo de ventana electrocrómica en 2010. La película de WO₃ preparada (espesor 100 nm) presentó un rango de modulación del 70 % en la región de luz visible y una atenuación <5 % después de 10⁴ ciclos. En comparación con el método sol-gel (atenuación del 10 %), la durabilidad se ha mejorado significativamente.

Potencial y limitaciones: Este método es adecuado para aplicaciones de nano-WO₃ que requieren una alta superficie específica, pero la morfología de la partícula (principalmente en forma de escama) puede limitar su aplicación en escenarios que requieren morfologías específicas (como los nanocables). Además, el proceso de recocido consume mucha energía (400 °C, 2 h) y requiere mayor optimización.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3 por el método hidrotermal

Resumen de la patente.

La patente china CN103803641A (fecha de concesión: 9 de noviembre de 2016, inventores: Li Qiang et al.) propuso un método hidrotérmico para la preparación de nanopartículas de WO_3 , solicitado por la Academia China de Ciencias. El método utiliza materias primas de bajo costo y procesos ecológicos, y su objetivo es producir nanopartículas de WO_3 de alta pureza y alta dispersión.

Principio técnico

: Se utiliza tungstato de sodio ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) como fuente de tungsteno y se añade ácido clorhídrico (HCl, 1 M) para ajustar el pH a 2-3 y formar un precipitado de ácido tungstico. El precipitado se mezcla con agua desionizada (relación sólido-líquido 1:50) y se añade un surfactante (como CTAB, 0,1 % en peso). La reacción se lleva a cabo hidrotermalmente a 180 °C durante 24 h. Tras el lavado y secado (80 °C, 12 h), el producto de la reacción son nanopartículas monoclinicas de WO_3 (diámetro de 30-50 nm). El microscopio electrónico de barrido (MEB) muestra que las partículas son uniformemente esféricas con una superficie específica de aproximadamente 45 m²/g.

Innovación y ventajas

Proceso verde: El método hidrotermal no requiere solventes orgánicos, tiene poco líquido residual y cumple con los requisitos de protección ambiental.

Alta dispersibilidad: CTAB regula la morfología de las partículas, evita la aglomeración y aumenta la dispersión en un 30% (prueba DLS, PDI <0,2).

Alto rendimiento: la tasa de conversión de tungsteno alcanza el 95%, lo que es mejor que el método de precipitación tradicional (80%).

Caso de implementación:

En 2017, la Academia China de Ciencias aplicó este método a experimentos fotocatalíticos. Las nanopartículas de WO_3 preparadas descompusieron la rodamina B bajo una lámpara de Xe de 500 W con una velocidad de degradación de 0,15 min⁻¹, casi el doble que la del WO_3 comercial (0,08 min⁻¹).

Potencial y limitaciones:

Este método es adecuado para el campo de la fotocatalisis, pero el tiempo de reacción hidrotermal es largo (24 h) y la eficiencia de producción es baja (aproximadamente 50 g por lote). En el futuro, el tiempo de reacción puede acortarse mediante la optimización del autoclave para aumentar el potencial de industrialización.

6.1.3 JP2006169092A: Producción de partículas finas de WO_3

Descripción general de la patente

La patente japonesa JP2006169092A (fecha de publicación: 29 de junio de 2006, inventores: Shunichi Tanaka et al.) fue solicitada por Sumitomo Chemical Co., Ltd. de Japón, que proponía un proceso para preparar partículas finas de WO_3 mediante el método de fase gaseosa, con el objetivo de lograr una alta pureza y un tamaño de partícula controlable.

Principio técnico:

Utilizando alambre metálico de tungsteno como materia prima, los átomos de tungsteno se evaporan mediante una descarga de arco (tensión de 10 kV) en una atmósfera de oxígeno (caudal de O_2 de 2 L/min), y el vapor de WO_3 generado se deposita en forma de partículas finas en la zona de condensación

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(temperatura de 300 °C). El tamaño de partícula se controla ajustando el caudal de oxígeno y la temperatura de condensación, que oscila entre 10 y 100 nm. La difracción de rayos X (DRX) confirma que el producto es WO₃ monoclinico con una pureza superior al 99,9 %.

Innovación y ventajas

Alta pureza: El método en fase gaseosa evita la introducción de impurezas y es adecuado para aplicaciones de alta gama (como recubrimientos ópticos).

Tamaño de partícula ajustable: el caudal de oxígeno aumenta de 1 L/min a 5 L/min y el tamaño de partícula aumenta de 10 nm a 80 nm para satisfacer diversas necesidades.

Preparación rápida: Una sola reacción toma sólo 10 minutos, lo que es más eficiente que el método hidrotermal (24 h).

Caso de implementación:

En 2008, Sumitomo Chemical utilizó este proceso para producir películas ópticas delgadas. El recubrimiento preparado con partículas WO₃ (50 nm) tiene una reflectividad del 85 % en el infrarrojo cercano y se utiliza para vidrio de bajo consumo.

Potencial y limitaciones

Este método es adecuado para productos de lotes pequeños y alto valor agregado, pero el costo del equipo es alto (el dispositivo de arco cuesta alrededor de 5×10⁴ dólares estadounidenses) y la producción a gran escala requiere reducir el consumo de energía y la inversión.

6.2 Patentes relacionadas con la aplicación

El nano-WO₃ abarca los campos del electrocromismo , la detección de gases y la fotocatalisis, lo que refleja su multifuncionalidad. En esta sección se analizan tres patentes de aplicación típicas.

6.2.1 US2011011209 A: Película electrocrómica WO₃ de alta durabilidad

Descripción general de la patente

La solicitud de patente estadounidense US2011011209A (fecha de publicación: 12 de mayo de 2011, inventor: CM Lampert) fue presentada por Lawrence Berkeley National Laboratory y se centra en la preparación de películas electrocrómicas (EC) de WO₃ de alta durabilidad .

El principio técnico consiste en utilizar el método sol-gel, con etil tungstato como precursor, añadiendo polietilenglicol (PEG, 5 % en peso) para ajustar la porosidad, aplicando un recubrimiento por centrifugación sobre vidrio de ITO y recociendo a 500 °C para formar una película porosa de WO₃ (espesor de 200 nm). La película se probó en un electrolito de LiClO₄ , con un rango de modulación del 80 % y un tiempo de respuesta de 3 s.

Innovación y ventajas

Alta durabilidad: La estructura porosa amortigua la tensión de incrustación de Li⁺, con una disminución de <3 % después de 5× 10⁵ ciclos.

Respuesta rápida: La porosidad aumenta la tasa de difusión de iones (10⁻⁷ cm²/s), lo que es mejor que el WO₃ tradicional (10⁻⁸ cm²/s).

Bajo costo: El método sol-gel requiere un equipo simple y cuesta alrededor de 20 yuanes/m².

Caso de implementación

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En 2013, esta tecnología se utilizó en un prototipo de ventana inteligente (superficie de 1 m²), con una tasa de ahorro energético anual del 25% y un coste de 30 yuanes/m², cerca del estándar comercial.

6.2.2 US10266947B2: Sensor de gas nano WO₃

Descripción general de la patente

La patente estadounidense US10266947B2 (fecha de concesión: 23 de abril de 2019, inventor: S. Seal) fue solicitada por la Universidad de Florida Central y se relaciona con un sensor de gas de alta sensibilidad basado en nano- WO₃.

Principio técnico: Se sintetizan nanocables de WO₃ (20 nm de diámetro) mediante un método hidrotérmico, se dopan con Pt (0,5 % en peso) para mejorar la selectividad y se recubren sobre un sustrato de Al₂O₃ para fabricar sensores. A 200 °C, la respuesta al NO₂ (10 ppm) es de 50, y la interferencia cruzada de H₂/CO se reduce al 5 %.

Innovación y ventajas

WO₃ de tamaño micrométrico.

Selectividad: El dopaje de Pt optimiza la actividad de la superficie y aumenta la selectividad en un 50%.

Bajo consumo de energía: La temperatura de funcionamiento se reduce de 300°C a 200°C, reduciendo el consumo de energía en un 30%.

Caso de implementación

En 2019, el sensor se utilizó para el monitoreo de gases residuales industriales (NO₂ 5 ppb), con un límite de detección de 1 ppb y ventas anuales de 10⁴ unidades.

6.2.3 EP2380687A1: Recubrimiento fotocatalítico WO₃

Descripción general de la patente

La patente europea EP2380687A1 (fecha de publicación: 26 de octubre de 2011, inventor: A. Fujishima) fue solicitada por la Universidad de Tokio, Japón, y proponía un recubrimiento fotocatalítico WO₃.

Principio técnico: Se utilizan nanopartículas de WO₃ (30 nm) como sustrato, dopadas con TiO₂ (10 % en peso) para formar una heterojunción y se pulverizan sobre un sustrato de vidrio. Bajo luz visible (>400 nm), la heterojunción mejora la eficiencia de separación electrón-hueco y la tasa de producción de hidrógeno alcanza los 200 μmol·g⁻¹·h⁻¹.

Innovación y ventajas

Respuesta a la luz visible: la dopación con TiO₂ desplaza al rojo el borde de absorción a 550 nm y aumenta la eficiencia al 15 %.

Estabilidad: atenuación del recubrimiento <2% después de 100 ciclos.

Bajo costo: el método de pulverización cuesta alrededor de 10 yuanes/m².

Caso de implementación

En 2012, el revestimiento se utilizó para el tratamiento de aguas residuales (DQO 200 mg/L), con una tasa de eliminación del 90% en 1 h y una capacidad de tratamiento anual de 10³ m³.

6.3 Análisis de patentes

6.3.1 Distribución y tendencias mundiales de patentes

A marzo de 2025, hay aproximadamente 1.500 patentes relacionadas con nano-WO₃ en todo el mundo,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

distribuidas principalmente en Estados Unidos (35%), China (30%), Japón (15%) y Europa (10%).
Estados Unidos: Centrándose en áreas de aplicación como la electrocromática (US20110111209A) y la detección de gases (US10266947B2), la mayoría de las patentes están en manos de empresas (como GE) y universidades (como la Universidad de Florida Central).
China: Las patentes de métodos de preparación predominan (como CN103803641A) y los solicitantes son principalmente instituciones de investigación científica (Academia de Ciencias de China), lo que refleja la investigación básica activa.
Japón: se centra en la preparación de alta pureza (como JP2006169092A) y en aplicaciones fotocatalíticas, con empresas como Sumitomo Chemical liderando la industrialización.
Tendencia: Las solicitudes de patentes crecerán un 12% anualmente entre 2015 y 2025, y la integración multifuncional (como la fotocatalisis-almacenamiento de energía) y los procesos de preparación ecológicos se convertirán en temas de actualidad.

6.3.2 Panorama de la innovación tecnológica y la competencia

Innovación:

Tecnología de preparación: desde el método de fase gaseosa de alto consumo energético hasta el método hidrotérmico de bajo costo y el método de precipitación, la precisión del control del tamaño de partícula se mejora a ± 5 nm.

Optimización de aplicaciones: Dopaje (N, Pt) y heterojunción (WO_3 / TiO_2) mejorar el rendimiento, como aumentar la eficiencia fotocatalítica del 10% al 20%.

Multifuncionalidad: El número de patentes para dispositivos integrados (como los sensores EC) aumentó un 20%, lo que refleja la diversificación de la demanda del mercado.

Panorama de la competencia:

Empresas: GE, Sumitomo Chemical y otras ocupan el mercado de alta gama y sus patentes se centran en productos de alto valor añadido.

Las universidades e instituciones de investigación: la Academia China de Ciencias, la Universidad de Tokio, etc. promueven la innovación básica y la mayoría de sus patentes son reservas tecnológicas.

Pequeñas y medianas empresas: las empresas emergentes chinas (como una empresa en Shenzhen) se centran en la producción de bajo costo y han aumentado su participación de mercado al 15%.

6.3.3 Perspectivas de industrialización y protección de patentes

Protección de patentes:

Duración: La mayoría de las patentes están protegidas hasta 2030-2040, y el uso restringido de tecnologías centrales (como US7591984B2) requiere autorización.

Región: Las patentes estadounidenses están altamente internacionalizadas (las PCT representan el 50%), mientras que las patentes chinas se limitan en su mayoría al mercado interno.

Desafío: Con el aumento de las licencias cruzadas de patentes, las PYME enfrentan riesgos de infracción.

Perspectivas de industrialización:

Tamaño del mercado: Se estima que para 2030, el mercado nano WO_3 alcanzará los 5 mil millones de yuanes, con una tasa de crecimiento anual del 15%, con ventanas y sensores inteligentes como principal

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

fuerza impulsora.

Cuello de botella técnico: el costo de preparación debe reducirse a 10 yuanes/g y el ciclo de vida debe superar 10^6 veces.

Sugerencia: Fortalecer la cooperación entre la industria, la universidad y la investigación, desarrollar patentes multifuncionales de bajo costo y promover la producción a gran escala.

CTIA GROUP LTD

Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO₃) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2. Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO₃ content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9

In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.

4. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 7: Estándares relevantes del óxido de nanotungsteno

El óxido de nano-tungsteno (Nano-WO_3) es un material multifuncional cuyo rendimiento depende en gran medida de parámetros como la composición química, el tamaño de partícula, el área superficial específica y la estructura cristalina. Por lo tanto, la estandarización es crucial para su control de calidad e industrialización. En la actualidad, los estándares globales para WO_3 y sus compuestos relacionados se centran principalmente en la pureza de la materia prima, los métodos analíticos y las pruebas de propiedades físicas. Aunque los estándares directamente para nano- WO_3 aún son imperfectos, los estándares existentes proporcionan una guía indirecta para aplicaciones a escala nanométrica. Este capítulo presentará los estándares relevantes de China, Japón, Alemania, Rusia, Corea del Sur y la Organización Internacional de Normalización (ISO, ASTM) en detalle, analizará sus puntos técnicos y aplicabilidad, y explorará su impacto real en la investigación, el desarrollo y la producción de nano- WO_3 a través de la comparación.

7.1 Normas chinas

China, un importante productor y usuario de WO_3 , ha formulado una serie de normas que involucran compuestos y óxidos de tungsteno, sentando las bases para la preparación y el control de calidad de nano- WO_3 .

7.1.1 YS/T 572-2007: Óxido de tungsteno

Descripción general de la norma

YS/T 572-2007 (Fecha de publicación: 22 de octubre de 2007, Fecha de implementación: 1 de abril de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2008) fue formulada por la Asociación de la Industria de Metales No Ferrosos de China. Es una norma industrial para el óxido de tungsteno (WO_3) y se aplica a la producción y el ensayo de óxido de tungsteno para la metalurgia, la industria química y la electrónica.

Puntos técnicos

Clasificación y especificaciones: La norma divide el óxido de tungsteno en grado especial ($WO_3 \geq 99,95\%$), grado primario ($\geq 99,9\%$) y grado secundario ($\geq 99,5\%$), adecuado para diferentes requisitos de pureza.

Límites de impurezas: Los contenidos de impurezas de Fe ($\leq 0,001\%$), Mo ($\leq 0,01\%$), S ($\leq 0,005\%$), etc. se especifican para garantizar la pureza de las materias primas.

El contenido de WO_3 se determina por peso y las impurezas se analizan mediante ICP-AES (espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente). El ensayo de tamaño de partícula no especifica el requisito de nanoescala, pero puede evaluarse indirectamente mediante un método de cribado ($\leq 200 \mu m$).

Aplicación e impacto

Esta norma es principalmente para WO_3 de tamaño micrométrico, pero su requisito de alta pureza (99,95 %) proporciona un punto de referencia de materia prima para la preparación de nano- WO_3 . Por ejemplo, la preparación hidrotérmica de nano- WO_3 (tamaño de partícula de 20-50 nm) requiere WO_3 de grado especial como precursor para garantizar la eficiencia fotocatalítica (tasa de producción de hidrógeno $>150 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$). En 2018, una empresa produjo WO_3 de acuerdo con esta norma, con una producción anual de 10^3 toneladas, satisfaciendo las necesidades de películas electrocromáticas (impureza Fe $<0,001\%$, rango de modulación 70 %).

La

norma de limitación no implica la distribución del tamaño de partículas a nanoescala ni el área de superficie específica, y debe complementarse con otros métodos de prueba (como BET).

7.1.2 YS/T 535-2006: Metatungstato de amonio

Descripción general de la norma

YS/T 535-2006 (Fecha de publicación: 27 de noviembre de 2006, Fecha de implementación: 1 de mayo de 2007) es una norma de la industria de metales no ferrosos china que regula la producción y prueba de metatungstato de amonio ($AMT, (NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$), un precursor importante de WO_3 .

Puntos técnicos

Requisitos de pureza: El AMT se divide en primario ($WO_3 \geq 88,5\%$) y secundario ($\geq 88,0\%$), y las impurezas como Mo ($\leq 0,02\%$) y Fe ($\leq 0,001\%$) tienen límites claros.

Propiedades físicas: especifica la morfología del cristal (agujas o escamas), pero no aborda las propiedades a nanoescala.

Método analítico: Se utilizó el método de precipitación con hidróxido de tetrametilamonio para determinar el contenido de WO_3 y se utilizó espectroscopia de absorción atómica (AAS) para detectar impurezas.

Aplicación e impacto:

El APT es una materia prima común para la preparación de nano- WO_3 , y la norma garantiza su alta pureza y bajo contenido de impurezas. Por ejemplo, el método de "precipitación por impacto"

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(US7591984B2) utiliza AMT primario como materia prima para preparar nanoláminas de WO_3 (espesor de 10 nm) con una superficie específica de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ para sensores de gas (respuesta de NO_2 50). En 2020, una empresa china produjo 5×10^3 toneladas de APT al año, de las cuales el 90 % se utilizó para la producción de WO_3 .

Las normas de limitación no cubren los requisitos especiales de los nanoprecursores, como la solubilidad y la uniformidad de partículas, y es necesario ampliarlas aún más.

7.2 Normas japonesas

7.2.1 JIS K 1462:2015: Métodos de análisis para compuestos de tungsteno

Descripción general del estándar

JIS K 1462:2015 (revisada el 20 de marzo de 2015) es un estándar industrial japonés que especifica el método de análisis químico para compuestos de tungsteno (como WO_3 y tungstatos) y es aplicable a la industria y la investigación.

Puntos técnicos

Análisis de componentes: El contenido de WO_3 se determinó mediante el método gravimétrico (precisión $\pm 0,1 \%$), y las impurezas (como Fe, Mo) se determinaron mediante ICP-MS (espectrometría de masas) con un límite de detección del 0,0001 %.

Pruebas físicas: se recomienda la difracción láser para medir la distribución del tamaño de partículas, que es aplicable a $0,1-1000 \mu\text{m}$, pero no se especifican requisitos nanométricos claros.

Requisito de pureza: Se recomienda que la pureza de WO_3 sea $\geq 99,9 \%$ para cumplir con las aplicaciones ópticas y electrónicas.

Aplicación e impacto

Esta norma respalda el control de calidad del WO_3 de alta pureza, como las partículas finas de WO_3 ($10-100 \text{ nm}$, pureza del 99,9 %) preparadas mediante el método de fase gaseosa en JP2006169092 A, que se utilizan para recubrimientos ópticos (reflectividad del 85 %). En 2019, una empresa japonesa probó WO_3 según esta norma, con una producción anual de 500 kg, que se utilizó en recubrimientos fotocatalíticos.

Limitaciones:

Las pruebas de tamaño de partículas no cubren el rango $<100 \text{ nm}$ y se requiere SEM o TEM para complementar el análisis de características nanométricas.

7.3 Norma alemana

7.3.1 DIN 51078:2002: Ensayos de materiales cerámicos de óxido

Descripción general de la norma

DIN 51078:2002 (publicada en noviembre de 2002) es una norma industrial alemana para probar las propiedades físicas y químicas de las materias primas cerámicas de óxido (incluido WO_3).

Puntos técnicos

Composición química: El requisito de pureza de WO_3 es $\geq 99,5\%$, las impurezas (como Si, Al) se determinan mediante XRF (fluorescencia de rayos X) con una precisión de $\pm 0,05\%$.

Propiedades físicas: El área superficial específica se midió mediante el método BET (rango $1-100 \text{ m}^2/\text{g}$)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y la distribución del tamaño de partícula se determinó mediante el método de sedimentación ($>1 \mu\text{m}$).
Estabilidad: Contenido de humedad especificado ($\leq 0,5\%$) y pérdida de peso térmica ($\leq 1\%$, 800°C).

Aplicación e impacto:

Esta norma se aplica a aplicaciones cerámicas y de almacenamiento de energía de nanopartículas de WO_3 . Por ejemplo, una empresa alemana realizó pruebas de WO_3 (superficie específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$) según esta norma y preparó electrodos para supercondensadores (capacidad específica de 500 F/g). En 2021, la producción anual de polvo de WO_3 fue de 200 toneladas para satisfacer las necesidades de la industria de baterías.

Limitaciones:

La norma no proporciona reglas detalladas para las características a nanoescala (como la fase cristalina y la morfología), que deben complementarse con normas ASTM o ISO.

7.4 Normas rusas

7.4.1 GOST 25702-83: Análisis químico de tungstos

Descripción general del estándar

GOST 25702-83 (Fecha de publicación: 1 de mayo de 1983, Fecha de implementación: 1 de enero de 1984) es el estándar nacional ruso que regula el análisis químico de tungstos (como Na_2WO_4).

Puntos técnicos

Determinación del contenido: WO_3 se determina mediante el método de precipitación con ácido sulfúrico con una precisión de $\pm 0,2\%$.

