Нано оксиды вольфрама

Физические и химические свойства, процесс производства и применение

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

ВВЕДЕНИЕ В CTIA GROUP

CTIA GROUP LTD, дочерняя компания с полной собственностью и независимым юридическим лицом, созданная CHINATUNGSTEN ONLINE, занимается продвижением интеллектуального, интегрированного и гибкого проектирования и производства вольфрамовых и молибденовых материалов в эпоху промышленного Интернета. CHINATUNGSTEN ONLINE, основанная в 1997 году с www.chinatungsten.com в качестве отправной точки — первого в Китае веб-сайта с продукцией из вольфрама высшего уровня — является пионерской компанией электронной коммерции в стране, сосредоточенной на вольфрамовой, молибденовой и редкоземельной промышленности. Используя почти три десятилетия обширного опыта в области вольфрама и молибдена, CTIA GROUP унаследовала исключительные проектные и производственные возможности своей материнской компании, превосходное обслуживание и международную деловую репутацию, став поставщиком комплексных прикладных решений в области вольфрамовых химикатов, вольфрамовых металлов, твердых сплавов, высокоплотных сплавов, молибдена и молибденовых сплавов.

За последние 30 лет CHINATUNGSTEN ONLINE создала более 200 многоязычных профессиональных веб-сайтов по вольфраму и молибдену, охватывающих более 20 языков, с более чем миллионом страниц новостей, цен и анализа рынка, связанных с вольфрамом, молибденом и редкоземельными металлами. С 2013 года ее официальный аккаунт WeChat "CHINATUNGSTEN ONLINE" опубликовал более 40 000 единиц информации, обслуживая почти 100 000 подписчиков и ежедневно предоставляя бесплатную информацию сотням тысяч специалистов отрасли по всему миру. Благодаря совокупным посещениям кластера ее веб-сайта и официального аккаунта, достигающим миллиардов раз, он стал признанным мировым и авторитетным информационным центром для отраслей вольфрама, молибдена и редкоземельных металлов, предоставляя круглосуточные многоязычные новости, характеристики продукции, рыночные цены и услуги по тенденциям рынка.

Основываясь на технологиях и опыте CHINATUNGSTEN ONLINE, CTIA GROUP фокусируется на удовлетворении индивидуальных потребностей клиентов. Используя технологию искусственного интеллекта, она совместно с клиентами проектирует и производит вольфрамовые и молибденовые изделия с определенным химическим составом и физическими свойствами (такими как размер частиц, плотность, твердость, прочность, размеры и допуски). Она предлагает комплексные услуги по полному процессу, начиная от открытия пресс-формы, опытного производства и заканчивая отделкой, упаковкой и логистикой. За последние 30 лет CHINATUNGSTEN ONLINE предоставила услуги по НИОКР, проектированию и производству для более чем 500 000 видов вольфрамовых и молибденовых изделий более чем 130 000 клиентов по всему миру, заложив основу для индивидуального, гибкого и интеллектуального производства. Опираясь на эту основу, CTIA GROUP еще больше углубляет интеллектуальное производство и интегрированные инновации вольфрамовых и молибденовых материалов в эпоху промышленного Интернета.

Доктор Ханнс и его команда в CTIA GROUP, основываясь на своем более чем 30-летнем опыте работы в отрасли, также написали и опубликовали знания, технологии, анализ цен на вольфрам и рыночных тенденций, связанных с вольфрамом, молибденом и редкоземельными металлами, свободно делясь ими с вольфрамовой промышленностью. Доктор Хан, имеющий более чем 30-летний опыт с 1990-х годов в электронной коммерции и международной торговле вольфрамовой и молибденовой продукцией, а также в проектировании и производстве цементированных карбидов и сплавов высокой плотности, является известным экспертом в области вольфрамовой и молибденовой продукции как на внутреннем, так и на международном уровне. Придерживаясь принципа предоставления профессиональной и высококачественной информации для отрасли, команда CTIA GROUP постоянно пишет технические исследовательские работы, статьи и отраслевые отчеты, основанные на производственной практике и потребностях клиентов рынка, завоевывая широкую похвалу в отрасли. Эти достижения обеспечивают надежную поддержку технологическим инновациям CTIA GROUP, продвижению продукции и отраслевому обмену, позволяя ей стать лидером в сфере мирового производства вольфрамовой и молибденовой продукции и информационных услуг.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Оглавление

Предисловие

Значимость исследований и история развития нанооксида вольфрама

Глава 1 Введение в нанооксид вольфрама

1.1 Основные понятия оксида вольфрама

1.1.1 Определение и химическая формула (WO_3)

1.1.2 Цветовые вариации оксида вольфрама (желтый, синий, черный)

1.1.3 Уникальные свойства в наномасштабе

1.2 История и развитие нанооксида вольфрама

1.2.1 Ранние исследования и открытия

1.2.2 Прогресс, обусловленный нанотехнологиями

1.3 Статус нанооксида вольфрама в материаловедении

1.3.1 Сравнение