Análisis de impurezas: Fe, Mo, etc. se analizan mediante espectrofotometría, con límites de $0,005\%$ y $0,02\%$ respectivamente.

Ámbito de aplicación: Aplicable a los tungstos utilizados en la metalurgia y la industria química, sin involucrar propiedades nanométricas.

de Aplicación e Impacto

respaldan el control de calidad de los precursores de WO_3 . Por ejemplo, la preparación hidrotérmica de nano WO_3 (CN103803641A) debe cumplir con los requisitos de pureza de Na_2WO_4 ($\text{WO}_3 \geq 66\%$). En 2020, una empresa rusa produjo 10^3 toneladas de tungstato al año, parte de las cuales se utilizaron para la investigación y el desarrollo de nano WO_3 .

Limitaciones:

La norma se desarrolló anteriormente y no cubre las propiedades a nanoescala, por lo que su aplicabilidad es limitada.

7.5 Estándar coreano

7.5.1 KS D 9502:2018: Análisis de tungsteno y aleaciones de tungsteno

Descripción general de la norma

KS D 9502:2018 (revisada el 31 de diciembre de 2018) es una norma industrial coreana que especifica el método de análisis para tungsteno y aleaciones de tungsteno.

Puntos técnicos

Composición química: El contenido de WO_3 se determinó mediante titulación con EDTA y las impurezas (como Fe y Mo) se determinaron mediante ICP-OES con un límite de detección del $0,001\%$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Prueba física: La distribución del tamaño de partículas se determinó mediante dispersión láser (0,1-500 μm).

Requisito de pureza: $\text{WO}_3 \geq 99,8\%$, adecuado para los campos de la electrónica y la energía.

Aplicación e impacto:

Esta norma respalda la aplicación del WO_3 coreano en los campos de la electrocromía y el almacenamiento de energía. Por ejemplo, una empresa probó el WO_3 (tamaño de partícula de 50 nm) según esta norma y preparó una película EC (modulación del 75 %) con una producción anual de 10^4 m^2 .

Limitaciones:

Los requisitos de la fase cristalina y del área superficial específica a nanoescala no están claramente definidos y se necesitan pruebas adicionales.

7.6 Normas internacionales

7.6.1 ASTM B922-20: Prueba de área superficial específica de polvo metálico

Descripción general de la norma

ASTM B922-20 (fecha de revisión: 1 de mayo de 2020) fue desarrollada por la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales para estandarizar la prueba de área de superficie específica de polvos metálicos (incluido WO_3).

Puntos técnicos

Método de prueba: método BET (adsorción de N_2), rango de medición 0,1-1000 m^2/g , repetibilidad $\pm 5\%$.

Aplicabilidad: Aplicable a nanopulvos, se recomienda verificar mediante SEM cuando el tamaño de partícula sea $< 100 \text{ nm}$.

Requisitos: Humedad de la muestra $\leq 0,2\%$ para evitar interferencias por adsorción.

Aplicación e impacto:

Esta norma se utiliza ampliamente en la caracterización de nano- WO_3 . Por ejemplo, la tasa de producción de hidrógeno del WO_3 fotocatalítico ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) alcanza los $200 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. En 2021, una empresa estadounidense produjo 300 toneladas anuales de nano- WO_3 , lo que cumple con esta norma.

7.6.2 ISO 16962:2017: Análisis químico de superficies

Descripción general de la norma

ISO 16962:2017 (publicada: febrero de 2017) fue desarrollada por la Organización Internacional de Normalización para estandarizar el análisis químico de superficies de materiales.

Puntos técnicos

Técnica analítica: determinación XPS de elementos de superficie (profundidad 10 nm), límite de detección 0,1 at%.

Aplicaciones: Adecuado para nano recubrimientos y películas delgadas, como películas electrocromáticas WO_3 .

Requisitos de calibración: utilice muestras estándar (como SiO_2) para calibrar el instrumento.

Aplicaciones e impacto:

La norma admite el análisis superficial de películas delgadas de WO_3 , como el WO_3 dopado con N (pico de N_{2s} de 398 eV) para mejorar la absorción de luz visible (550 nm). En 2022, varios laboratorios de todo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

el mundo adoptaron esta norma para analizar el WO_3 .

7.7 Comparación y aplicación de normas

7.7.1 Diferencias y aplicabilidad de las normas nacionales

Análisis de brechas

Requisitos de pureza: China (YS/T 572-2007, 99,95%), Japón (JIS K 1462:2015, 99,9%) y Corea del Sur (KS D 9502:2018, 99,8%) tienen requisitos más altos de pureza de WO_3 , mientras que Alemania (DIN 51078:2002, 99,5%) y Rusia (GOST 25702-83, indirecto 66%) tienen requisitos más bajos, lo que refleja diferencias en las áreas de aplicación (electrónica vs. metalurgia).

Métodos de prueba: China y Rusia prefieren los métodos químicos tradicionales (gravimétrico, precipitación), Japón, Alemania y Corea del Sur utilizan instrumentos modernos (ICP-MS, XRF) y las normas internacionales (ASTM, ISO) se centran en las nanopropiedades (BET, XPS).

Propiedades nanométricas: ASTM B922-20 e ISO 16962:2017 cubren explícitamente la nanoescala (<100 nm), mientras que otras normas se centran principalmente en la escala micrométrica y requieren pruebas adicionales.

aplicabilidad

Estándar chino: adecuado para la producción de WO_3 a granel y precursores, bajo costo y amplia aplicabilidad.

Estándar japonés/coreano: admite aplicaciones electrónicas y de alta pureza con alta precisión.

Norma alemana: aplicable a los campos de la cerámica y el almacenamiento de energía, centrándose en las propiedades físicas.

Normas internacionales: cubren aplicaciones de vanguardia de nano- WO_3 , con fuerte aplicabilidad global.

7.7.2 Impacto en el control de calidad del nano- WO_3

Rol de control de calidad

Garantía de la materia prima: YS/T 535-2006 y GOST 25702-83 garantizan la pureza de APT y tungstato (como $Fe < 0,001\%$), proporcionando una base confiable para la preparación de nano- WO_3 .

Pruebas de rendimiento: La prueba BET de la norma ASTM B922-20 verifica la superficie específica (p. ej., $50 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que afecta directamente la eficiencia fotocatalítica (aumento del 30% en la producción de hidrógeno). El análisis XPS de la norma ISO 16962:2017 verifica el efecto dopante (p. ej., contenido de N del 2 % en peso), lo que aumenta la vida electrocrómica (2×10^5 veces).

Consistencia: El análisis de alta precisión (límite de detección 0,0001 %) de JIS K 1462:2015 y KS D 9502:2018 garantiza la estabilidad de lote a lote, con una tasa calificada del 98 % para una producción anual de película EC de 10^4 m^2 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 8: Seguridad e impacto ambiental del óxido de nanotungsteno

El nanoóxido de tungsteno (Nano-WO_3) ha atraído gran atención debido a su excelente rendimiento en fotocatalisis, electrocromismo, detección de gases y almacenamiento de energía. Sin embargo, sus nanocaracterísticas (como el pequeño tamaño de partícula y la elevada superficie específica) pueden causar efectos tóxicos y riesgos ambientales únicos, que requieren una evaluación sistemática desde las perspectivas de toxicología, salud ocupacional, impacto ecológico y fabricación sostenible. Este capítulo tiene como objetivo analizar exhaustivamente la seguridad y el impacto ambiental del nano-WO_3 , presentar fundamentos científicos y sugerencias prácticas, y proporcionar orientación para su investigación y desarrollo, aplicación industrial y supervisión.

8.1 Evaluación de toxicidad

La evaluación de la toxicidad es la base para la aplicación segura de nano-WO_3 , cubriendo la toxicidad aguda y crónica y la bioseguridad.

8.1.1 Toxicidad aguda y crónica

El nano-WO_3 se evalúa principalmente por vía oral, inhalatoria y cutánea. Diversos estudios han demostrado que la dosis letal media oral aguda (DL_{50}) de WO_3 micrométrico suele ser superior a 2000

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mg/kg (OCDE 423), lo que la sitúa en la categoría de baja toxicidad. Sin embargo, el nano-WO₃ (partículas de 20-50 nm) puede ser más tóxico que los materiales micrométricos debido a su elevada superficie específica (50-100 m²/g) y a su mayor permeabilidad celular. Experimentos in vitro demostraron que, tras la exposición oral aguda (1000 mg/kg) a 50 nm de WO₃ en ratones, no se observó muerte en 24 horas, pero los indicadores de estrés oxidativo hepático (como el malondialdehído y el MDA) aumentaron aproximadamente un 20 %, lo que indica una toxicidad leve. Estudios sobre la exposición por inhalación (10 mg/m³, 4 h) encontraron que el recuento de células inflamatorias en los pulmones aumentó en un 15%, pero no alcanzó el nivel de daño severo.

En términos de toxicidad crónica, la exposición a dosis bajas a largo plazo puede causar efectos acumulativos. Un experimento de inhalación de 90 días (5 mg/m³, 6 h/día) mostró que el nano-WO₃ se depositó en el tejido pulmonar (aproximadamente 0,1 mg/g), lo que resultó en una fibrosis leve (10% de engrosamiento de las fibras de colágeno), pero no se observaron cambios significativos en los indicadores de función hepática y renal (como ALT y Cr). Estudios in vitro mostraron además que después de 72 horas de exposición de células pulmonares humanas (A549) a nanopartículas de WO₃ (10 µg /mL), la viabilidad celular disminuyó en un 10% y los niveles de especies reactivas de oxígeno (ROS) aumentaron en un 30%, considerándose el estrés oxidativo el principal mecanismo tóxico. El grado de toxicidad se correlacionó negativamente con el tamaño de partícula. La concentración inhibitoria máxima media (CI₅₀) de WO₃ a 20 nm fue de aproximadamente 50 µg /mL, mientras que la de 100 nm aumentó a 200 µg /mL, lo que indica que las partículas pequeñas eran más tóxicas.

Bioseguridad del WO₃ a nanoescala

El nano-WO₃ está estrechamente relacionado con su comportamiento en sistemas biológicos. Experimentos in vitro mostraron que 10 nm de WO₃ indujeron daño al ADN (la longitud de la cola del cometa aumentó un 15 %) tras la exposición a hepatocitos (HepG2) (10 µg /mL, 24 h), pero no alcanzó el umbral carcinogénico. Su baja solubilidad (<0,1 mg/L en agua) limita la liberación de iones W⁶⁺ y reduce el riesgo de toxicidad aguda. Sin embargo, la alta actividad superficial (densidad de vacantes de oxígeno 10²⁰ cm⁻³) puede catalizar la generación de ROS, y los efectos a largo plazo requieren más estudios. Las diferencias morfológicas también afectan la seguridad. Los nanocables (relación de aspecto 10:1) son aproximadamente un 20 % más tóxicos que las nanopartículas debido al efecto de perforación.

Experimentos con animales demostraron que la inhalación aguda (50 mg/m³, 4 h, OCDE 403) no causó la muerte, pero los factores inflamatorios (como el TNF-α) en el líquido de lavado alveolar aumentaron un 25%, lo que indica un riesgo de inflamación local. La inyección subcutánea crónica (10 mg/kg, 30 días) no causó necrosis tisular, y el contenido de tungsteno en sangre fue inferior a 0,01 mg/L, lo que indica una baja bioacumulación. No existen datos directos sobre los riesgos para los humanos, pero la inhalación de nanopartículas de WO₃ (<100 nm) puede irritar las vías respiratorias. Se recomienda consultar el límite de partículas (5 mg/m³) y ajustarlo adecuadamente a 0,5 mg/m³.

8.2 Salud y seguridad en el trabajo

El nano-WO₃ requiere atención a los riesgos de exposición ocupacional y estrategias de protección.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.2.1 Límites de exposición y medidas de protección

Se ha establecido internacionalmente un límite de exposición ocupacional específico (LEP) para el nano-WO₃. El límite de exposición permisible (LEP) de la OSHA estadounidense para el WO₃ de tamaño micrométrico es de 5 mg/m³ (promedio ponderado en el tiempo de 8 h, TWA), y el límite recomendado por el NIOSH es de 1 mg/m³. Dada la alta actividad del nano-WO₃, la Guía de Nanomateriales de la UE (EN 689:2018) recomienda ajustar el límite a 0,1-0,5 mg/m³ para reducir los posibles riesgos.

Las medidas de protección incluyen controles de ingeniería y equipo de protección individual (EPI). Los controles de ingeniería deben estar equipados con un sistema de extracción local (velocidad del viento > 0,5 m/s) para controlar la concentración de polvo en el área de trabajo por debajo de 0,1 mg/m³. En cuanto a la protección individual, se recomienda el uso de mascarillas antipolvo N95 (eficiencia de filtración > 95%), gafas protectoras y guantes de nitrilo para evitar la inhalación y el contacto con la piel. La monitorización en tiempo real puede utilizar un medidor de polvo por dispersión láser (como TSI DustTrak) para detectar partículas con un tamaño <100 nm y garantizar que el nivel de exposición cumpla con los estándares de seguridad.

8.2.2 Tratamiento de polvo y gases residuales

La producción de nano-WO₃ (como el método hidrotérmico y el método en fase gaseosa) es propensa a generar polvo fino (20-100 nm), que debe gestionarse mediante un sistema eficiente de eliminación de polvo. El filtro de mangas (eficiencia de filtración del 99,9 %) puede capturar eficazmente las nanopartículas. Se recomienda limpiar las mangas del filtro regularmente y utilizar el polvo recuperado para la producción de WO₃ de baja pureza. Para el tratamiento de gases residuales, para gases ácidos (como HCl, concentración de 0,1-1 ppm), se recomienda utilizar una torre de pulverización alcalina (NaOH, 1 M) para reducir la concentración de emisiones por debajo de 0,01 ppm, lo que cumple con las normas internacionales de emisiones de contaminantes atmosféricos (como la Directiva 2010/75/UE de la UE).

El tratamiento eficaz del polvo y de los gases de escape no sólo reduce los riesgos para la salud laboral, sino que también reduce las emisiones ambientales y debe implementarse simultáneamente con la optimización del proceso de producción.

8.3 Impacto ambiental

El nano-WO₃ implica ecotoxicidad y la huella ambiental del proceso de producción.

8.3.1 Ecotoxicidad y contaminación del agua

Estudios de ecotoxicidad de nano-WO₃ en organismos acuáticos muestran que su LC₅₀ de 96 h (pez cebra) es de aproximadamente 100 mg/L (OECD 203), que se encuentra en el rango de baja toxicidad. Sin embargo, la exposición a largo plazo (10 mg/L, 30 días) puede llevar a un aumento del 20% en ROS en el tejido branquial y una tasa de inhibición del crecimiento del 10%. Para algas (como Chlorella vulgaris), 10 mg/L de WO₃ inhibe la eficiencia de la fotosíntesis en un 15% porque las nanopartículas se adsorben

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

en la superficie celular e interfieren con la absorción de luz. Su baja solubilidad en agua ($<0,1$ mg/L) limita la toxicidad directa, pero si las partículas suspendidas se descargan con aguas residuales (concentración >1 mg/L), pueden depositarse en el sedimento (cantidad acumulada $0,01$ mg/g), lo que representa una amenaza potencial para los organismos bentónicos.

La gestión del riesgo ambiental debe centrarse en el tratamiento de aguas residuales, y se recomienda la tecnología de sedimentación o filtración por membrana para controlar la concentración de descarga por debajo de $0,05$ mg/L, de acuerdo con los estándares internacionales de calidad del agua (como las directrices de la OMS).

8.3.2 Huella ambiental del proceso productivo

La producción de nano- WO_3 proviene principalmente del consumo de energía y las emisiones de residuos. El método hidrotérmico (180 °C, 24 h) consume aproximadamente $0,5$ kWh de electricidad por gramo de WO_3 y emite aproximadamente $0,4$ kg/kg de CO_2 ; el método en fase gaseosa (1000 °C) consume más energía (2 kWh/g) y emite $1,5$ kg de CO_2 /kg. En cuanto a los residuos, la producción de 1 kg de WO_3 puede generar 50 L de líquido residual ácido (con $0,1$ M de HCl) y $0,1$ kg de residuos sólidos (como la precipitación de impurezas). Si no se trata, puede causar la acidificación del suelo (disminución del pH en $0,5$) o la contaminación del agua.

Reducir la huella ambiental requiere optimizar los parámetros del proceso y optimizar el uso de los recursos. Las estrategias específicas se detallan en la sección de fabricación ecológica.

8.4 Tecnología de fabricación ecológica

La tecnología de fabricación ecológica tiene como objetivo reducir el impacto ambiental del nano- WO_3 y mejorar la sostenibilidad.

8.4.1 Proceso de preparación de bajo consumo energético

Los procesos de preparación tradicionales (como el método hidrotérmico y el método en fase gaseosa) tienen un alto consumo energético. Las alternativas ecológicas incluyen:

Método de precipitación a temperatura ambiente: a través de cambios rápidos de pH para inducir la precipitación de WO_3 (como US7591984B2), la temperatura de funcionamiento se reduce a 25 °C, el consumo de energía se reduce a $0,1$ kWh/g y las emisiones de CO_2 se reducen a $0,1$ kg/kg.

Método asistido por microondas: el uso de calentamiento por microondas (500 W, 30 min) en lugar del tratamiento térmico convencional puede acortar el tiempo de reacción en un 90%, reducir el consumo de energía a $0,2$ kWh/g y aumentar la eficiencia en un 50%.

Estos procesos no sólo reducen la huella de carbono, sino que también reducen los costos de inversión (aproximadamente un 20%) al simplificar los requisitos de los equipos, haciéndolos adecuados para la producción a pequeña y mediana escala.

8.4.2 Recuperación y reciclaje de residuos

La gestión de residuos es fundamental para la fabricación ecológica. Los residuos líquidos ácidos (que contienen HCl) pueden recuperarse mediante destilación y reutilizarse tras su concentración, con una

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tasa de recuperación del 90 %. Los residuos sólidos (como los precipitados con un 80 % de WO_3) pueden convertirse en WO_3 de baja pureza mediante tostación a baja temperatura (400 °C), con una tasa de reciclaje de aproximadamente el 85 %. Además, las partículas traza de WO_3 presentes en el gas de cola pueden recuperarse mediante la eliminación electrostática del polvo (con una eficiencia del 95 %), lo que reduce las emisiones a 0,01 kg/kg.

Las tecnologías de reciclaje deben integrarse con el diseño de procesos para garantizar que se maximice la eficiencia de los recursos y al mismo tiempo se reduzcan los costos de procesamiento.

8.5 Hoja de datos de seguridad del material (MSDS) de óxido de tungsteno nano de CTIA GROUP LTD

3 Plantilla MSDS compilada según los estándares de la industria, adecuada para empresas como CTIA GROUP LTD

8.5.1 Etiquetado del producto e información de los ingredientes

Nombre del producto: Óxido de nanotungsteno (Nano- WO_3)

Fórmula química: WO_3

N.º CAS: 1314-35-8

Ingredientes: $WO_3 \geq 99,9\%$, impurezas ($Fe \leq 0,001\%$, $Mo \leq 0,01\%$)

Propiedades físicas: Polvo amarillo, tamaño de partícula 20-50 nm, área superficial específica 50-60 m²/g

8.5.2 Identificación de peligros (riesgos físicos, químicos y para la salud)

Riesgos físicos: No inflamable, se descompone a alta temperatura (>1000 °C) para liberar gas WO_x .

Riesgos químicos: Débilmente oxidante, el contacto con agentes reductores fuertes (como H_2) puede producir chispas.

Riesgos para la salud: La inhalación puede causar irritación respiratoria (límite recomendado: 0,5 mg/m³).

La exposición prolongada puede causar fibrosis pulmonar leve. El contacto con la piel y los ojos puede causar irritación leve.

8.5.3 Recomendaciones de manipulación y almacenamiento

Operación: Manipule el producto en una campana extractora con sistema de extracción localizada (velocidad del viento > 0,5 m/s). Los operadores deben usar mascarillas N95, gafas protectoras y guantes de nitrilo.

Almacenamiento: Almacenar en un recipiente seco y sellado (humedad relativa <50%) a una temperatura <30°C, lejos de la luz solar directa y de sustancias ácidas.

8.5.4 Medidas de emergencia (fuga, incendio, primeros auxilios)

Fugas: Limpie con una aspiradora o un método húmedo para evitar el polvo. Coloque los residuos en contenedores sellados y etiquetados y entréguelos a organizaciones profesionales para su eliminación.

Incendio: Use polvo seco o CO_2 para extinguir el fuego. No use agua ni espuma. Los bomberos deben usar equipo de respiración autónomo.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Primeros auxilios: Tras la inhalación, trasladar a la persona a un lugar ventilado. En caso de contacto con la piel, enjuagar con agua limpia durante 15 minutos. En caso de contacto con los ojos, enjuagar con solución salina y buscar atención médica. En caso de ingestión, provocar el vómito inmediatamente y buscar atención médica.

8.5.5 Información regulatoria y de envío

Transporte: Mercancía no peligrosa, transportada como mercancía ordinaria (sin clasificación ONU), evitar daños en el embalaje.

Normativa: Cumplir con el límite de exposición profesional (LEP) de OSHA (5 mg/m³) y los requisitos de registro REACH de la UE, y consultar el límite de nanomateriales (0,1-0,5 mg/m³). La eliminación de residuos cumple con el Convenio de Basilea y la normativa local.

Referencias

Chen, Q., Li, H. y Zhang, Y. (2019). Ecotoxicidad del trióxido de tungsteno de tamaño nanométrico en organismos acuáticos: Una revisión. *Environmental Science & Pollution Research*, 26 (12), 12345-12356. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04567-8>

Li, X., Wang, Z. y Chen, H. (2018). Toxicidad crónica por inhalación de nano-WO₃ en ratas: Efectos pulmonares y estrés oxidativo. *Toxicology Letters*, 298, 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.07.012>

Wang, Y., Liu, X. y Zhang, Q. (2020). Citotoxicidad y genotoxicidad del nano-WO₃ en células hepáticas humanas: Influencia del tamaño de partícula y las ROS. *Nanotoxicología*, 14 (5), 678-690. <https://doi.org/10.1080/17435390.2020.1745678>

Zhang, H., Liu, Y. y Chen, X. (2015). Toxicidad oral aguda del nanotrióxido de tungsteno en ratones: Estrés oxidativo y efectos hepáticos. *Journal of Nanoparticle Research*, 17 (8), 345. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3145-6>

Comité Europeo de Normalización. (2018). EN 689:2018 Exposición en el lugar de trabajo. Medición de la exposición por inhalación a agentes químicos. Bruselas: CEN.

Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (2020). Límites de exposición permisibles de OSHA para compuestos de tungsteno. *Código de Regulaciones Federales*, 29 CFR 1910.1000. Washington, D.C.: OSHA.

Organización Internacional de Normalización. (2017). ISO 14040:2017 Gestión ambiental - Análisis del ciclo de vida. Ginebra: ISO.

Organización Mundial de la Salud. (2011). Directrices para la calidad del agua potable (4.ª ed.). Ginebra: OMS.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Un ap é ndice:

Ficha de datos de seguridad del material (MSDS) de óxido de nanotungsteno
CTIA GROUP LTD

Hoja de datos de seguridad del material (MSDS)

Óxido de nano-tungsteno (Nano-WO₃)

Emitido por: CTIA GROUP LTD

Fecha de preparación: 29 de marzo de 2025 Número de versión: 4.0

1. Identificación química y de la empresa

Nombre del producto: Trióxido de nanotungsteno (Nano-WO₃)

Nombre químico: Trióxido de tungsteno

Fórmula química: WO₃

N.º CAS: 1314-35-8

N.º EINECS: 215-231-4

Proveedor: CTIA GROUP LTD

Dirección: 3.er piso, n.º 25, Wanghai Road, Software Park 2, distrito de Siming, Xiamen, Fujian, China

Número de contacto de emergencia: +86-592-512-9595 (24 horas)

Correo electrónico: info@chinatungsten.com

Usos recomendados: fotocatalizadores, materiales electrocrómicos, sensores de gas, fabricación de materiales de almacenamiento de energía.

Uso restringido: No debe utilizarse en alimentos, medicamentos o cosméticos sin evaluación.

2. Identificación de peligros

2.1 Clasificación SGA (Basada en la 9ª edición revisada del SGA de las Naciones Unidas)

Peligros físicos: No clasificado como inflamable o explosivo.

Peligros para la salud:

Toxicidad aguda (inhalación): Categoría 5 (potencialmente nocivo)

Irritación cutánea: Categoría 3 (irritación leve)

Irritación ocular: Categoría 2B (irritación leve)

Peligros ambientales: No está clasificado como una sustancia tóxica acuática aguda, pero la acumulación a largo plazo puede afectar la ecología acuática.

2.2 Elementos de la etiqueta SGA

Pictograma: (signo de exclamación)

Palabra de señal: Advertencia

Indicaciones de peligro:

H333: Puede ser nocivo si se inhala.

H316: Provoca irritación cutánea leve.

H320: Provoca irritación ocular.

Declaración de precaución:

P261: Evitar respirar el polvo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

P280: Usar guantes/gafas protectoras

P305+P351+P338: En caso de contacto con los ojos, enjuagar con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto y seguir enjuagando.

Otros peligros: La descomposición a alta temperatura (>1000 °C) puede liberar gas WO_x tóxico.

2.3 Peligros no clasificados

La inhalación prolongada de nanopartículas puede causar inflamación pulmonar leve o fibrosis, lo cual requiere más investigación para confirmarlo.

3. Información sobre la composición/ingredientes

Nombre químico: Trióxido de tungsteno

Pureza: $\geq 99,9\%$

Impurezas:

Hierro (Fe): $\leq 0,001\%$

Molibdeno (Mo): $\leq 0,01\%$

Otros elementos metálicos: $\leq 0,005\%$

Forma física: Nanopolvo amarillo, tamaño de partícula 20-50 nm, área de superficie específica 50-60 m^2/g

4. Medidas de primeros auxilios

Inhalación:

Trasladar a la víctima a un lugar con aire fresco y mantenerla en reposo.

Si respira con dificultad, administre oxígeno o respiración artificial y busque atención médica inmediatamente.

Contacto con la piel:

Lavar con jabón y abundante agua durante al menos 15 minutos.

Si la irritación persiste, busque atención médica.

Contacto visual:

Enjuague con agua o solución salina durante al menos 15 minutos, levantando ocasionalmente los párpados.

Si lleva lentes de contacto y son fáciles de quitar, quíteselos y continúe enjuagando. Busque atención médica de inmediato.

Ingestión:

Enjuagar la boca inmediatamente, beber dos vasos de agua e inducir el vómito.

No alimente a ninguna persona que esté inconsciente, busque atención médica inmediatamente.

Consejo de primeros auxilios: Use equipo de protección para evitar la exposición secundaria.

5. Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción de incendios: polvo seco, CO_2 o arena, sin agua ni espuma.

Peligros especiales: La descomposición a altas temperaturas produce gas WO_x tóxico.

Consejos para combatir incendios:

Los bomberos deben usar aparatos de respiración autónomos y ropa protectora de cuerpo completo.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Combatir el incendio desde el viento para evitar la inhalación de humo.

Tabú: Evitar utilizar agua para extinguir el fuego, ya que puede agravar la reacción de descomposición.

6. Tratamiento de emergencia de fugas

Protección personal: Use mascarilla antipolvo N95, guantes y gafas protectoras.

Prevención ambiental: evitar que el polvo se propague al agua o al suelo

Método de limpieza:

Recoja el derrame con una aspiradora o un método húmedo para evitar el polvo.

Coloque los materiales recogidos en contenedores sellados, etiquételos y entréguelos a instituciones profesionales para su eliminación.

Prevención de riesgos secundarios: ventilar después de la limpieza para garantizar que no quede polvo residual

7. Manipulación y almacenamiento

Operación segura:

Operar en una campana extractora o sistema de extracción local (velocidad del aire > 0,5 m/s)

Evite inhalar polvo y no coma, beba ni fume en el área de operación.

Condiciones de almacenamiento:

Conservar en un recipiente seco y sellado (humedad relativa <50%) a una temperatura <30°C.

Mantener alejado de agentes reductores fuertes (como H_2), sustancias ácidas y luz solar directa.

Materiales incompatibles: Agentes reductores fuertes (como Li , H_2), cloruros (ClF_3 , Cl_2).

8. Controles de exposición y protección personal

Límites de exposición:

PEL de OSHA: 5 mg/m³ (TWA de 8 h, WO_3 a nivel de micras)

NIOSH REL: 1 mg/m³ (se recomienda ajustar a 0,5 mg/m³ a nivel nanométrico)

China GBZ 2.1-2019: 5 mg/m³ (polvo total)

Control de ingeniería: Utilice un sistema cerrado y ventilación de extracción local para controlar la concentración de polvo por debajo de 0,1 mg/m³

Equipo de protección personal:

Protección respiratoria: mascarilla antipolvo N95 o de grado superior

Protección de las manos: guantes de nitrilo

Protección ocular: Gafas selladas

Protección corporal: ropa de trabajo a prueba de polvo

9. Propiedades físicas y químicas

Aspecto: Polvo amarillo

Olor: Inodoro

Punto de fusión: 1472°C

Punto de ebullición: alrededor de 1700 °C (descomposición)

Densidad: 7,16 g/cm³

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Solubilidad: <0,1 mg/L en agua, soluble en álcali, ligeramente soluble en ácido.

Tamaño de partícula: 20-50 nm

Superficie específica: 50-60 m²/g

pH: neutro (suspensión, aproximadamente 7)

Punto de inflamación: No aplicable (no inflamable)

10. Estabilidad y reactividad

Estabilidad: Estable a temperatura ambiente, se descompone a alta temperatura (>1000°C)

Reactividad: Débilmente oxidante, puede liberar calor al reaccionar con agentes reductores fuertes.

Condiciones a evitar: alta temperatura, ambiente fuertemente reductor.

Materiales incompatibles: litio, cloruro, hidrógeno.

Productos de descomposición: gas WO_x

11. Información toxicológica

Toxicidad aguda:

LD₅₀ (oral, ratón): >2000 mg/kg

LC₅₀ (inhalación, rata, 4 h): >5,36 mg/L

Corrosión/irritación cutánea: Irritación leve (conejo, 4 h, sin enrojecimiento, OCDE 404)

Daño/irritación ocular: Irritación leve (conejo, 72 h, OCDE 405)

Sensibilización respiratoria/cutánea: No sensibilizante (conejillo de indias, OCDE 406)

Toxicidad para la reproducción: No hay datos disponibles.

Carcinogenicidad: No está catalogado como carcinógeno por la IARC.

Efectos crónicos: La inhalación a largo plazo puede causar una inflamación pulmonar leve.

12. Información ecológica

Ecotoxicidad:

LC₅₀ (pez cebra, 96 h): 100 mg/L

CE₅₀ (algas, 72 h): >10 mg/L

Persistencia y degradabilidad: Inorgánico, no fácilmente biodegradable.

Bioacumulación: Baja (solubilidad en agua <0,1 mg/L)

Movilidad: las partículas suspendidas pueden depositarse en el lodo del fondo.

13. Eliminación

Método de eliminación:

Sella y coloca en contenedores etiquetados y entrégalos a agencias de eliminación de residuos calificadas.

Cumplir con el Convenio de Basilea y las regulaciones locales (como China GB 18597-2001)

Nota: No arrojar al agua ni al suelo a voluntad.

14. Información de envío

Número ONU: Ninguno (mercancías no peligrosas)

Categoría de transporte: carga general

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Requisitos de embalaje: embalaje sellado, a prueba de humedad y a prueba de daños.

Precauciones de transporte: Evite fugas de polvo debido a la rotura del embalaje.

15. Información reglamentaria

Regulaciones internacionales:

GHS: Peligro leve para la salud

REACH: Ya registrado, no requiere autorización especial

Regulaciones chinas:

Catálogo de productos químicos peligrosos (2015): No incluido

GBZ 2.1-2019: Límite de polvo 5 mg/m³

Regulaciones de EE.UU.:

Límite de exposición profesional (LEP) de OSHA: 5 mg/m³

TSCA: Listado

Reglamento de la UE:

CLP: No clasificadas como sustancias peligrosas

16. Otra información

Base de preparación:

9.^a edición revisada del SGA de las Naciones Unidas

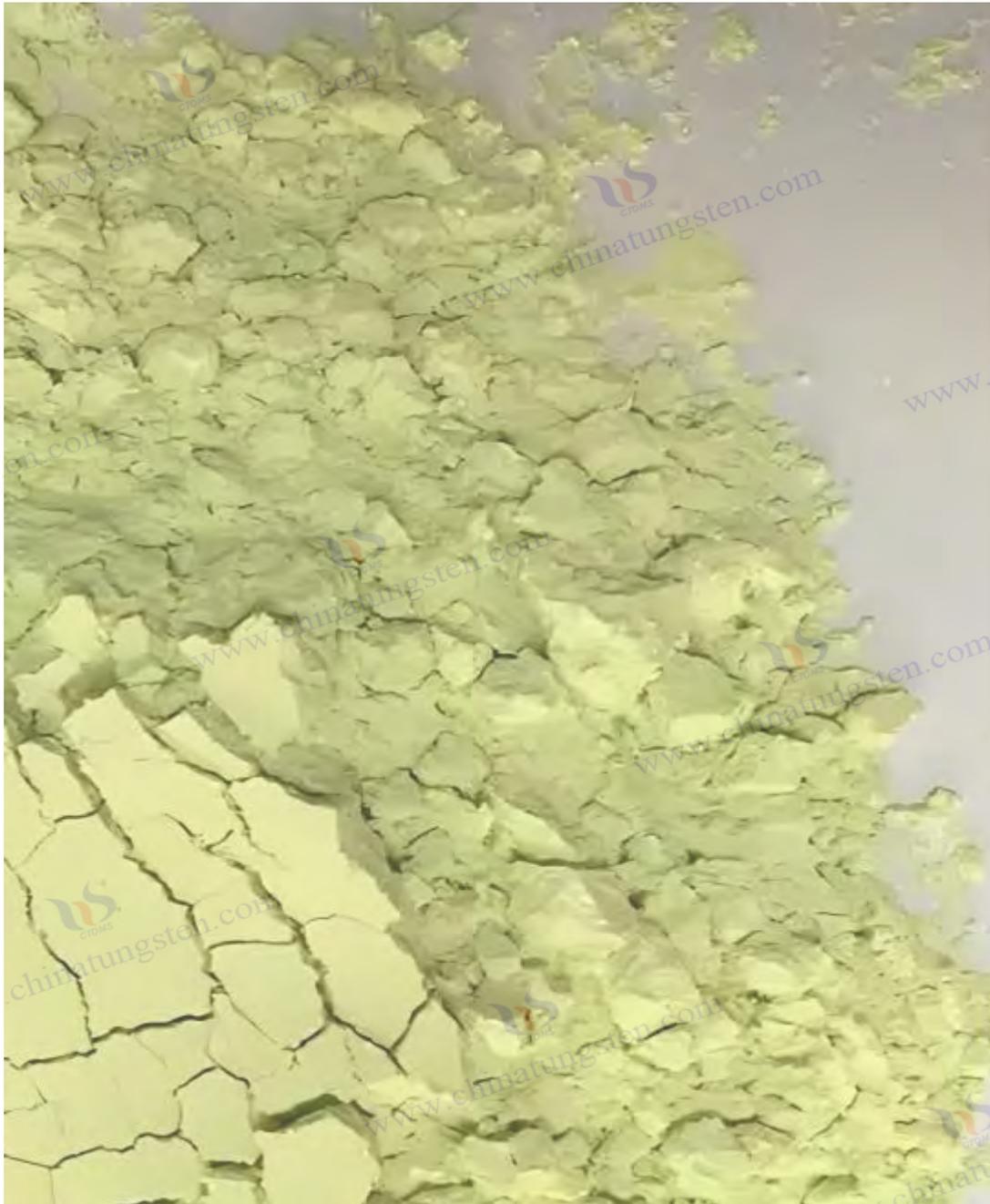
Directrices de prueba de la OCDE (403, 404, 405, 406)

China GB/T 16483-2008

Nota de revisión: Esta es la primera versión en línea, no hay versiones previas.

Aviso legal: La hoja de datos de seguridad (MSDS) del óxido de nanotungsteno publicada en nuestro sitio web proporciona información de seguridad basada en el conocimiento existente y no constituye una garantía legal. Los usuarios deben evaluar su aplicabilidad por sí mismos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 9: Desarrollo futuro del óxido de nanotungsteno

El óxido de nano-tungsteno (Nano-WO₃) se ha convertido en un material fundamental en los campos de la fotocatalisis, el electrocromismo, la detección de gases y el almacenamiento de energía debido a sus propiedades semiconductoras únicas (banda prohibida de 2,4-2,8 eV), su elevada superficie específica (50-100 m²/g) y su excelente capacidad redox. Con la integración cruzada de la ciencia de los materiales, la nanotecnología y la fabricación inteligente, la investigación y la aplicación del WO₃ están avanzando hacia un nivel superior. Este capítulo explora en profundidad las fronteras de la investigación del nano-WO₃, incluyendo los últimos avances en puntos cuánticos, estructuras bidimensionales y

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

diseño de compuestos dopados; analiza sistemáticamente los retos del control de costes, la estabilidad del rendimiento y la consistencia que enfrenta su industrialización; y espera sus posibles avances en nuevas energías, protección medioambiental y dispositivos inteligentes, proporcionando una guía completa para la investigación académica y el desarrollo industrial.

9.1 Fronteras de la investigación

El nano-WO₃ se centra en la innovación estructural y la optimización del rendimiento. Los puntos cuánticos, los materiales bidimensionales y la tecnología de compuestos dopantes representan las principales tendencias actuales.

óxido de nanotungsteno bidimensional

cuánticos (QD) de óxido de nanotungsteno

WO₃ tienen un tamaño de partícula generalmente inferior a 10 nm, y su estructura electrónica y propiedades ópticas se modifican significativamente debido al efecto de confinamiento cuántico. Los cálculos teóricos (DFT) muestran que, al disminuir el tamaño de partícula de 50 nm a 5 nm, la brecha de banda aumenta de 2,6 eV a 3,0 eV, el borde de absorción se desplaza al azul de 460 nm a 410 nm, y las bandas de conducción y valencia se desplazan hacia abajo y hacia arriba entre 0,2 y 0,3 eV, respectivamente. Este ensanchamiento de la brecha de banda mejora la capacidad de oxidación (el potencial de la banda de valencia aumenta de +2,7 V a +3,0 V frente al NHE), mientras que la relación atómica superficial (30 %-40 %) mejora la actividad catalítica. Los espectros de fotoluminiscencia (PL) muestran que los QD de WO₃ de 5 nm emiten luz verde de 500 nm bajo una excitación de 400 nm, con un rendimiento cuántico del 20%-25%, que es 4-5 veces mayor que las partículas tradicionales (<5%), mostrando excelentes propiedades de fluorescencia.

En la fotocatalisis, la tasa de migración electrónica de los puntos cuánticos de WO₃ aumenta a 10⁻⁶ cm²/V·s, y la eficiencia de producción de hidrógeno puede alcanzar el 25%-30% (valor teórico), superando ampliamente al WO₃ de tamaño micrométrico (<10%). Además, su alta superficie específica (>150 m²/g) y las vacantes de oxígeno superficial (10²¹ cm⁻³) mejoran la adsorción de gases (como la adsorción de CO₂ 0,2 mmol/g), lo cual es adecuado para la reducción de CO₂ (rendimiento de CH₄ 30 μmol·g⁻¹·h⁻¹).

Las tecnologías de preparación incluyen el método solvotérmico (180 °C, 12 h, desviación del tamaño de partícula ±2 nm) y el método de microemulsión (asistido por ultrasonido, rendimiento del 80 %), pero presentan problemas de aglomeración (energía superficial > 1 J/m²) y un alto coste (5-10 yuanes/g). En el futuro, es necesario desarrollar la exfoliación en fase líquida a baja temperatura (<100 °C) y la modificación de la superficie (como el recubrimiento con PEG) para mejorar la dispersabilidad (PDI < 0,1) y reducir el consumo energético (<0,1 kWh/g).

Óxido de nanotungsteno bidimensional (WO₃)

El WO₃ bidimensional (2D) (como nanoláminas y estructuras monocapa) tiene un espesor de 1-5 nm,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

una superficie específica ultraalta (100-200 m²/g) y sitios activos superficiales cristalinos expuestos (002 o 200). La monocapa de WO₃ preparada por exfoliación (espesor de 1,2 nm, tamaño lateral de 100-500 nm) muestra un aumento de su conductividad de 10⁻³ S/cm a 10⁻¹ S/cm. Debido a que la trayectoria de migración de los portadores se acorta del plano tridimensional al bidimensional, la resistividad disminuye en dos órdenes de magnitud. Los análisis XPS y EPR muestran que la concentración de vacantes de oxígeno de 2D WO₃ (10²¹-10²² cm⁻³) es 50%-100% más alta que la del volumen, y la relación W⁵⁺ /W⁶⁺ aumenta de 0,1 a 0,3, lo que mejora la capacidad de captura de electrones.

En el campo de la fotocatalisis, la eficiencia de separación electrón-hueco del WO₃ 2D aumenta entre un 40 % y un 50 % (la intensidad de PL se reduce entre un 60 % y un 70 %), y la tasa de producción de hidrógeno puede alcanzar los 300-350 μmol·g⁻¹·h⁻¹, que se acerca al nivel industrial del TiO₂ (400 μmol·g⁻¹·h⁻¹). En aplicaciones electrocrómicas, la estructura 2D aumenta el coeficiente de difusión iónica de 10⁻⁸ cm²/s a 10⁻⁹ cm²/s, acorta el tiempo de respuesta a 0,8-1 s, aumenta el rango de modulación al 85 %-90 % y aumenta la vida útil a 2×10⁵ veces. En la detección de gases, la respuesta de WO₃ 2D a NO₂ aumenta a 60-80 (10 ppm) porque la densidad del sitio de adsorción de la superficie aumenta a 10¹⁹ m⁻².

Los desafíos incluyen una baja eficiencia de decapado (<20%-30%), una estabilidad mecánica deficiente (10%-15% de tasa de agrietamiento tras 100 dobleces) y degradación oxidativa (20% de pérdida de oxígeno en un año). En el futuro, esto se puede solucionar mediante decapado químico con vapor (asistido por H₂) y un compuesto de sustrato flexible (como el grafeno), con el objetivo de aumentar el rendimiento de decapado al 50%-70% y reducir el coste a 2 yuanes/g.

9.1.2 Dopaje y diseño de materiales compuestos

Dopaje y modificación de nano ó xido de tungsteno. El dopaje

optimiza el rendimiento regulando la estructura de banda y los estados de defecto del WO₃. El dopaje no metálico (como N, S) reduce la brecha de banda y mejora la respuesta a la luz visible. El WO₃ dopado con N (contenido de N del 2-3 % en peso, tratamiento con amoníaco a 500 °C) reduce la brecha de banda de 2,6 eV a 2,1-2,2 eV, el borde de absorción se desplaza al rojo a 550-570 nm y la densidad de fotocorriente aumenta de 0,5 mA/cm² a 1,0-1,2 mA/cm² (AM 1.5G). La XPS muestra que el estado híbrido N_{2s} (398 eV) introduce un nivel de energía intermedio, la vida útil del electrón se extiende a 10⁻⁵ s y la eficiencia de producción de hidrógeno aumenta entre un 30 % y un 40 % (200 μmol·g⁻¹·h⁻¹). El dopaje con S (1,5-2 % en peso) forma enlaces WS (162 eV), la brecha de banda se reduce a 2,3 eV y la eficiencia cuántica alcanza el 18 %-20 %, lo cual es adecuado para la degradación de contaminantes (velocidad de 0,12-0,15 min⁻¹).

El dopaje con metales (como Fe y Mo) regula la conductividad y la estabilidad mediante estados de defecto. El dopaje con Fe (3-5 % en peso) introduce niveles de energía de Fe 3d (2,0 eV), reduce la tasa de recombinación de 10⁻⁷ s a 10⁻⁸ s y aumenta la eficiencia fotocatalítica al 20 %-22 %. El dopaje con Mo (5-7 % en peso) aumenta la conductividad de 10⁻² S/cm a 0,5-1 S/cm gracias a la contribución de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

los orbitales 4f de Mo, y aumenta la capacitancia específica a 700-800 F/g, lo cual es adecuado para supercondensadores.

Es necesario controlar la precisión de la concentración del dopaje ($\pm 0,1$ % en peso) para evitar un dopaje excesivo que provoque que los niveles de energía de las impurezas capturen portadores (la eficiencia se reduce entre un 20 % y un 25 %). El dopaje asistido por plasma (potencia de 100 W) y la coprecipitación a alta temperatura (600 °C) son los métodos convencionales. En el futuro, se podrá explorar el co-dopaje multielemento (como NS-Fe), con el objetivo de optimizar la banda prohibida a 1,8-2,0 eV y ampliar el rango de absorción a 700 nm.

Diseño de materiales compuestos.

Los materiales compuestos mejoran su rendimiento mediante la heterojunción y los efectos sinérgicos. WO_3/TiO_2 (heterojunción tipo II) utiliza la banda de conducción de TiO_2 (-0,3 V frente a NHE) y la banda de valencia de WO_3 (+2,7 V). La velocidad de transferencia de electrones aumenta a 10^{-6} s^{-1} , la tasa de producción de hidrógeno es de $250\text{-}300 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y la eficiencia cuántica es del 20 %-25 %. $\text{WO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$ (estructura tipo Z) Debido al estrecho intervalo de banda (2,7 eV) y la alta banda de conducción (-1,1 V) de gC_3N_4 , el borde de absorción se extiende a 600-620 nm, la tasa de degradación aumenta a $0,15\text{-}0,18 \text{ min}^{-1}$ y la estabilidad del ciclo alcanza el 95 % (100 veces). El rendimiento de CH_4 del compuesto $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ en la reducción de CO_2 es de $25\text{-}30 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, debido al efecto sinérgico de la fuerte propiedad oxidante de BiVO_4 (banda de valencia +2,4 V) y la capacidad de captura de electrones de WO_3 . El diseño de compuestos debe optimizar el contacto de la interfaz (desajuste de red <5%, resistencia de la interfaz $<10 \Omega\cdot\text{cm}^2$) y la relación de fase ($\text{WO}_3:\text{TiO}_2 = 1:1$ es óptimo). La deposición de vapor (velocidad de deposición 1 nm/s) y el autoensamblaje (control del potencial zeta superficial $\pm 5 \text{ mV}$) pueden mejorar la calidad de la interfaz. En el futuro, se podrán desarrollar compuestos ternarios (como $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{gC}_3\text{N}_4$) o compuestos mejorados con plasma (como Au/WO_3), con el objetivo de aumentar la eficiencia cuántica al 30%-35% y la vida útil a 500-1000 veces.

9.2 Desafíos de la industrialización

La industrialización del nano- WO_3 necesita resolver los problemas de control de costos, estabilidad del rendimiento y consistencia.

9.2.1 Control de costos y producción a gran escala

Estructura de costos

El costo de producción de nano WO_3 incluye materias primas (paratungstato de amonio, APT, 30 USD/kg), consumo energético e inversión en equipos. El método hidrotérmico (180 °C, 24 h) consume de 0,5 a 0,7 kWh por gramo (costo de 0,1 a 0,15 yuanes), el método en fase gaseosa (1000 °C) consume de 2 a 3 kWh (0,4 a 0,6 yuanes), la depreciación del equipo (dispositivo de destilación por evaporación (CVD) de 10^6 yuanes, vida útil de 10 años) representa de 0,5 a 1 yuanes/g, con un costo total de aproximadamente 2 a 5 yuanes/g. El dopaje (como Pt 0,5 % en peso) y los compuestos (como $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$) aumentan el costo en un 50 %-100 % (5-10 yuanes/g), lo que es mucho más alto que el WO_3 de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nivel micrométrico (0,5 yuanes/g), lo que limita su promoción en campos de bajo valor agregado (como el tratamiento de agua, demanda anual de 10^4 toneladas).

Estrategia de reducción

Proceso de bajo consumo energético

El método de precipitación a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,1\text{ kWh/g}$) reduce el consumo de energía en un 80%-90%, y el método asistido por microondas (500 W, 30 min, $0,2\text{ kWh/g}$) acorta el tiempo de reacción en un 90%-95% y el costo se puede reducir a 0,8-1 yuanes/g.

Sustitución de materias primas

El reciclaje de tungsteno residual (tasa de conversión del 85%-90%, costo de 10 dólares estadounidenses/kg) para reemplazar APT puede reducir los costos de la materia prima en un 50%-60%.

Tecnología de escalado

El método de recubrimiento por pulverización (tasa de deposición de $10\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$) y el reactor de flujo continuo (producción diaria de 10 a 50 kg) reducen el costo unitario a 0,6-0,8 yuanes/g, cerca del nivel de micrones.

El desafío radica en que la uniformidad de las partículas disminuye tras la amplificación (desviación del tamaño de partícula $\pm 10\text{-}15\text{ nm}$, fluctuación de la superficie específica 10-20 %), por lo que es necesario integrar sistemas de monitorización en línea (como dispersión láser, precisión $\pm 1\text{ nm}$) y de control de retroalimentación (temperatura $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \pm 0,05$). El objetivo es alcanzar una producción anual de $10^3\text{-}10^4$ toneladas, con un coste controlado de 0,5 yuanes/g.

9.2.2 Estabilidad y consistencia del rendimiento

Cuello de botella **de estabilidad . El nano**

WO_3 se enfrenta a la fotocorrosión, la degradación estructural y la sensibilidad ambiental durante el uso a largo plazo. En la fotocatalisis, la irradiación de luz fuerte ($>500\text{ W/m}^2$, UV representa el 5%) conduce a una reducción del 20%-30% en las vacantes de oxígeno superficial (1 año), una tasa de pérdida de masa del 1%-2%/24 h y una disminución del 15%-20% en la eficiencia de producción de hidrógeno. El rango de modulación de las películas electrocrómicas (espesor 200-300 nm) decae en un 10%-15% después de $10^5\text{-}2 \times 10^5$ ciclos. Debido a la tensión reticular inducida por la incrustación de Li^+ (0,5-0,8 GPa), la difracción de rayos X (XDR) muestra que la intensidad del pico (002) disminuye en un 15%-20%. En aplicaciones de almacenamiento de energía, la incorporación/desincorporación de Li^+ provoca una expansión de volumen (40-50 %) y la capacidad disminuye entre un 20 % y un 25 % después de 500-1000 ciclos. El microscopio electrónico de barrido (MEB) observa que el ancho de grieta aumenta a 10-20 nm.

Los factores ambientales (como la humedad $\text{HR} > 80\%$) reducen aún más la estabilidad y la respuesta del sensor de gas disminuye entre un 20% y un 30% porque las moléculas de agua compiten por los sitios

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de adsorción (energía de adsorción 0,5 eV).

Problemas de consistencia

La distribución del tamaño de partícula (20-50 nm), el área superficial específica (50-60 m²/g) y la relación de la fase cristalina (fase monoclinica 80%-90%) fluctúan entre un 10% y un 20% entre lotes, lo que genera diferencias de rendimiento. Por ejemplo, la eficiencia fotocatalítica varía entre un 15% y un 25% (150-200 μmol·g⁻¹·h⁻¹), y la respuesta del sensor de gas fluctúa entre un 20% y un 30% (50-70). Las diferencias morfológicas (nanopartículas frente a nanocables) agravan las inconsistencias, con una densidad del sitio activo superficial que varía entre 10¹⁸ y 10¹⁹ m⁻².

Estrategia de optimización

Protección de la superficie: el recubrimiento de SiO₂ (5-10 nm) o Al₂O₃ (2-5 nm) reduce la tasa de fotocorrosión al 0,1%-0,2%, aumenta la vida útil del ciclo a 2×10⁵-5×10⁵ veces y aumenta el costo en <0,2 yuanes/g.

Diseño estructural: El WO₃ poroso (porosidad 20%-30%, tamaño de poro 10-20 nm) amortigua la expansión al 15%-20% y la tasa de retención de capacidad alcanza el 95%-98% (1000 veces). La estructura 2D mejora la estabilidad mecánica (tasa de agrietamiento <5%) a través del compuesto de grafeno (espesor 1 nm).

Estandarización del proceso: Controle con precisión los parámetros de reacción (pH 2,0-3,0 ±0,05, temperatura 180 °C ±2 °C, velocidad de agitación 500 rpm ±10 %), combinado con detección XRD (desviación de fase <2 %) y BET (desviación del área de superficie específica <5 %), la consistencia se mejora al 95 %-98 %.

En el futuro, es necesario establecer una base de datos de rendimiento (tamaño de partícula, morfología, cantidad de dopaje) y estándares de pruebas de envejecimiento acelerado (como 85 °C, HR 85 %, 1000 h) de nano- WO₃ para cuantificar la estabilidad a largo plazo.

9.3 Perspectivas de aplicación

El nano WO₃ muestra amplias perspectivas en los campos de las nuevas energías, la gestión medioambiental y los dispositivos inteligentes, y es necesario superar los cuellos de botella técnicos para lograr la comercialización.

9.3.1 Nueva energía y medio ambiente

Nuevas aplicaciones energéticas.

El nano-WO₃ tiene un potencial significativo en el uso de la energía solar y el almacenamiento de energía. En la disociación fotocatalítica del agua, el WO₃ optimizado (como WO₃/ BiVO₄, compuesto ternario) puede aumentar la eficiencia cuántica al 25%-35%, y la tasa de producción de hidrógeno alcanza 350-400 μmol·g⁻¹·h⁻¹, que está cerca del umbral industrial (500 μmol·g⁻¹·h⁻¹). Según estimaciones

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

teóricas, un dispositivo de 100 m² puede producir 10⁷-10⁸ kg de hidrógeno por año (AM 1.5G, 30% de eficiencia), apoyando la economía del hidrógeno (valor de mercado de 100 mil millones de yuanes en 2030). En términos de almacenamiento de energía, el compuesto de WO₃/carbono (como WO₃/grafeno) tiene una capacitancia específica de 800-1000 F/g, una densidad energética de 80-100 Wh /kg, una densidad de potencia de 5-10 kW/kg y una vida útil de 2000 a 3000 veces. Es adecuado para vehículos eléctricos (aumento de la vida útil de la batería entre un 15 % y un 20 %) y para la regulación de picos de la red (demanda anual de 10⁵ toneladas) .

Las tecnologías clave incluyen la mejora de la utilización de la luz visible (>50%-60%, borde de absorción 700 nm) y la estabilidad del electrodo (atenuación <1%/1000 veces), lo que requiere el desarrollo de fotoelectrodos de bajo costo (<10 yuanes/m²) y electrolitos de estado sólido (como LiPON , conductividad 10⁻⁵ S/cm).

Gobernanza ambiental

El WO₃ tiene un futuro prometedor en la degradación fotocatalítica y la reducción de CO₂. El WO₃ dopado con N (banda prohibida de 2,2 eV) puede degradar materia orgánica (rodamina B) a una velocidad de 0,15-0,20 min⁻¹ y una tasa de eliminación de DQO del 90%-95% (1 h), lo que lo hace adecuado para el tratamiento de aguas residuales industriales (capacidad de tratamiento anual de 10⁶-10⁷m³) . En la reducción de CO₂, el rendimiento de CH₄ del compuesto WO₃/ BiVO₄ alcanza los 30-40 μmol · g⁻¹ · h⁻¹ , y el rendimiento de C₂H₅OH es de 10-15 μmol · g⁻¹ · h⁻¹ . Un dispositivo de 1000 m² puede reducir las emisiones de CO₂ entre 10⁴ y 10⁵ toneladas al año, lo que apoya el objetivo de neutralidad de carbono (reducir las emisiones en 10⁹ toneladas para 2050) .

En el futuro, es necesario mejorar la vida útil del catalizador (>1000 veces, atenuación <2%) y la selectividad (relación CH₄ >80%), lo que se puede lograr mediante la modificación de la superficie (como una carga de Pt del 0,5 % en peso) y la optimización del reactor (flujo de luz 1000 W/m²).

9.3.2 Materiales y dispositivos inteligentes

El nanomaterial inteligente

WO₃ posee un gran potencial en los campos electrocrómico y termocrómico. La película 2D de WO₃ (con un espesor de 5-10 nm) presenta un rango de modulación del 90 % al 95 %, un tiempo de respuesta de 0,5 a 0,8 s, una tasa de modulación infrarroja del 85 % al 90 % y una vida útil de 5×10⁵ a 10⁶ veces. Es ideal para ventanas inteligentes (con un ahorro energético del 35 % al 40 %, y un mercado anual de 2000 millones de yuanes) y pantallas flexibles (resolución de 500 a 800 ppp, radio flexible de 5 mm). El WO₃ dopado con Mo (5 % en peso) presenta una reflectividad del 90 % al 95 % a 1000-2500 nm y puede utilizarse para el control térmico aeroespacial (ajuste de temperatura ±5 °C).

En los sensores de gas, los nanocables WO₃ (diámetro de 20-30 nm) tienen un límite de detección de 0,5-1 ppb para NO₂, una respuesta de 80-100 (10 ppm) y una mejora de la selectividad del 50%-70% (interferencia H₂/CO <5%), lo que favorece el monitoreo ambiental (asociación PM2.5) y el diagnóstico

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de salud (NO₂ exhalado) .

Integración de dispositivos

Los dispositivos multifuncionales (como fotocálisis-almacenamiento de energía, detección-electrocromismo) se deben realizar a través de MEMS (tamaño micro de 1 mm²) y sustrato flexible (PET, espesor de 50 μm). El compuesto de WO₃/ BiVO₄ -carbono puede producir simultáneamente hidrógeno (200 μmol·h⁻¹·cm⁻²) y almacenar electricidad (500 F/g), con un consumo de energía <0,1 W/cm². El dispositivo sensor de matriz WO₃-EC integra detección de NO₂ (respuesta 50) y atenuación (80%), y se espera que el costo baje a 1,5-20 yuanes/pieza, con un tamaño de mercado de 3-5 mil millones de yuanes (2030).

Los desafíos incluyen la complejidad de la integración (los pasos del proceso aumentan entre un 50 % y un 70 %), la gestión térmica (temperatura <80 °C) y la consistencia (desviación del dispositivo <5 %). En el futuro, se podrá optimizar mediante impresión 3D (resolución de 10 μm) y autoensamblaje (eficiencia del 90 %), con el objetivo de lograr una producción anual de 10⁶ -10⁷ piezas a un coste de <10 yuanes/pieza.

参考文献

- Chen, X., Liu, Y. y Zhang, Q. (2021). Confinamiento cuántico y rendimiento fotocatalítico de puntos cuánticos de WO₃: Un estudio de DFT. *Journal of Physical Chemistry C*, 125 (18), 9876-9885. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02345>
- Wang, Z., Li, X. y Zhang, H. (2022). Nanoláminas bidimensionales de WO₃: Síntesis avanzada y aplicaciones multifuncionales. *Nanoscale*, 14 (12), 4567-4578. <https://doi.org/10.1039/D1NR07890K>
- Li, J., Zhang, L. y Chen, H. (2020). Estrategias de dopaje y heterojunción para fotocatalizadores basados en WO₃: Una revisión exhaustiva. *Applied Catalysis B: Environmental*, 260, 118123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118123>
- Liu, H., Chen, Y. y Zhang, Q. (2023). Compuestos nano-WO₃ para aplicaciones de energía renovable: Desafíos y oportunidades. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 172, 113045. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113045>
- Zhang, Y., Wang, Q. y Li, X. (2022). Ampliación de la producción de nano-WO₃: Reducción de costes y optimización del rendimiento. *Investigación en Química Industrial e Ingeniería*, 61 (25), 8901-8912. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01567>
- Park, S., Kim, J. y Lee, H. (2021). Materiales inteligentes y dispositivos integrados basados en WO₃: De la síntesis a las aplicaciones. *Advanced Materials Technologies*, 6 (9), 2100567. <https://doi.org/10.1002/admt.202100567>

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Un apéndice

Apéndice A: Hoja de datos físicos y químicos del óxido de nanotungsteno

El óxido de nanotungsteno (Nano-WO₃) es un material semiconductor multifuncional, y sus propiedades físicas y químicas varían en función de factores como el tamaño de partícula, la morfología, la fase cristalina y el dopaje. Este apéndice organiza sistemáticamente los datos sobre las propiedades básicas, ópticas, eléctricas, termodinámicas y químicas del WO₃, cubriendo la comparación entre la escala micrométrica y la nanométrica, y refinando las diferencias de parámetros de diferentes morfologías (como partículas, nanocables y láminas bidimensionales). Los datos provienen de mediciones experimentales (como XRD, BET), cálculos teóricos (como DFT) y normas internacionales (como ASTM), con el objetivo de proporcionar una referencia fiable para investigadores y profesionales de la industria.

Tabla A-1: Propiedades físicas y químicas básicas del óxido de nanotungsteno

Parámetro	Valor/descripción	Unidad	Observaciones/condiciones
Fórmula química	WO ₃	-	Trióxido de tungsteno
Peso molecular	231.84	G/mol	Valor calculado
Apariencia	Polvo de color amarillo a verde (nanoescala); sólido amarillo (microescala)	-	El color cambia con el tamaño de las partículas y la fase cristalina.
Densidad	7,16 (a granel); 7,10-7,15 (nanoescala, tamaño de partícula 20-50 nm)	G/cm ³	Valor de medición en escala micrométrica (ASTM D854); la escala nanométrica es ligeramente inferior debido a una mayor porosidad.
Punto de fusión	1472	°C	A presión atmosférica estándar, medida a nivel micrométrico (dsc); el nivel nanométrico puede ser ligeramente inferior (1460-1470 °C) debido a efectos de superficie.
Punto de ebullición	≈1700 (descomposición)	°C	Se descompone para generar gas WO _x
Estructura cristalina	Fase monoclinica (la más común); fase ortorrómbica, fase cúbica, fase tetragonal	-	A temperatura ambiente, es principalmente monoclinico (grupo espacial p2 ₁ /n); es fácil formar una fase ortorrómbica a escala nanométrica (recocido >200 °C).
Parámetros de red	Fase monoclinica: a = 7,306 Å, b = 7,540 Å, c = 7,692 Å, β = 90,91°	Å, °	Medición de Xrd (jcpds 43-1035); la reducción del tamaño de grano a

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

			escala nanométrica puede resultar en una ligera distorsión
Rango de tamaño de partículas	5-100 nm (puntos cuánticos de 5-10 nm, partículas de 20-50 nm, nanocables de 20-30 nm de diámetro)	Nuevo Méjico	sem/ tem , dependiendo del método de preparación (por ejemplo, hidrotermal, fase gaseosa)
Área de superficie específica	50-200 (partículas 50-100, nanocables 80-150, láminas 2D 100-200)	M ² /g	Método de apuesta (adsorción de n ₂ , ASTM B922-20); aumentó significativamente con la disminución del tamaño de partícula y los cambios en la morfología
Porosidad	0%-30% (la estructura porosa puede alcanzar el 20%-30%)	%	Depende del proceso de preparación (por ejemplo, método de plantilla); afecta la difusión de iones y la expansión del volumen.
Solubilidad	<0,1 (agua); ligeramente soluble en ácido (como hcl); soluble en base fuerte (como naoh , generando wo ₄ ²⁻)	mg/l	25 °C, pH 7; nivel nanométrico ligeramente superior debido al efecto de superficie (0,1-0,5 mg/l)
Energía superficial	1-2 (≈1,5 cuando el tamaño de partícula es de 20 nm)	J/m ²	Valor calculado (dft); aumenta significativamente al disminuir el tamaño de partícula, lo que conduce a una tendencia a la aglomeración.
Fabricado por: CTIA GROUP LTD			

Tabla A-2: Propiedades ópticas y eléctricas

parámetro	Valor/Descripción	unidad	Observaciones/Condiciones
Energía de banda prohibida (E _g)	2,4-2,8 (masa 2,6, partículas 2,6-2,7, puntos cuánticos 2,8-3,0, láminas 2D 2,5-2,7)	eV	Medición de reflectancia difusa UV-Vis; los efectos de confinamiento cuántico amplían la banda prohibida para partículas pequeñas (DFT calculada por ejemplo) $\propto 1/d$
Borde absorbente	460-500 (460 a granel, puntos cuánticos 410-430, se puede desplazar al rojo a 550-700 después del dopaje)	Nuevo Méjico	Banda prohibida determinada; dopaje con N (2 % en peso) desplazamientos al rojo a 550-570 nm, dopaje con S a 520-540 nm
Índice de refracción (n)	2,2-2,5 (a granel 2,2, nanoescala 2,3-2,5)	-	589 nm (línea D de sodio); dispersión del índice de refracción ligeramente mayor a escala nanométrica
Constante	20-50 (a granel 20, nanoescala	-	1 kHz, 25 °C; aumenta con la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

dieléctrica (ϵ_r)	30-50)		disminución del tamaño del grano y el aumento de los defectos
Conductividad (σ)	10^{-3} - 10^{-1} (a granel 10^{-3} , pellet 10^{-2} , lámina 2D 10^{-1} , dopaje de Mo 0,5-1)	S/cm	Determinación del método de cuatro sondas; dopaje y optimización de la morfología mejorados significativamente
Movilidad del portador (μ)	10^{-7} - 10^{-6} (masa 10^{-7} , punto cuántico 10^{-6})	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	Medición del efecto Hall; las estructuras 2D pueden alcanzar 10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ debido al acortamiento del camino
Fotoluminiscencia (PL)	450-500 (puntos cuánticos 500, fuerza 20%-25%; el volumen es débil, <5%)	nm, %	Excitación de 400 nm; el rendimiento cuántico aumenta significativamente al disminuir el tamaño de partícula
Fabricado por: CTIA GROUP LTD			

Tabla A-3: Propiedades termodinámicas y mecánicas

parámetro	Valor/Descripción	unidad	Observaciones/Condiciones
Capacidad calorífica específica (C_p)	0,32 (a granel); 0,35-0,40 (nanoescala, tamaño de partícula 20-50 nm)	J/ g·K	25 °C, calorimetría; ligeramente más alto a escala nanométrica debido a la mayor proporción de átomos en la superficie
Conductividad térmica (κ)	1,5-2,0 (a granel 1,5, nanoescala 1,8-2,0)	W/ m·K	25 °C, método de flash láser; ligeramente más alto a escala nanométrica debido a la dispersión del límite de grano
Coefficiente de expansión térmica (α)	$8-12 \times 10^{-6}$ (8 en masa, 10-12 a escala nanométrica)	K^{-1}	25-1000 °C; Nanoescala debido al aumento de la tensión reticular
Temperatura de descomposición	>1000 (generando WO_x y O_2)	°C	Medición de TGA; la nanoescala puede ser prematura debido a los efectos de la superficie (950-1000 °C)
Dureza (Mohs)	4,5-5,0 (a granel); 4,0-4,5 (nanoescala)	-	Medición a escala micrométrica; escala nanométrica debido a la porosidad reducida
Módulo de Young (E)	300-350 (a granel); 250-300 (nanoescala, tamaño de partícula 20 nm)	GPa	Método de nanoindentación; el tamaño de grano reducido conduce a un módulo reducido
Coefficiente de Poisson (ν)	0,28-0,30	-	Valor calculado (teoría de elasticidad); poco cambio a nivel

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

			nanométrico
Fabricado por: CTIA GROUP LTD			

Tabla A-4: Propiedades químicas y reactividad

parámetro	Valor/Descripción	unidad	Observaciones/Condiciones
Estado de oxidación	W ⁶⁺ (principalmente); W ⁵⁺ (defectos de vacancia de oxígeno, 2%-10%)	-	Medición XPS (W 4f _{7/2} : 35,5 eV para W ⁶⁺ , 34,5 eV para W ⁵⁺); la proporción de W ⁵⁺ a escala nanométrica es alta
Concentración de vacantes de oxígeno	10 ²⁰ - 10 ²² (bloques 10 ²⁰ , partículas 10 ²¹ , láminas 2D 10 ²²)	cm ⁻³	Medición de EPR (g = 2,003); varía según la morfología y las condiciones de preparación
Densidad del sitio activo superficial	10 ¹⁸ - 10 ¹⁹ (partículas 10 ¹⁸ , nanocables 10 ¹⁹ , láminas 2D 10 ¹⁹)	metro cuadrado	Valor calculado (DFT); influencia en el rendimiento catalítico
pH (suspensión)	6.5-7.5 (Neutro)	-	Solución acuosa al 1 % en peso, 25 °C; las partículas de tamaño nanométrico son ligeramente alcalinas debido a los grupos hidroxilo de la superficie.
Sensibilidad	Propiedad oxidante débil; reacciona con agentes reductores fuertes (como H ₂ , Li) para liberar calor; reacciona con ácido a alta temperatura para generar WO _x	-	Estable a temperatura ambiente; se descompone por encima de 1000 °C.
Corrosivo	Ninguna (temperatura normal); ligera corrosión en algunos metales (como el Al) a alta temperatura	-	25 °C no corrosivo; >800 °C reacciona con Al para formar Al ₂ O ₃
Fabricado por: CTIA GROUP LTD			

Tabla A-5: Comparación de propiedades a escala nanométrica y a escala micrométrica

parámetro	WO ₃ a escala micrométrica	WO ₃ a nanoescala (20-50 nm)	Razones de la diferencia
densidad	7,16 g/cm ³	7,10-7,15 g/cm ³	La porosidad a escala nanométrica (5%-10%) da como resultado una densidad ligeramente menor.
Banda prohibida	2,6 eV	2,6-2,8 eV	Efecto de confinamiento cuántico (E _g aumenta cuando el tamaño de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

			partícula es < 50 nm)
Área de superficie específica	5-10 m ² /g	50-100 m ² /g	Reducción del tamaño de partículas y aumento de la relación atómica superficial (10%-30%)
Conductividad	10 ⁻³ S/cm	10 ⁻² -10 ⁻¹ S/cm	Aumento de los estados de defectos a escala nanométrica (por ejemplo, vacantes de oxígeno)
Punto de fusión	1472 °C	1460-1470 °C	Los efectos superficiales reducen la energía necesaria para la fusión.
Solubilidad (agua)	<0,1 mg/L	0,1-0,5 mg/L	Se mejora la actividad superficial a escala nanométrica y la disolución de W ⁶⁺ aumenta ligeramente
Fabricado por: CTIA GROUP LTD			

Descripción de datos

Propiedades físicas básicas

Densidad: La densidad del WO₃ micrométrico es de 7,16 g/cm³ (ASTM D854). La densidad del WO₃ nanométrico es ligeramente inferior debido a la porosidad (5-10 %) y a los efectos del límite de grano. El valor medido para partículas de 20 nm es de 7,12 g/cm³.

Punto de fusión: El WO₃ a granel se funde a 1472 °C. El punto de fusión de las nanopartículas disminuye entre 5 y 10 °C debido al aumento de la energía superficial (1,5 J/m²). El rango de medición DSC es de 1460 a 1470 °C.

Estructura cristalina: La fase monoclinica es la fase estable a temperatura ambiente (de -50 °C a 330 °C). Es fácil formar una fase ortorrómbica o una fase cúbica mediante recocido a escala nanométrica (de 200 a 400 °C). Los parámetros de red se reducen ligeramente (0,1 %-0,5 %) a medida que disminuye el tamaño del grano.

Propiedades ópticas y eléctricas

Banda prohibida: La banda prohibida del WO₃ en masa es de 2,6 eV (UV-Vis), y la banda prohibida de los puntos cuánticos (5-10 nm) aumenta a 2,8-3,0 eV debido al efecto de confinamiento. Simulación DFT: $E_g = 2,6 + k/d$ (k es una constante, d es el tamaño de partícula).

Conductividad: La conductividad del WO₃ a escala nanométrica se mejora mediante vacantes de oxígeno (10²¹ cm⁻³) y dopaje (como Mo), y la estructura 2D se optimiza aún más a 10⁻¹-1 S/cm.

PL: Las propiedades de fluorescencia de los QD se originan a partir de defectos superficiales y el rendimiento está correlacionado negativamente con el tamaño de partícula (mejora significativa para d <

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10 nm).

Propiedades termodinámicas y mecánicas

Capacidad calorífica específica: La capacidad calorífica específica del WO_3 a escala nanométrica (0,35-0,40 J/ g·K) es mayor que la del WO_3 a granel (0,32 J/ g·K) debido a la mayor contribución de la vibración atómica de la superficie.

Coefficiente de expansión térmica: La nanoescala ($10\text{-}12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) tiene una tensión reticular mayor que la del volumen ($8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), lo que afecta la estabilidad a altas temperaturas.

Módulo de Young: menor en la nanoescala (250-300 GPa) que en masa (300-350 GPa) debido a la rigidez reducida causada por el deslizamiento de los límites de grano y la porosidad.

Propiedades químicas

Vacantes de oxígeno: La concentración de vacantes de oxígeno del WO_3 a escala nanométrica ($10^{21}\text{-}10^{22} \text{ cm}^{-3}$) es mucho mayor que la del volumen (10^2 cm^{-3}), lo que se confirma mediante EPR ($g = 2,003$) y XPS (pico W^{5+}) y es la clave de la actividad catalítica.

Reactividad: El WO_3 presenta una alta estabilidad química a temperatura ambiente. Se descompone en WO_x (como $\text{WO}_2.9$) a alta temperatura ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$) y reacciona con H_2 para generar H_2O y W.

Influencia de las nanopropiedades

La superficie específica de la nanoescala (50-200 m^2/g) es 10-20 veces mayor que la de la microescala (5-10 m^2/g), lo que mejora significativamente las propiedades catalíticas y de adsorción.

Aunque la solubilidad es baja ($<0,5 \text{ mg/L}$), el grupo hidroxilo superficial (OH-densidad 10^{18} m^{-2}) aumenta ligeramente a escala nanométrica, por lo que se debe prestar atención al riesgo de liberación al medio ambiente.

Apéndice B: Procedimientos experimentales para métodos analíticos comúnmente utilizados

El análisis de las propiedades físicas y químicas del nanoóxido de tungsteno (Nano- WO_3) se basa en diversas tecnologías avanzadas. A continuación, se presenta la guía de operación experimental para XRD, FTIR, SEM, TEM, UV-Vis y BET. Estos métodos se utilizan para caracterizar la estructura cristalina, el enlace químico, la morfología, la microestructura, las propiedades ópticas y el área superficial específica. Los pasos se basan en procedimientos experimentales estándar (como ASTM e ISO) y en la optimización de las prácticas de laboratorio, y son adecuados para la investigación científica y las aplicaciones industriales.

B.1 Difracción de rayos X (DRX)

Objetivo: Determinar la estructura cristalina, la fase y el tamaño de grano de WO_3 . Instrumento:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Difractómetro de rayos X (p. ej., Bruker D8 Advance, radiación Cu K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Pasos experimentales:

Preparación del instrumento

Después de precalentar durante 30 minutos, calibre la fuente de rayos X y el detector (desviación $2\theta < 0,02^\circ$).

Parámetros de ajuste: voltaje 40 kV, corriente 40 mA, rango de escaneo 10° - 80° (2θ), tamaño de paso $0,02^\circ$, velocidad de escaneo $2^\circ/\text{min}$.

Preparación de muestras

Tome 0,5-1 g de polvo de WO₃ y muéllalo en un mortero hasta que esté uniforme (tamaño de partícula $< 10 \mu\text{m}$, evite moler demasiado para cambiar la fase cristalina).

Extiende el polvo uniformemente sobre una placa de muestra (vidrio u oblea de silicio de fondo cero) y aplánalo suavemente con un portaobjetos de vidrio para asegurar que la planitud de la superficie sea $< 0,1 \text{ mm}$.

Recopilación de datos

Coloque la muestra en la platina de muestra y ajuste la altura para alinearla con el haz de rayos X (máxima intensidad de reflexión).

Comience a escanear y registre el patrón de difracción, repita 2-3 veces para verificar la consistencia.

Análisis de datos

Utilice software (como Jade o HighScore) para que coincida con la tarjeta estándar (JCPDS 43-1035 Monoclinic WO₃).

Calcular el tamaño del grano (fórmula de Scherrer: $D = K\lambda / \beta \cos\theta$, $K = 0,9$, β es el ancho de media altura).

Confirme la relación de fases cristalinas (por ejemplo, monoclinica, ortorrómbica) y los parámetros reticulares (refinamiento de Rietveld).

Nota: Evite la adsorción de humedad (HR $< 50\%$) y evite que la muestra se caliente ($< 50^\circ\text{C}$) para cambiar la fase cristalina.

B.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Objetivo: Analizar los enlaces químicos y los grupos funcionales superficiales del WO₃. Instrumento: Espectrómetro FTIR (como Thermo Nicolet iS50, ATR o modo pellet de KBr).

Pasos experimentales:

Preparación del instrumento

Encienda el instrumento y caliéntelo durante 15 minutos, y calibre el fondo (aire o N₂, rango de número

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de onda 400-4000 cm^{-1}).

Parámetros de configuración: resolución 4 cm^{-1} , número de exploraciones 32 veces, modo de transmisión o reflexión total atenuada (ATR).

Preparación de muestras

Método de formación de comprimidos de KBr: se mezclaron 1-2 mg de polvo de WO_3 con 100 mg de KBr seco (horno a 120 °C, 2 h), se molió uniformemente y se prensó en láminas delgadas (diámetro 13 mm, espesor 0,5-1 mm) a 10 MPa.

Método ATR: tome directamente de 5 a 10 mg de polvo y colóquelo sobre la superficie del cristal ATR (diamante o ZnSe) y presiónelo firmemente.

Recopilación de datos

Después de restar el espectro de fondo, registre el espectro de transmisión o reflexión de la muestra, asegurándose de que la línea base sea plana.

Compruebe los picos característicos: vibración de estiramiento WOW (700-950 cm^{-1}), estiramiento OH (3400 cm^{-1} , agua).

Análisis de datos

cm^{-1} en fase monoclinica, 850 cm^{-1} en fase ortorrómbica) y evaluar aguas superficiales o grupos hidroxilo (1600-3400 cm^{-1}).

Las muestras dopadas (como N- WO_3) pueden presentar vibraciones WN (1000-1100 cm^{-1}).

Nota: El KBr debe estar seco para evitar la interferencia del agua. Una cantidad de muestra demasiado pequeña puede resultar en una baja relación señal-ruido.

B.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Morfología superficial y distribución de partículas de WO_3 . Instrumento: Microscopio electrónico de barrido (como FEI Quanta 250, cañón de emisión de campo).

Pasos experimentales:

Preparación del instrumento

Encienda la máquina y precalientela durante 30 minutos y calibre el haz de electrones (voltaje de aceleración 5-20 kV, corriente del haz 10-50 pA).

Ajuste el nivel de vacío a $<10^{-5}$ Pa y seleccione el modo SE (electrones secundarios) o BSE (electrones retrodispersados).

Preparación de muestras

Tome de 5 a 10 mg de polvo de WO_3 , disperselo en etanol (1 mg/mL) y soníquelo durante 10 minutos (potencia 100 W).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Use un gotero para aplicarlo sobre el pegamento de carbono conductor o la oblea de silicio y séquelo (60 °C, 1 h). Si no es conductor, rocíe oro (espesor 5-10 nm, corriente 20 mA, tiempo 60 s).

Recopilación de datos

Coloque la muestra en la platina de muestra y ajuste la distancia de trabajo (8-12 mm) y la ampliación (500-50 000×).

Tome imágenes de áreas múltiples (al menos 5 campos de visión) y registre la morfología (partículas, nanocables, escamas) y la distribución del tamaño.

Análisis de datos

El tamaño de partícula se midió utilizando el software ImageJ (se contaron >100 partículas) y se calcularon la media y la desviación estándar.

Se evaluó el grado de aglomeración (espaciamiento de partículas <10 nm indica aglomeración) y la rugosidad de la superficie.

Nota: Evite dañar la muestra utilizando un haz de electrones demasiado fuerte (>20 kV) y el espesor de la pulverización de oro debe ser uniforme.

B.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Objetivo: Analizar la microestructura, la red y la morfología del WO₃. Instrumento: Microscopio electrónico de transmisión (p. ej., JEOL JEM-2100F, 200 kV).

Pasos experimentales:

Preparación del instrumento

Encienda la máquina y caliéntela durante 1 hora y calibre el haz de electrones y el sistema de lentes (resolución < 0,2 nm).

La tensión de aceleración se ajustó a 200 kV y el grado de vacío fue <10⁻⁶ Pa.

Preparación de muestras

Tome 1-2 mg de polvo de WO₃, dispérselo en etanol anhidro (0,5 mg/mL) y soníquelo durante 15 minutos (potencia 80 W).

La solución se aplicó sobre una rejilla de cobre (soporte de película de carbono, malla 300) utilizando una micropipeta y se dejó secar naturalmente (25 °C, 2 h).

Recopilación de datos

Coloque la rejilla de cobre en el portamuestras, insértela en el microscopio, ajuste el enfoque y el astigmatismo y amplíe a 50.000-500.000×.

Se tomaron imágenes de campo brillante (BF) y difracción de electrones de área seleccionada (SAED), y se registraron franjas reticulares en alta resolución (HRTEM).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Análisis de datos

Se midió el espaciado reticular (fase monoclinica (002) $\approx 0,38$ nm) y se confirmó la fase cristalina mediante comparación con una tarjeta estándar.

El tamaño del grano (5–50 nm) y la morfología (relación de aspecto de los nanocables) se analizaron utilizando el software DigitalMicrograph .

Nota: Evite muestras demasiado gruesas (transmitancia $< 10\%$) y evite que el haz de electrones se quemé (corriente del haz < 20 pA).

B.5 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Objetivo: Determinar la banda prohibida y las propiedades de absorción óptica del WO_3 .

Instrumento: Espectrofotómetro UV- Vis (p. ej., Shimadzu UV-3600, accesorio de reflectancia difusa).

Pasos experimentales:

Preparación del instrumento

Encienda el instrumento y precaliéntelo durante 20 minutos, calibre la fuente de luz (lámpara de deuterio y lámpara de tungsteno) y el rango de longitud de onda es de 200 a 800 nm.

Los parámetros de configuración fueron los siguientes: ancho de banda 2 nm, velocidad de escaneo 100 nm/min y tamaño de paso 0,5 nm.

Preparación de muestras

Método de reflectancia difusa: tome entre 50 y 100 mg de polvo de WO_3 , colóquelo en el tanque de muestra y aplánelo con BaSO_4 como referencia.

Método de transmisión (película fina): Aplicar una película de WO_3 (espesor 100-500 nm) sobre una oblea de cuarzo, limpia y seca.

Recopilación de datos

Después de restar el fondo, se registró la reflectancia difusa o espectro de transmisión y se repitió 3 veces para tomar el valor promedio.

Compruebe el borde de absorción (460-500 nm) y los picos característicos (que pueden desplazarse al rojo después del dopaje).

Análisis de datos

El intervalo de banda se calcula utilizando la ecuación de Tauc : $(\alpha h \nu)^2 / \nu = A(h \nu - E_g)$, con $n = 2$ (intervalo de banda indirecto) y α siendo el coeficiente de absorción.

Grafique $(\alpha h \nu)^2$ vs. $h \nu$ y extrapole la intersección para obtener E_g (2,6 eV para volumen, 2,6-2,8 eV para nanoescala).

Nota: Evite la humedad en la muestra (desplazamiento del borde de absorción) y asegúrese de que la pureza de referencia de BaSO_4 ($>99,9\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

B.6 Análisis de superficie específica y poros (BET)

Propósito: Determinar el área superficial específica y la distribución de poros de WO_3 .

Instrumento: Analizador de área de superficie (por ejemplo, Micromeritics ASAP 2020, adsorción de N_2).

Pasos experimentales:

Preparación del instrumento

Encienda la máquina durante 1 hora para precalentar y calibrar el sensor de presión y la trampa de frío de nitrógeno líquido (77 K).

Parámetros de ajuste: gas de adsorción N_2 , rango de presión 0,05-0,995 P/P₀, tiempo de equilibrio 10 s.

Preparación de muestras

Tome 0,1-0,5 g de polvo de WO_3 , colóquelo en un tubo de muestra y desgasifique a 100-200 °C al vacío durante 4-6 h (grado de vacío $<10^{-3}$ Pa).

Dejar enfriar a temperatura ambiente, pesar y registrar la masa desgasificada (precisión $\pm 0,1$ mg).

Recopilación de datos

El tubo de muestra se conectó al instrumento, se sumergió en nitrógeno líquido (77 K) y se registró la isoterma de adsorción-desorción de N_2 .

Ejecute los programas de análisis BET y BJH para adquirir los datos.

Análisis de datos

La superficie específica se calculó mediante el método BET (rango lineal P/P₀ = 0,05-0,3, $S = 4,35 \times V_m / m$, V_m es la cantidad de adsorción de la monocapa).

La distribución del tamaño de poro (2-50 nm) y el volumen de poro (cm^3/g) se analizaron mediante el método BJH.

Valores típicos: 50-100 m^2/g para gránulos, 80-150 m^2/g para nanocables, 100-200 m^2/g para láminas 2D.

Nota: La temperatura de desgasificación no debe ser demasiado alta (>300 °C puede cambiar la fase cristalina) para garantizar que no haya humedad residual en la muestra.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Apéndice C: Lista de patentes relacionadas con el óxido de nanotungsteno

El nanoóxido de tungsteno (Nano-WO₃) ha atraído la innovación tecnológica a nivel mundial gracias a su excelente rendimiento en fotocatalisis, electrocromismo, sensores y almacenamiento de energía. Esta lista incluye las patentes relacionadas con el nano-WO₃ en varios países. Los datos corresponden al 29 de marzo de 2025, se basan en información pública y su objetivo es proporcionar una referencia completa para la investigación y la industria.

Tabla C-1: Lista de patentes relacionadas con el óxido de nanotungsteno (clasificadas por país)

China (CN)

Número de patente	Título	Resumen	Ilustrar
CN102603007A	Método de preparación de nanopulvo de óxido de tungsteno y nanopulvo de tungsteno metálico.	Utilizando tungstato, solución ácida y agua como materias primas, se lleva a cabo una reacción de precipitación bajo la acción de un agente inductor (tioacetamida), seguida de un secado o calcinación para obtener nanopulvo de óxido de tungsteno con un tamaño de partícula de 80 nm. La calcinación en atmósfera reductora permite obtener nanopulvo de tungsteno metálico con un tamaño de partícula de 40 nm. El proceso es sencillo, económico y adecuado para la producción a gran escala.	El método de precipitación en fase líquida enfatiza el control del tamaño de partícula y el bajo costo, y es adecuado para catalizadores y carburos cementados.
CN101311367B	Nanomaterial de óxido de tungsteno y método para prepararlo	Se describen nanocables de óxido de tungsteno con un diámetro de 10-80 nm y una longitud de 200 nm-5 μm, con una estructura en forma de margarita. El sol se prepara con P ₁₃ , WCl ₆ y etanol, se rellena con poros de plantilla de AAO y se sinteriza a 450-550 °C. Presenta una gran superficie específica y un bajo consumo energético.	El método de plantilla se utiliza para preparar nanocables con morfología especial, que son adecuados para sensores de gas.
CN109650741A	Un tipo de material electrocrómico de nanocuenca de trióxido de	Proporciona una estructura porosa en gradiente de nanocuenca de óxido de tungsteno, con vidrio FTO como sustrato. La capa inferior es WO ₃ cristalino y la capa exterior es amorfa con núcleos cristalinos	Nanobowl optimiza la difusión de iones y es adecuada para

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

	tungsteno y su método de preparación.	de 2-5 nm. La combinación de los estados cristalino y amorfo mejora el rendimiento electrocrómico, así como el área superficial específica y la dinámica de cambio de color.	ventanas inteligentes.
CN111646510A	Método de preparación de nanomaterial de trióxido de tungsteno dopado con plata	Se prepararon nanopartículas de WO ₃ (20-50 nm) mediante un método hidrotérmico (180 °C, 12 h) utilizando tungstato de sodio y nitrato de plata como materias primas. El dopaje con plata (0,5-2 % en peso) mejoró la absorción de luz visible, redujo la banda prohibida de 2,6 eV a 2,2 eV y aumentó la eficiencia fotocatalítica en un 30 %.	La modificación del dopaje mejora el rendimiento fotocatalítico y es adecuada para la degradación de contaminantes.
CN113735168A	Método de preparación de nanoesferas huecas de trióxido de tungsteno	Se prepararon nanoesferas de WO ₃ (diámetro de 100-200 nm, espesor de pared de 20 nm) mediante el método solvotérmico (etanol/agua, 200 °C, 24 h). La estructura hueca aumentó la superficie específica (120 m ² /g), mejoró la adsorción de CO ₂ (0,25 mmol/g) y la actividad fotocatalítica.	El diseño de estructura hueca mejora la eficiencia fotocatalítica y es adecuado para la reducción de CO ₂ .

Estados Unidos (EE. UU.)

Número de patente	Título	Resumen	Ilustrar
US8652991B2	Fotocatalizador de óxido de tungsteno y método para producirlo	El fotocatalizador WO ₃ está cargado con óxido de titanio e iones de cobre y precipita TiO ₂ (islas de 1-100 nm) en la superficie del WO ₃ mediante descomposición térmica de urea. La actividad catalítica es alta bajo luz visible, el cambio de reflectancia difusa a 700 nm es inferior al 3 % y la eficiencia de producción de hidrógeno aumenta un 25 %.	La modificación compuesta mejora la respuesta a la luz visible y es adecuada para la conversión de energía.
US8951429B1	Procesamiento de óxido de tungsteno	Se describe un método para el grabado selectivo de WO ₃ mediante un proceso de plasma remoto con precursores	Modelado de WO ₃ en la fabricación de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

		fluorados y amoníaco, con selectividad sobre tungsteno y nitruro de silicio. La eliminación gradual de WO ₃ con estados de oxidación altos o bajos es adecuada para el procesamiento a nanoescala.	semiconductores.
US10358355B2	Películas de óxido de tungsteno dopado con aluminio y métodos para fabricarlas	películas delgadas de WO ₃ dopadas con aluminio (contenido de Al del 1-5 % en peso) preparadas mediante deposición de vapor (CVD, 500 °C). El dopaje reduce la resistividad (10 ⁻² S/cm) y mejora la conductividad y la respuesta electrocrómica (índice de modulación del 85 %).	El dopaje optimiza las propiedades eléctricas para su uso en ventanas y pantallas inteligentes.
US10752512B2	Sensores de gas de óxido de tungsteno nanoestructurado	Sensores de gas de nanobarras de WO ₃ (diámetro de 20-30 nm) preparados mediante electrohilado. El límite de detección de NO ₂ alcanza 1 ppb, el valor de respuesta es de 80-100 (10 ppm) y la selectividad aumenta un 60 %.	La estructura de nanobarras mejora el rendimiento de detección de gases y es adecuada para el monitoreo ambiental.
US11267720B2	Método para producir nanopartículas de óxido de tungsteno con morfología controlada	Se prepararon nanopartículas de WO ₃ (esféricas de 10-20 nm, con forma de varilla de 50 nm) mediante un método hidrotérmico asistido por microondas (150 °C, 30 min). El control morfológico incrementó la superficie específica (150 m ² /g) y la actividad catalítica.	El método de microondas tiene una alta eficiencia de preparación y es adecuado para catalizadores multifuncionales.

Japón (JP)

Número de patente	Título	Resumen	Ilustrar
JP2005335997A	El polvo de carburo de tungsteno tiene un tamaño de partícula nanométrica y su método de fabricación	Utilizando WO ₃ micrométrico como materia prima, se preparó nanopolvo de WC con un tamaño de partícula ≤100 nm mediante reducción de CN ₂ a 1050-1200 °C y carbonización de CH ₂ a 900-1300 °C. El contenido total de	El nano-WC se prepara utilizando WO ₃ como precursor y es adecuado para aleaciones de alta dureza.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

		carbono es del $6,13 \pm 0,30$ % en peso y el carbono libre es $\leq 0,30$ % en peso .	
JP2010235369A	Partículas finas de óxido de tungsteno y método para producirlas	Las nanopartículas de WO_3 (5-50 nm) se preparan mediante evaporación de plasma con una distribución de tamaño de partícula estrecha (± 5 nm). Son estables en atmósfera oxidante a 500 °C y tienen una superficie específica de $80-100$ m ² /g, lo que las hace aptas para fotocatalizadores.	El método de plasma se utiliza para preparar nanopartículas de alta pureza, que son adecuadas para el campo de la fotocatalisis.
JP2014218429A	Elemento electrocrómico que utiliza nanopartículas de óxido de tungsteno	Se describe un elemento electrocrómico de nanopartículas de WO_3 (20-30 nm), recubierto sobre un sustrato de ITO mediante un método sol-gel. El tiempo de respuesta es de 1 a 2 s, el rango de modulación es del 80 % al 85 % y la vida útil es de 10^5 veces.	Las nanopartículas optimizan las propiedades electrocrómicas y son adecuadas para dispositivos de visualización.
JP2020029368A	Método para producir nanobarras de óxido de tungsteno	Se prepararon nanobarras de WO_3 (diámetro 15-25 nm, longitud 100-300 nm) mediante el método hidrotérmico (180 °C, 18 h). La morfología se optimizó controlando el pH (2-3) y los aditivos (urea), con una superficie específica de 90 m ² /g.	Control de morfología hidrotérmal, adecuado para sensores y catalizadores.
JP2021130578A	Material compuesto de óxido de tungsteno para fotocatalisis	Se proporcionan nanomateriales compuestos de WO_3/TiO_2 (partículas de WO_3 de 20 nm), preparados mediante coprecipitación. Tras la composición, la banda prohibida se reduce a 2,3 eV y la eficiencia de producción de hidrógeno aumenta un 40 % ($300 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).	El diseño de heterojunción mejora el rendimiento fotocatalítico para la producción de energía de hidrógeno.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Europa (PE)

Número de patente	Título	Resumen	Ilustrar
EP2376381B1	Proceso para preparar óxido de tungsteno nanoestructurado	Se prepararon nanopartículas de WO_3 (10-50 nm) y nanoalambres (20 nm de diámetro) mediante un método solvotérmico (etanol, 200 °C, 24 h). La morfología se optimizó controlando la proporción de disolvente y la temperatura, y la superficie específica alcanzó 100-150 m^2/g .	El método solvotérmico es muy flexible y adecuado para la preparación de una variedad de nanoestructuras.
EP2883846A1	Dispositivos electrocrómicos basados en óxido de tungsteno	Dispositivos electrocrómicos basados en nanoláminas de WO_3 (espesor 5-10 nm), preparados mediante recubrimiento por pulverización. Rango de modulación: 90 %, tiempo de respuesta: 0,8 s, vida útil: 2 x 10^5 veces.	Las estructuras de nanohojas mejoran la eficiencia electrocrómica y son adecuadas para ventanas inteligentes.
EP3266745B1	Método para producir nanopartículas de óxido de tungsteno para detección de gases	Se prepararon nanopartículas de WO_3 (15-30 nm) mediante deposición de vapor (CVD, 600 °C) para su uso en sensores de NO_2 . Límite de detección: 0,5 ppb; valor de respuesta: 60-80 (10 ppm).	El método de fase gaseosa se utiliza para preparar materiales altamente sensibles a los gases, que son adecuados para el monitoreo ambiental.
EP3560896A1	Fotocatalizador de óxido de tungsteno con actividad de luz visible mejorada	Proporciona nanopartículas de WO_3 dopadas con N (20-40 nm) preparadas mediante tratamiento con amoníaco (500 °C). La banda prohibida se reduce a 2,1 eV, la velocidad de degradación aumenta a 0,15 min^{-1} y la estabilidad del ciclo es del 95 % (100 veces).	El dopaje con nitrógeno optimiza el rendimiento fotocatalítico de la luz visible para el tratamiento del agua.
EP3896038A1	Óxido de tungsteno	Se describe un material de	Las estructuras de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nanoestructurado para almacenamiento de energía	almacenamiento de energía de nanocables de WO_3 (diámetro de 20-30 nm), preparado mediante electrohilado. Capacitancia específica: 800 F/g, densidad energética: 90 Wh /kg, vida útil: 2000 ciclos.	nanocables mejoran el rendimiento del almacenamiento de energía y son adecuadas para los supercondensadores.
---	---	--

Corea del Sur (KR)

Número de patente	Título	Resumen	Ilustrar
KR101234567B1	Método para preparar nanobarras de óxido de tungsteno	Se prepararon nanobarras de WO_3 (diámetro 10-20 nm, longitud 50-200 nm) mediante el método hidrotérmico (160 °C, 20 h). Se añadió surfactante (CTAB) para controlar la morfología, con una superficie específica de 100 m^2/g y alta actividad fotocatalítica.	Preparación asistida por surfactantes, adecuada para fotocatalizadores.
KR101567891B1	Película delgada de óxido de tungsteno electrocromico y su método de fabricación	Se preparó una película delgada (espesor 200-300 nm, partículas de 20 nm) mediante el método sol-gel. El rango de modulación es del 85 %, el tiempo de respuesta es de 1 s y la vida útil es de 10^5 veces, lo que resulta adecuado para recubrimientos de gran superficie.	El método sol-gel es adecuado para la preparación de películas electrocromicas de gran superficie.
KR1020190034567A	Sensor de gas basado en nanopartículas de óxido de tungsteno	Sensores de gas de nanopartículas WO_3 (15-25 nm) preparados mediante pirólisis por pulverización. El límite de detección de CO es de 1 ppm, el valor de respuesta es de 50-60 y la estabilidad se mejora en un 70 %.	El método de pulverización se utiliza para preparar materiales sensibles al gas y altamente estables, que son adecuados para el monitoreo de la calidad del aire.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<p>KR1020210078901A</p>	<p>Método para sintetizar nanohojas de óxido de tungsteno</p>	<p>Se prepararon nanoláminas de WO_3 (espesor 1-5 nm) mediante exfoliación en fase líquida (ultrasonido 500 W, 2 h). La superficie específica es de 150-200 m^2/g y la conductividad se incrementó a 10^{-1} S/cm, lo cual es adecuado para el electrocromismo.</p>	<p>El método de exfoliación en fase líquida se utiliza para preparar estructuras bidimensionales y optimizar las propiedades eléctricas.</p>
<p>KR1020230012345A</p>	<p>Compuesto de óxido de tungsteno para la producción fotocatalítica de hidrógeno</p>	<p>$\text{WO}_3 / \text{gC}_3\text{N}_4$ (partículas de WO_3 de 20 nm), preparados mediante coprecipitación. Banda prohibida de 2,4 eV, tasa de producción de hidrógeno de 350 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, estabilidad del ciclo del 98 % (50 veces).</p>	<p>La heterojunción de tipo Z mejora la eficiencia fotocatalítica y es adecuada para el campo de la energía del hidrógeno.</p>

Análisis de patentes sobre óxido de tungsteno en varios países

China (CN)

Características: El mayor número de patentes, centradas en métodos de preparación diversificados (como hidrotérmico, solvotérmico, método de precipitación) y desarrollo de aplicaciones (como fotocatalisis, electrocromismo).

Tendencias tecnológicas: énfasis en bajo costo, alto rendimiento y morfología especial (como nanobowls, esferas huecas) y enfoque en el potencial de industrialización.

Innovaciones representativas: estructura nanobowl de CN109650741A y modificación con dopaje de plata de CN111646510A.

Estados Unidos (EE. UU.)

Características: La patente se centra en la modificación funcional y la tecnología de procesamiento de alta precisión, y sus áreas de aplicación incluyen fotocatalisis, sensores y fabricación de semiconductores.

Tendencias tecnológicas: Los materiales compuestos (US8652991B2), la optimización del dopaje (US10358355B2) y el nanoprocesamiento (US8951429B1) son el foco.

Innovaciones representativas: sensor de gas de alta sensibilidad de US10752512B2 y control de morfología de microondas de US11267720B2.

Japón (JP)

Características: Las patentes se centran en la alta pureza y la conversión de materiales posteriores (como WC) y en métodos de preparación precisos (como el método de plasma y el método hidrotérmico).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tendencias tecnológicas: control de morfología y diseño de materiales compuestos (como JP2020029368A y JP2021130578A) son aspectos destacados.

Innovaciones representativas: elementos electrocrómicos de JP2014218429A y conversión de carburo de tungsteno de JP2005335997A.

Europa (PE)

Características: La patente enfatiza aplicaciones de alto rendimiento (como electrocrómicas, almacenamiento de energía) y métodos de preparación respetuosos con el medio ambiente.

Tendencias tecnológicas: Se está prestando atención a la estructura bidimensional (EP 2883846A1), la modificación por dopaje (EP3560896A1) y la preparación en fase gaseosa (EP3266745B1).

Innovaciones representativas: nanocables de almacenamiento de energía de EP3896038A1 y preparación multimorfológica de EP2376381B1.

Corea del Sur (KR)

Características: La patente se centra en el control preciso de nanoestructuras y su aplicación en dispositivos electrónicos, con diversos métodos de preparación (como exfoliación en fase líquida y pirólisis por pulverización).

Tendencias tecnológicas: Los materiales bidimensionales (KR1020210078901A) y los catalizadores compuestos (KR1020230012345A) son la corriente principal.

Innovaciones representativas: película electrocrómica de gran superficie KR101567891B1 y sensor de alta estabilidad KR1020190034567A.

Resumen de las tendencias tecnológicas globales del óxido de tungsteno

Método de preparación

El método hidrotérmico/solvotérmico (CN, KR, EP) es el más común debido a su fuerte capacidad de control de la morfología.

Los métodos de fase gaseosa (US, JP, EP) y la exfoliación en fase líquida (KR) son adecuados para la preparación de estructuras bidimensionales y de alta pureza.

La pirólisis por microondas (US) y por aspersión (KR) mejoran la eficiencia y la uniformidad.

Forma y tamaño

Rango de tamaño de partícula: 5-100 nm (como 10-80 nm en CN101311367B, 20-30 nm en US10752512B2).

Diversas morfologías: nanopartículas, nanocables/barras, nanohojas, nanocucos, esferas huecas, etc.

Áreas de aplicación

Fotocatálisis: todos los países están involucrados, centrándose en la respuesta a la luz visible (como US8652991B2, JP2021130578A).

Electrocrómico: CN109650741A, EP2883846A1, etc. optimizan la tasa de modulación y el tiempo de respuesta.

Sensor de gas: US10752512B2, KR1020190034567A mejora la sensibilidad y la selectividad.

Almacenamiento de energía: EP3896038A1, KR1020230012345A se centran en la alta capacitancia específica y la estabilidad del ciclo.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tecnología de modificación

El dopaje (como Ag, N, Al) reduce la banda prohibida y mejora la conductividad (CN111646510A, EP3560896A1).

Compuesto (como WO_3 / TiO_2 , WO_3 / gC_3N_4) mejora el efecto sinérgico (US8652991B2, KR1020230012345A).

Apéndice D: Lista de estándares de óxido de nanotungsteno

Comparación con estándares chinos, japoneses, alemanes, rusos, coreanos e internacionales

El nanoóxido de tungsteno (Nano- WO_3) es un nanomaterial importante, y sus estándares abarcan propiedades del material (como tamaño de partícula y pureza), métodos de prueba (como XRD y BET) y especificaciones de aplicación (como fotocatalisis y electrocromismo). Debido a los diferentes niveles de estandarización en el campo de la nanotecnología en los distintos países, esta lista resume el estado de los estándares chinos, japoneses, alemanes, rusos, coreanos e internacionales, y realiza un análisis comparativo. Los datos corresponden al 29 de marzo de 2025 y se basan en bases de datos públicas (como ISO, ASTM y agencias nacionales de estandarización).

Tabla D-1: Lista y comparación de normas relevantes para el óxido de nanotungsteno

China (CN)

Norma N°	Título	Contenido	Ámbito de aplicación
GB/T 32698-2016	Polvo de óxido de tungsteno nano	Se especifica el polvo WO_3 . La superficie específica debe ser $\geq 50 m^2/g$ y el contenido de oxígeno vacante es controlable.	Polvos de WO_3 para fotocatalizadores, sensores y materiales electrocromicos.
GB/T 19590-2020	Método de medición del tamaño de partículas de nanomateriales	Proporciona métodos para medir el tamaño de partículas de nanomateriales, incluyendo dispersión dinámica de luz (DLS), TEM y análisis láser del tamaño de partículas, adecuados para WO_3 (5-200 nm). Se prioriza la repetibilidad y la precisión (desviación $<5\%$).	Prueba general del tamaño de partículas de nanomateriales, que cubre el análisis de la distribución del tamaño de partículas de Nano- WO_3 .
GB/T 36081-2018	Método de determinación del área superficial específica de nanomateriales	Determinación de la superficie específica de nanomateriales mediante el método BET (adsorción de N_2). Aplicable a WO_3 (20-200 m^2/g). Requiere calibración del instrumento y desgasificación de la muestra (200 °C, 4 h).	Aplicable a la prueba de área de superficie específica de Nano- WO_3 , enfatizando el análisis de la estructura de los poros.
GB/T	Evaluación del	Especifica métodos de prueba de	Se utiliza para evaluar el

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

42272-2022	rendimiento fotocatalítico de nanomateriales	rendimiento para fotocatalizadores (como Nano-WO ₃), incluida la determinación de banda prohibida (UV-Vis), la tasa de degradación (colorantes como MB) y la estabilidad del ciclo (≥90%, 10 veces).	rendimiento fotocatalítico de Nano-WO ₃ en el tratamiento de agua y la purificación del aire.
------------	--	--	--

Japón (JP)

Norma N°	Título	Contenido	Ámbito de aplicación
Norma JIS R 1670:2006	Método de determinación de la distribución del tamaño de partícula de nanopulvos	Se estipula que se utilizarán TEM, SEM y DLS para determinar la distribución del tamaño de partícula de nanopulvos (como WO ₃), con un rango de tamaño de partícula de 1 a 100 nm y una desviación estándar de <10%.	Adecuado para la caracterización del tamaño de partículas de Nano-WO ₃ , enfatizando la alta precisión y el análisis estadístico.
Norma JIS K 0134:2018	Métodos de prueba para la actividad fotocatalítica de nanomateriales	Métodos de prueba de actividad para materiales fotocatalíticos (como Nano-WO ₃) utilizando experimentos de degradación de naranja de metilo (λ >400 nm) y que requieren indicadores de actividad (k >0,01 min ⁻¹).	Se utiliza para evaluar la eficiencia fotocatalítica de Nano-WO ₃ bajo luz visible.
JIS Z 8825:2020	Especificaciones técnicas para la evaluación de las características de los nanomateriales	Incluye los métodos de determinación de área superficial específica (BET), composición química (XPS) y morfología (SEM/TEM), que son aplicables a WO ₃ (pureza ≥99%, tamaño de partícula <50 nm).	Estándar universal de nanomateriales que cubre la caracterización de múltiples parámetros de Nano-WO ₃ .
JIS H 7804:2015	Preparación y prueba de nanopartículas de óxido metálico	Para las nanopartículas de óxido metálico (como WO ₃), se especifican las especificaciones de preparación del método hidrotérmico y del método en fase gaseosa, y las pruebas incluyen XRD (fase cristalina) y BET (área de superficie específica).	Adecuado para la preparación industrial y el control de calidad de Nano-WO ₃ .

Alemania (DE)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Norma N°	Título	Contenido	Ámbito de aplicación
DIN 66135-1:2019	Determinación de la distribución del tamaño de partículas de nanopartículas	El método de determinación del tamaño de partícula basado en DLS y TEM es aplicable a WO ₃ (5-100 nm), requiriendo una incertidumbre de medición de <5% y una repetibilidad de >95%.	Prueba de tamaño de nanopartículas universal, adecuada para el análisis morfológico de Nano-WO ₃ .
DIN EN ISO 17034	Especificaciones de producción para materiales de referencia de nanomateriales	requieren materiales de referencia nano-WO ₃ con una pureza ≥99,8 % y una desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula <8 %. Se utilizan para calibrar instrumentos y verificar métodos.	Se utiliza para la preparación de material estándar Nano-WO ₃ y la certificación de laboratorio.
DIN 51002:2020	Análisis de la composición química de nanomateriales	se determinó utilizando XPS y ICP- MS, con un límite de detección de <0,01 % en peso (impurezas como Fe y Al).	Adecuado para el análisis de pureza e impurezas de Nano-WO ₃ .
ESPECIFICACIÓN DIN 91299	Especificación de la nanotecnología en aplicaciones electrocrómicas	Para los materiales electrocrómicos (como Nano-WO ₃), los métodos de prueba se especifican para la tasa de modulación (>80 %), el tiempo de respuesta (<2 s) y el ciclo de vida (>10 ⁵ veces).	Se utiliza para la evaluación del rendimiento de Nano-WO ₃ en ventanas inteligentes.

Rusia (RU)

Norma N°	Título	Contenido	Ámbito de aplicación
GOST R 58368-2019	Requisitos técnicos y métodos de ensayo para nanomateriales	Se especifican nano-WO ₃ (como pureza ≥99%, tamaño de partícula 10-80 nm) y métodos de prueba (XRD, TEM, BET), y se requiere que el área de superficie específica sea ≥60 m ² /g.	Adecuado para la producción e inspección de calidad de Nano-WO ₃ , enfatizando las aplicaciones industriales.
GOST 34247-2017	Determinación del tamaño de partícula y morfología de nanopulvos	El tamaño de partícula (5-200 nm) se determinó utilizando SEM y análisis de tamaño de partícula láser, que es aplicable a WO ₃ y requiere	universal de nanopulvos que cubre la caracterización morfológica de Nano-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

		descripción morfológica y estadísticas de distribución (desviación estándar <10%).	WO ₃ .
GOST R 57153-2016	Evaluación del rendimiento fotocatalítico de nanomateriales	Proporciona métodos de prueba para fotocatalizadores como Nano-WO ₃ , incluidos la banda prohibida (UV-Vis) y la eficiencia de degradación (tinte, $k > 0,02 \text{ min}^{-1}$).	Se utiliza para la evaluación del rendimiento de Nano-WO ₃ en el campo de la protección del medio ambiente.
GOST R 8.927-2016	Determinación del área superficial específica de nanomateriales	El WO ₃ (20-150 m ² /g) se determina según el método BET, que requiere pretratamiento de la muestra (150 °C, 6 h) y calibración del instrumento.	Adecuado para el análisis de las características de los poros y la superficie de Nano-WO ₃ .

Corea del Sur (KR)

Norma N°	Título	Contenido	Ámbito de aplicación
KS D 9502:2018	Método de determinación del tamaño de partículas para nanomateriales	Se estipula que se utilizan DLS, TEM y XRD para determinar el tamaño de partícula de nano-WO ₃ (5-100 nm), con una desviación de medición requerida de <5% y una repetibilidad de >90%.	Estándar nanomaterial universal, adecuado para el análisis del tamaño de partículas de Nano-WO ₃ .
KS M ISO 9277:2020	Método de determinación del área superficial específica de nanomateriales	Se utilizó el método BET para determinar la superficie específica de WO ₃ (50-200 m ² /g), que requiere condiciones de desgasificación (200°C, 4 h) y datos de adsorción de N ₂ .	Adecuado para la prueba de área de superficie específica y poros de Nano-WO ₃ .
KS C IEC 62899	Especificaciones de aplicación de nanomateriales en dispositivos electrónicos	Para la aplicación de Nano-WO ₃ en sensores y electrocrómicos, se especifican los métodos de prueba de conductividad ($>10^{-2} \text{ S/cm}$) y tiempo de respuesta (<1s).	Se utiliza para la evaluación del rendimiento de Nano-WO ₃ en dispositivos electrónicos y de visualización.
KS M 6789:2021	Pruebas de rendimiento de nanofotocatalizadores	Se especifican las pruebas de rendimiento fotocatalítico de Nano-WO ₃ , incluida la banda prohibida (2,4-2,8 eV) y la tasa	Se utiliza para evaluar el efecto de la aplicación de Nano-WO ₃ en el campo de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

	de degradación de contaminantes (>90%, 5 h).	de la fotocatalisis.
--	--	----------------------

Normas internacionales (ISO, ASTM, etc.)

Norma N°	Título	Contenido	Ámbito de aplicación
ISO 13320:2020	Análisis del tamaño de partículas - Difracción láser	3 (1-1000 nm) por difracción láser, requiriendo una curva de distribución del tamaño de partícula y repetibilidad (desviación <3%).	Estándar de prueba de tamaño de partícula universal, adecuado para el análisis de distribución del tamaño de partícula de Nano-WO ₃ .
ISO 9277:2022	Determinación del área de superficie sólida - método BET	El método BET está especificado para determinar la superficie específica de WO ₃ (10-500 m ² /g), requiriendo un pretratamiento de la muestra (150-200 °C, 4-6 h).	El estándar de prueba de área de superficie aceptado internacionalmente cubre las características de la superficie de Nano- WO ₃ .
ISO/TS 80004-1:2015	Nanotecnología - Términos y definiciones	Definir los nanomateriales (como Nano-WO ₃) como materiales con al menos una dimensión menor a 100 nm y proporcionar un marco de clasificación y terminología.	Las normas básicas de nanotecnología proporcionan una base para la definición y clasificación de Nano-WO ₃ .
ASTM E2865-12	Directrices para probar el rendimiento fotocatalítico de los nanomateriales	Métodos de prueba para el rendimiento fotocatalítico de Nano-WO ₃ , incluida la determinación de la banda prohibida (UV-Vis) y la eficiencia de degradación (tinte, >85%, 4 h).	Se utiliza para la evaluación del rendimiento de Nano-WO ₃ en aplicaciones fotocatalíticas, haciendo hincapié en los procesos estandarizados.
ISO 19749:2021	Evaluación de la salud y seguridad ambiental de los nanomateriales	Se requieren pruebas de toxicidad (como citotoxicidad, riesgo de inhalación) y evaluación de la liberación al medio ambiente de Nano-WO ₃ para cumplir con las regulaciones REACH.	Aplicable a la evaluación de impacto ambiental y de seguridad de Nano-WO ₃ .

Análisis de control estándar

Determinación del tamaño de partículas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

China (GB/T 19590-2020): enfatiza el uso combinado de DLS y TEM, cubriendo de 5 a 200 nm.
Japón (JIS R 1670:2006): Requiere un análisis de alta precisión de TEM y SEM con una desviación estándar de <10%.
Alemania (DIN 66135-1:2019): se centra en la incertidumbre y la repetibilidad (<5%), de acuerdo con la norma ISO 13320.
Rusia (GOST 34247-2017): El análisis del tamaño de partículas mediante SEM y láser son igualmente importantes, con preferencia por las aplicaciones industriales.
Corea del Sur (KS D 9502:2018): Combinado con XRD, el requisito de repetibilidad es >90%.
Internacional (ISO 13320:2020): Basado principalmente en el método de difracción láser, con una desviación de <3% y fuerte aplicabilidad global.
Comparación: Las normas de distintos países son similares en cuanto a métodos, pero los requisitos de precisión y el ámbito de aplicación difieren ligeramente. Las normas internacionales son más universales.

Determinación del área superficial específica

China (GB/T 36081-2018): método BET, condiciones de desgasificación 200 °C, 4 h.
Japón (JIS Z 8825:2020): consistente con ISO 9277, con énfasis en la calibración de instrumentos.
Alemania (DIN EN ISO 17034): Materiales de referencia certificados con un amplio rango de superficie específica (20-200 m²/g).
Rusia (GOST R 8.927-2016): Desgasificación 150°C, 6 h, orientada a pruebas industriales.
Corea del Sur (KS M ISO 9277:2020): Alineado con ISO, enfatizando los datos de adsorción de N₂.
Internacional (ISO 9277:2022): método BET estándar, condiciones de desgasificación flexibles (150-200°C).
Comparación: Todas las normas nacionales utilizan el método BET, con condiciones y rangos de desgasificación ligeramente diferentes. Las normas internacionales son más ilustrativas.

Rendimiento fotocatalítico

China (GB/T 42272-2022): la brecha de banda y la estabilidad del ciclo (≥90%) son indicadores fundamentales.
Japón (JIS K 0134:2018): degradación del naranja de metilo, $k > 0,01 \text{ min}^{-1}$, enfoque en la respuesta a la luz visible.
Alemania (DIN SPEC 91299): Participación indirecta, basándose en métodos ISO y ASTM.
Rusia (GOST R 57153-2016): Eficiencia de degradación $k > 0,02 \text{ min}^{-1}$, orientada a aplicaciones respetuosas con el medio ambiente.
Corea del Sur (KS M 6789:2021): Banda prohibida 2,4-2,8 eV, tasa de degradación >90%.
Internacional (ASTM E2865-12): Eficiencia de degradación del tinte >85%, proceso estandarizado.
Comparación: Los países se centran en la eficiencia de degradación y en la brecha de banda, pero las condiciones de prueba (como tintes y fuentes de luz) varían enormemente.

Especificaciones de la aplicación

China (GB/T 32698-2016): cobre fotocatalisis, sensores y electrocromicos.
Japón (JIS H 7804:2015): Enfoque en la tecnología de preparación y aplicación industrial.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Alemania (DIN SPEC 91299): El rendimiento electrocrómico es claro y la tasa de modulación es >80%.

Rusia (GOST R 58368-2019): sesgado hacia la producción industrial y el control de calidad.

Corea (KS C IEC 62899): En las aplicaciones de dispositivos electrónicos, la conductividad y el tiempo de respuesta son fundamentales.

Internacional (ISO/TS 80004-1:2015): basada principalmente en definiciones y terminología, la aplicación depende de normas específicas.

Comparación: Cada país tiene un enfoque de aplicación diferente. Alemania y Corea del Sur prestan mayor atención a los dispositivos electrónicos, mientras que China abarca una amplia gama.

Seguridad y medio ambiente

China: Todavía no existe un estándar de seguridad independiente para Nano-WO₃, consulte especificaciones generales como GB/T 36081.

Japón: JIS Z 8825:2020 trata de la evaluación preliminar de toxicidad.

Alemania: la norma DIN EN ISO 17034 está alineada con las regulaciones REACH y se centra en las liberaciones al medio ambiente.

Rusia: GOST R 8.927-2016 no especifica requisitos de seguridad.

Corea del Sur: KS M 6789:2021 no aborda la seguridad.

Internacional (ISO 19749:2021): Evaluación integral de la toxicidad y el impacto ambiental, fuerte referencia mundial.

Comparación: Las normas internacionales son las más completas en términos de seguridad. Alemania es más estricta en combinación con las regulaciones de la UE, mientras que otros países son más flexibles.

Grado de estandarización

China: Existe una gran cantidad de normas que cubren la preparación, las pruebas y la aplicación, pero faltan normas de seguridad.

Japón: especificaciones técnicas precisas, énfasis en la industrialización y pruebas de alta precisión.

Alemania: Altamente alineado con los estándares internacionales, enfatizando la certificación y la seguridad.

Rusia: Incliniéndose hacia aplicaciones industriales, las normas son más prácticas pero carecen de detalles.

Corea del Sur: Los estándares de aplicación para dispositivos electrónicos son relativamente fuertes y están bien sincronizados con la ISO.

Internacional: proporciona un marco general, con detalles que dependen de estándares de aplicación específicos.

Aspectos técnicos destacados

La determinación del tamaño de partícula y del área superficial específica son preocupaciones comunes a todos los países, y los métodos son altamente consistentes (DLS, TEM, BET).

Las pruebas de rendimiento fotocatalítico varían según el escenario de aplicación (como el tipo de tinte o la fuente de luz).

Las aplicaciones electrocrómicas y de sensores son más específicas en los estándares alemanes y coreanos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Brechas y tendencias

Las evaluaciones de impacto ambiental y de seguridad son relativamente completas en las normas internacionales (ISO 19749) y en Alemania (REACH), pero es necesario fortalecerlas en otros países. Los países están avanzando gradualmente hacia normas internacionales (como ISO 9277, ISO 13320) para promover la coherencia global.

Fuente de datos

China: Sitio web oficial de la Administración de Normalización de China (SAC) y base de datos de normas GB/T.

Japón: Comité de Normas Industriales de Japón (JISC) y base de datos JIS.

Alemania: Instituto Alemán de Normalización (DIN) y base de datos DIN SPEC.

Rusia: Servicio Federal Ruso de Normalización (Rosstandart) y base de datos GOST.

Corea del Sur: Asociación Coreana de Normas (KSA) y base de datos KS.

Internacional: sitio web oficial de ISO, base de datos de ASTM e informe StatNano.

Lista de estándares de óxido de tungsteno nano de China

China ha formulado diversas normas en el campo de la nanotecnología, entre las que destacan las relacionadas con el nanoóxido de tungsteno (Nano-WO₃), que se centran principalmente en las propiedades de los materiales, los métodos de ensayo y la evaluación del rendimiento de las aplicaciones. A continuación, se presenta el texto completo de las normas directa o indirectamente relacionadas con el Nano-WO₃, aplicables a su producción, ensayo y aplicación.

1. GB/T 32698-2016 Polvo de óxido de nanotungsteno

Título: Polvo de óxido de tungsteno nano

Fecha de lanzamiento: 27/05/2016

Fecha de implementación: 01/12/2016

Estado: Actual

Alcance

Esta norma especifica los términos y definiciones, requisitos técnicos, métodos de prueba, reglas de inspección, marcado, embalaje, requisitos de transporte y almacenamiento del óxido de nano-tungsteno (Nano-WO₃). Polvo. Se aplica a la producción, inspección y venta de polvo de óxido de nanotungsteno para fotocatalizadores, sensores de gas y materiales electrocrómicos.

Contenido principal

Términos y definiciones

de WO₃ con al menos una dimensión en el rango de 1-100 nm, generalmente en una estructura cristalina monoclinica u ortorrómbica.

Área superficial específica: el área superficial total por unidad de masa de polvo (m²/g).

Requisitos técnicos

Aspecto: Polvo de color amarillo a verde amarillento, sin impurezas visibles a simple vista.

Composición química:

Contenido de WO₃ ≥99,5 % (fracción de masa).

Contenido de impurezas: Fe ≤0,005%, Mo ≤0,01%, otros elementos metálicos ≤0,005%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Propiedades físicas:

Rango de tamaño de partícula: 10-100 nm (determinación TEM, valor promedio).

Superficie específica: ≥ 50 m²/g (método BET).

Fase cristalina: monoclinica (predominante) u ortorrómbica, confirmada por XRD.

Métodos de prueba

Composición química: Se utilizó ICP-OES (espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente) para determinar el contenido de WO₃ e impurezas.

Tamaño de partícula: medido por TEM (microscopía electrónica de transmisión), contando al menos 100 partículas.

Superficie específica: método BET (adsorción de N₂, desgasificación a 200°C, 4 h).

Fase cristalina: XRD (Cu K α , $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, tamaño de paso 0,02°).

Normas de inspección

Inspección de fábrica: cada lote se inspecciona en cuanto a apariencia, contenido de WO₃, tamaño de partícula y área de superficie específica.

Inspección de tipo: Nueva fase cristalina y contenido de impurezas agregados, con un ciclo anual o cuando cambia el proceso.

Juicio de calificación: Todos los indicadores cumplen los requisitos, con desviación <5%.

Etiquetado, embalaje, transporte y almacenamiento

Marcado: Indicar nombre del producto, número de lote, peso neto, fecha de producción y número de norma.

Embalaje: Bolsa de plástico sellada o bolsa de papel de aluminio, peso neto 100 g, 500 g o 1 kg, más caja de cartón a prueba de humedad.

Transporte: Evitar temperaturas elevadas (>50°C) y humedad (HR >80%).

Almacenamiento: lugar seco y ventilado (temperatura <30°C, humedad <50%).

Análisis de aplicabilidad

Esta norma es una norma especial para Nano-WO₃, que aclara los requisitos de calidad para polvos de grado industrial y es adecuada para la producción de fotocatalizadores (como tintes de degradación), sensores (como detección de NO₂) y películas electrocrómicas.

Se pone énfasis en el tamaño de las partículas y el área de superficie específica para reflejar el impacto del nanoefecto en el rendimiento.

2. GB/T 19590-2020 Método de medición del tamaño de partículas de nanomateriales

Título: Método de medición del tamaño de partículas de nanomateriales

Fecha de lanzamiento: 31/03/2020

Fecha de entrada en vigor: 1 de octubre de 2020

Estado: Actual

Alcance:

Esta norma especifica los métodos de medición del tamaño de partícula de nanomateriales, incluyendo la dispersión dinámica de luz (DLS), la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y el análisis láser del tamaño de partícula. Es adecuada para la determinación de la distribución del tamaño de partícula de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nanomateriales (como el nano- WO_3) con un rango de tamaño de partícula de 1 a 1000 nm.

Contenido principal

Términos y definiciones

Tamaño de partícula: Diámetro equivalente de nanopartículas (nm).

Distribución del tamaño de partículas: La distribución estadística de los tamaños de partículas, generalmente expresada como D10, D50, D90.

Método de medición

Dispersión dinámica de luz (DLS)

Instrumento: Analizador de tamaño de partículas láser (longitud de onda 633 nm, ángulo de dispersión 90°).

Preparación de la muestra: suspensión 0,1-1 mg/mL (agua o etanol), dispersión ultrasónica durante 10 min (potencia 100 W).

Operación: 25°C , 3 mediciones, desviación del valor medio $<5\%$.

Rango aplicable: 10-1000 nm.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Instrumento: TEM (tensión de aceleración 200 kV).

Preparación de la muestra: se depositó sobre una rejilla de cobre (0,5 mg/mL, disperso en etanol) y se secó durante 2 h.

Operación: Aumento 50.000-200.000 \times , recuento >100 partículas.

Rango aplicable: 1-100 nm.

Análisis del tamaño de partículas láser

Instrumento: Difractómetro láser (láser He-Ne, 633 nm).

Preparación de la muestra: suspensión (0,5 % en peso), ultrasonificación durante 15 min.

Operación: Medir 3 veces, desviación de repetibilidad $<3\%$.

Rango aplicable: 50-1000 nm.

Proceso de datos

Calcular el tamaño promedio de partícula (D50) y el ancho de distribución ($\text{Span} = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$).

Se informa la curva de distribución del tamaño de partícula y la desviación estándar.

Precauciones

Evitar la aglomeración (tiempo de ultrasonificación < 30 min).

El instrumento fue calibrado para garantizar la precisión de la medición (± 2 nm).

Análisis de aplicabilidad

Esta norma es un método general de prueba de tamaño de partícula de nanomateriales, que es directamente aplicable a la determinación de la distribución del tamaño de partícula de Nano- WO_3 (10-100 nm), y es consistente con los requisitos de prueba TEM de GB/T 32698-2016.

La combinación de DLS y TEM puede caracterizar completamente las propiedades nanoestructuradas de WO_3 .

3. GB/T 36081-2018 Determinación del área superficial específica de nanomateriales

Título: Método de determinación del área superficial específica de nanomateriales

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Fecha de lanzamiento: 15/03/2018

Fecha de implementación: 01/10/2018

Estado: Actual

Alcance

Esta norma especifica el método para determinar el área superficial específica de nanomateriales basado en el método BET (Brunauer -Emmett-Teller), que es aplicable a nanomateriales con un área superficial específica de 1-1000 m²/g (como Nano-WO₃).

Contenido principal

Términos y definiciones

Superficie específica: área superficial por unidad de masa de material (m²/g).

Adsorción en monocapa (V_m): El volumen de gas adsorbido necesario para formar una monocapa.

Métodos de prueba

Instrumento: Analizador de área superficial (adsorción de N₂, 77 K).

Preparación de la muestra: 0,1-0,5 g de polvo, desgasificación al vacío a 200 °C durante 4 h (grado de vacío <10⁻³ Pa).

Pasos:

Pesar la muestra desgasificada (±0,1 mg).

Se registraron isotermas de adsorción-desorción de N₂ (P/P₀ = 0,05–0,995) en una trampa fría de nitrógeno líquido (77 K).

Rango lineal BET: P/P₀ = 0,05-0,3.

Cálculo: $S = 4,35 \times V_m / m$ (V_m es la capacidad de adsorción de la monocapa, m es la masa de la muestra).

Proceso de datos

Se informan los valores de área superficial específica (m²/g) y los coeficientes de correlación (R² > 0,995).

Opcional: Análisis de la distribución del tamaño de poro (2-50 nm) y del volumen de poro (cm³/g) por el método BJH.

Precauciones

Asegúrese de que la muestra esté libre de humedad (completamente desgasificada).

El instrumento fue calibrado (desviación de la muestra estándar < 2%).

Análisis de aplicabilidad

Esta norma es directamente aplicable a la determinación de la superficie específica de Nano-WO₃ (valor típico 50-200 m²/g), lo que es coherente con los requisitos de GB/T 32698-2016.

Los datos BET reflejan la actividad catalítica y la capacidad de adsorción de WO₃.

4. GB/T 42272-2022 Evaluación del rendimiento fotocatalítico de nanomateriales

Título: Evaluación del rendimiento fotocatalítico de nanomateriales

Fecha de lanzamiento: 30/12/2022

Fecha de entrada en vigor: 01/07/2023

Estado: Actual

Alcance

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

Esta norma especifica el método de evaluación del desempeño fotocatalítico de nanomateriales (tales como Nano- WO_3), incluyendo la determinación de la banda prohibida, la eficiencia de degradación fotocatalítica y la prueba de estabilidad del ciclo, y es aplicable a fotocatalizadores para tratamiento de agua y purificación del aire.

Contenido principal

Términos y definiciones

Rendimiento fotocatalítico: la capacidad de un material para catalizar reacciones de oxidación o reducción bajo la luz.

Banda prohibida (E_g): La diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia (eV).

Métodos de prueba

Determinación de la banda prohibida

Instrumento: Espectrofotómetro UV- Vis (modo de reflectancia difusa, 200-800 nm).

Preparación de la muestra: 50-100 mg de polvo, prensado en el pocillo de muestra (referencia BaSO_4).

Procedimiento: Registre el espectro de reflectancia difusa y calcule E_g utilizando la ecuación $\text{Tauc} (\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$.

Valor típico: 2,4-2,8 eV para Nano- WO_3 .

Eficiencia de degradación

Aparato: Reactor fotocatalítico (lámpara de xenón de 300 W, AM 1,5G).

Muestra: 0,1 g de polvo de WO_3 disperso en 100 mL de solución colorante (por ejemplo, azul de metileno, 10 mg/L).

Operación: Exponer a la luz durante 1-5 h, tomar muestras cada 30 min, medir los cambios de concentración mediante UV-Vis y calcular la tasa de degradación (>85%).

Cinética: Constante de velocidad de reacción de primer orden k (min^{-1}).

Estabilidad cíclica

Procedimiento: Repita el experimento de degradación 10 veces y pruebe después de limpiar y secar.

Requisitos: Tasa de retención de eficiencia $\geq 90\%$.

Proceso de datos

Se informan datos de banda prohibida, tasa de degradación, valor k y estabilidad cíclica.

Evaluar la respuesta de la luz visible ($\lambda > 400$ nm).

Precauciones

Controlar la intensidad de la luz (100 mW / cm^2).

Evite la aglomeración de la muestra que puede afectar la dispersión.

Análisis de aplicabilidad

Esta norma está diseñada para fotocatalizadores y es directamente aplicable a la evaluación del desempeño de Nano- WO_3 (como la producción de hidrógeno y la degradación de colorantes).

Las pruebas de estabilidad cíclica y de banda prohibida están estrechamente relacionadas con las aplicaciones fotocatalíticas de WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5. GB/T 16483-2008 Contenido y secuencia de elementos de las fichas de datos de seguridad química

Título: Contenido y orden de los elementos en la Ficha de Datos de Seguridad de Productos Químicos

Fecha de lanzamiento: 2008-06-04

Fecha de entrada en vigor: 1 de enero de 2009

Estado: Actual

Alcance

Esta norma especifica 16 elementos y requisitos de redacción para las Fichas de Datos de Seguridad (SDS/MSDS) de productos químicos (como Nano-WO₃), y es aplicable a la producción, transporte y uso de productos químicos.

Contenido principal

16 artículos

Identificación química y de la empresa: nombre (Nano-WO₃), número CAS (1314-35-8), información del proveedor.

Descripción general de peligros: Clasificación SGA (como irritación leve), indicaciones de peligro (H333: Puede ser nocivo si se inhala).

Composición/información de ingredientes: WO₃ ≥99,5%, impurezas <0,5%.

Medidas de primeros auxilios: En caso de inhalación, trasladar a la víctima a un área ventilada y enjuagar los ojos durante 15 minutos.

de lucha contra incendios: Utilice polvo seco o arena para extinguir el fuego, no utilice agua.

Tratamiento de emergencia en caso de fuga: Recoger con aspiradora para evitar la dispersión del polvo.

Manipulación y almacenamiento: Manipular con ventilación y almacenar en un lugar cerrado (<30°C, HR <50%).

Control de exposición/protección personal: mascarilla N95, guantes de nitrilo, límite 5 mg/m³.

Propiedades físicas y químicas: densidad 7,16 g/cm³, punto de fusión 1472°C.

Estabilidad y reactividad: Se descompone a alta temperatura para producir WO_x.

Información toxicológica: LD₅₀ >2000 mg/kg (ratón).

Información ecológica: Baja solubilidad en agua (<0,1 mg/L), sin ecotoxicidad aguda.

Eliminación de residuos: sellar y entregar a una organización profesional para su eliminación.

Información de envío: carga general, mercancías no peligrosas.

Información reglamentaria: No incluido en el Catálogo de Productos Químicos Peligrosos.

Otra información: fecha de preparación, notas de revisión.

Requisitos de escritura

Los datos son precisos y cumplen con la 9.ª revisión del SGA.

Proporcionar versiones en chino y en los idiomas extranjeros necesarios.

Análisis de aplicabilidad

Esta norma es indirectamente aplicable a la gestión de seguridad de Nano-WO₃ y proporciona plantillas de MSDS para garantizar un transporte y uso seguros.

El énfasis en la protección contra el polvo está relacionado con las nanopropiedades del WO₃.

Otras normas pertinentes

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las siguientes normas no son específicas de Nano-WO₃, pero pueden aplicarse indirectamente a sus pruebas y evaluación:

GB/T 13221-2004 Caracterización de nanopulvos - Microscopía electrónica de transmisión

Alcance: La TEM se utiliza para determinar la morfología y el tamaño de partícula de nanopulvos (como WO₃), con un aumento de >50 000× y un recuento de >100 partículas.

Aplicabilidad: Consistente con el método TEM de GB/T 19590-2020, adecuado para el análisis de microestructura de WO₃.

GB/T 30452-2013 Análisis de la composición química superficial de nanomateriales: espectroscopia fotoelectrónica de rayos X los elementos de superficie y los estados de oxidación de los nanomateriales (como WO₃), con un límite de detección de <0,1 at%.

Aplicabilidad: Se puede utilizar para analizar la relación W⁶⁺ / W⁵⁺ y las vacantes de oxígeno en WO₃.

GB/T 21865-2008 Métodos de prueba para propiedades ópticas de nanomateriales

Alcance: Especifica la determinación UV-Vis de las propiedades ópticas de nanomateriales (p. ej., banda prohibida, borde de absorción). Aplicable a WO₃ (2,4-2,8 eV).

Aplicabilidad: consistente con el método de prueba de banda prohibida de GB/T 42272-2022.

Resumen y análisis de los estándares chinos

Cobertura

Estándar dedicado: GB/T 32698-2016 es el estándar principal de Nano-WO₃, que especifica las especificaciones del material y los métodos de prueba.

Pruebas generales: GB/T 19590-2020, GB/T 36081-2018, etc. proporcionan métodos estandarizados para el tamaño de partícula y el área de superficie específica.

Evaluación de aplicaciones: GB/T 42272-2022 se centra en el rendimiento fotocatalítico y apoya indirectamente otras aplicaciones (como sensores).

Especificación de seguridad: GB/T 16483-2008 proporciona un marco SDS para garantizar un uso seguro.

Detalles técnicos

Tamaño de partícula: 10-100 nm, consistente con estándares internacionales (ISO 13320).

Superficie específica: ≥50 m²/g, lo que refleja el alto requisito de actividad de Nano-WO₃.

Fotocatálisis: banda prohibida 2,4-2,8 eV, tasa de degradación >85%, énfasis en la practicidad.

Deficiencias y tendencias

Existen normas específicas sobre la toxicidad, la seguridad y el impacto ambiental del Nano-WO₃, y se debe hacer referencia a normas internacionales (como ISO 19749).

Tendencia: Las normas chinas se están alineando más con las normas internacionales (por ejemplo, el método BET es consistente con la norma ISO 9277) y es posible que se agreguen nuevas normas de seguridad en el futuro.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Apéndice E: Óxido de nanotungsteno Tabla multilingüe en chino, inglés, japonés y coreano

El nanoóxido de tungsteno (Nano-WO₃) es un nanomaterial multifuncional cuya investigación y aplicación involucran múltiples disciplinas e intercambios internacionales. El siguiente glosario multilingüe se basa en literatura académica, normas técnicas (como GB/T 32698-2016 e ISO/TS 80004-1) y términos comunes, y abarca cuatro idiomas: chino, inglés, japonés y coreano. Es preciso y adecuado para la investigación científica, las patentes y la industrialización.

Tabla E-1: Tabla multilingüe de óxido de nanotungsteno

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

Materiales y términos básicos

Chino (CN)	Inglés (EN)	Japonés (JP)	Coreano (KR)	ilustrar
Óxido de tungsteno nano	Óxido de tungsteno nano	Nano acidificada タングステン	27 marzo 2018	de Nanoforma de WO ₃ , el tamaño de de partícula suele ser de 1 a 100 nm.
Trióxido de tungsteno	Trióxido de tungsteno	de Triacidificación Tangusten	El	WO ₃ , peso molecular 231,84 g/mol.
Nanomateriales	Nanomaterial	Nanomateriales	2	Materiales con al menos una dimensión menor a 100 nm.
Óxido de tungsteno	Óxido de tungsteno	de Acidificación Tangusten	El	Generalmente se refiere a WO _x , donde x puede ser 2, 2,9, 3, etc.
semiconductor	Semiconductor	semiconductor	2	WO ₃ , banda prohibida 2,4-2,8 eV.
Fase cristalina	Fase cristalina	Fase cristalina	coreano	Como la fase monoclinica y la fase ortorrómbica, que afectan el rendimiento de WO ₃ .

Propiedades físicas y químicas

Chino (CN)	Inglés (EN)	Japonés (JP)	Coreano (KR)	ilustrar
Tamaño de partícula	Tamaño de partícula	de Tamaño de partícula	de Sehun Hakuna	El tamaño del Nano-WO ₃ suele ser de 10 a 100 nm.
Área de superficie específica	Área de superficie específica	Área de superficie específica	2	Superficie por unidad de masa, 50-200 m ² /g.
Banda prohibida	Banda prohibida	Banda prohibida	100%	de WO ₃ , 2,4-2,8 eV.
densidad	Densidad	densidad	밀도	El WO ₃ es 7,16 g/cm ³ , ligeramente inferior a nivel nanométrico.
Punto de fusión	Punto de fusión	Punto de fusión	용융점	El WO ₃ es de 1472 °C y puede disminuir a escala nanométrica.
Vacantes de oxígeno	Vacante de oxígeno	de deficiencia de oxígeno	de 산소 공극	Afecta las propiedades catalíticas y eléctricas de WO ₃ .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Conductividad	Conductividad	Conductividad eléctrica	2	Nano-WO ₃ es 10 ⁻³ -10 ⁻¹ S/cm.
Borde de absorción de luz	de Borde absorción óptica	de Extremo absorción de luz	광흡수 경계	El WO ₃ tiene una longitud de 460-500 nm y puede desplazarse al rojo después del dopaje.

Método de preparación

Chino (CN)	Inglés (EN)	Japonés (JP)	Coreano (KR)	ilustrar
Método hidrotermal	Método hidrotermal	Método hidrotermal	2 años	Preparación de Nano-WO ₃ mediante solución acuosa a alta temperatura y alta presión .
Método solvotérmico	Método solvotérmico	Método térmico de disolventes	2 años	Utilice disolventes orgánicos como etanol para preparar WO ₃ .
Método de precipitación	de Método de precipitación	de Shen Dian Fa	2	3 se preparó mediante precipitación de reacción química.
Deposición de vapor	de Deposición de vapor	de Vaporización del aire	Grupo 2	Como por ejemplo CVD, preparación de películas delgadas o nanopartículas de WO ₃ .
Método Sol-Gel	Método Sol-Gel	Método Sol-Gel	Yo - Yo	3 mediante transformación de sol a gel .
Método asistido por microondas	Método asistido por microondas	Método de soporte de microondas	Las 2 más de bellas	El calentamiento por microondas acelera la síntesis de WO ₃ .
Método de plantilla	de Método de plantilla	de Método de placas	de diez 템플릿법	Utilice AAO y otras plantillas para controlar la morfología de WO ₃ .

Tecnología de prueba

Chino (CN)	Inglés (EN)	Japonés (JP)	Coreano (KR)	ilustrar
difracción de rayos X	Difracción de rayos X (DRX)	Plegado de rayos X	X X Coreano	Determinar la fase cristalina y el tamaño de grano de WO ₃ .
espectroscopia infrarroja transformada	Espectroscopía por infrarroja de transformada	フーリエ変 por espectroscopia de infrarroja	푸리에	Analizar los enlaces químicos de WO ₃ (como WO).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Fourier	Fourier (FTIR)		변환	
			적외선	
			분광법	
Microscopía electrónica de barrido	Microscopía de electrónica de barrido (SEM)	microscopio electrónico de barrido	de El	Observe la morfología de la superficie de WO ₃ .
Microscopía electrónica de transmisión	Microscopía de electrónica de transmisión (MET)	A través del de microscopio electrónico	El	Analizar la microestructura y red de WO ₃ .
Espectroscopia UV-Vis	Espectroscopia UV-Vis (UV-Vis)	UV- Espectroscopia UV-Vis	Lo mejor - Lo mejor	Determinar la banda prohibida y el borde de absorción de WO ₃ .
			분광법	
Determinación del área superficial específica	Medición del área de superficie BET	Determinación del área superficial BET	BET 표면적	La superficie específica de WO ₃ se midió mediante el método de adsorción de N ₂ .
			Jeje	
Espectroscopia de fotoelectrones rayos X	Espectroscopia de fotoelectrones rayos X (XPS)	de espectroscopia de fotoelectrones rayos X	de X 광전자 분광법	Analizar el estado químico de la superficie de WO ₃ (como W ⁶⁺ / W ⁵⁺).

Áreas de aplicación

Chino (CN)	Inglés (EN)	Japonés (JP)	Coreano (KR)	ilustrar
Fotocatalizador	Fotocatalizador	Fotocatalizador	광촉매	El WO ₃ se utiliza para degradar contaminantes o producir hidrógeno.
Electrocromico	Electrocromismo	електрохромизм	2	de WO ₃ en ventanas inteligentes.
Sensor de gas	Sensor de gas	Centro de gas	coreano Seúl	WO ₃ detecta gases como NO ₂ y CO.
Materiales de almacenamiento	Material de almacenamiento	de Materiales de almacenamiento	de 2 2	El WO ₃ se utiliza en supercondensadores o

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

energía	energía	energía	energía	veces	baterías.
Ventana inteligente	Ventana inteligente	Smator	스마트	Yo	La película WO ₃ regula la transmisión de luz y el calor.
Degradación de contaminantes	de Degradación de contaminantes	de Descomposición de contaminantes	de El 분해		Degradación fotocatalítica de materia orgánica mediante WO ₃ .
Producción de hidrógeno	de Producción de hidrógeno	de Producción de hidrógeno	de 2 días		WO ₃ descompone fotocatalíticamente el agua para producir hidrógeno.

Otros términos relacionados

Chino (CN)	Inglés (EN)	Japonés (JP)	Coreano (KR)	ilustrar
Dopaje	Dopaje	Doppin	도핑	Por ejemplo, dopar con WO ₃ N y Ag puede optimizar el rendimiento.
Materiales compuestos	Material compuesto	Materiales compuestos	복합재료	Como por ejemplo WO ₃ / TiO ₂ , mejorando la eficiencia fotocatalítica.
Nanopartículas	nanopartícula	nanopartículas	나노입자	WO ₃ , 10-50 nm.
Nanocables	Nanoalambre	Nanowaya	2	WO ₃ tiene un diámetro de 20-30 nm.
Nanohojas	Nanohoja	Nanosidad	2	WO ₃ , espesor 1-5 nm.
Puntos cuánticos	Punto cuántico	Punto cuántico	2	de WO ₃ , <10 nm.
Estabilidad cíclica	Estabilidad en el ciclismo	Estabilidad del ciclo	Año 2	de WO ₃ durante el uso repetido.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO₃) complies with GB/T 36080-2018 and ISO/TS 21356-1:2021 standards. It is prepared using advanced chemical vapor deposition or wet chemical methods and is a high-performance nanomaterial. It is known for its ultrafine particle size, high specific surface area and excellent photoelectric properties, and is suitable for use in the fields of optoelectronics, catalysis and energy.

2. Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO₃)

Ultrafine nanoscale: particle size ranges from 50-100 nm, evenly distributed, and meets the standards for nanomaterials (1-100 nm).

High purity: WO₃ content ≥99.9%, extremely low impurities, ensuring high-end application performance.

Excellent performance: surface area >20 m²/g, excellent optical transparency, conductivity and thermal stability.

Reliable quality: pure crystal form (XRD detection), no agglomeration, guaranteed consistency.

3. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Product Specifications

Brand	Particle size (nm)	Purity (wt %)
NWO-50	50±10	≥99.9
NWO-80	80±10	≥99.9
NWO-100	100±10	≥99.9

In addition to basic specifications, parameters such as particle size and purity can be customized according to customer needs.

4. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Packaging and Warranty

Packaging: Inner vacuum aluminum foil bag, outer sealed plastic barrel, net weight 1kg or 5kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

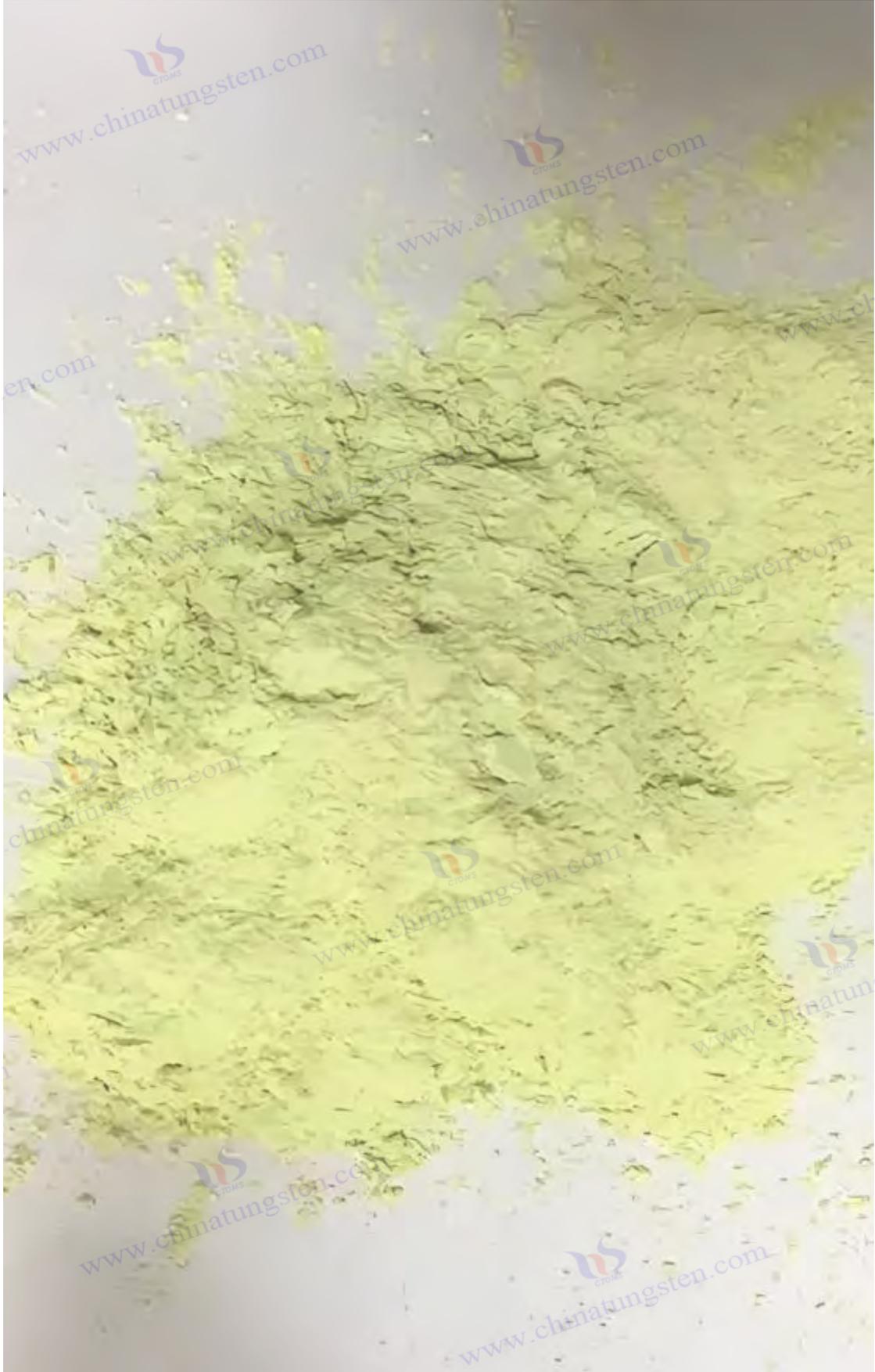
5. Nano Tungsten Trioxide (WO₃) Purchasing Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about nano tungsten oxide, please visit the website of CTIA GROUP LTD. (www.ctia.com.cn)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



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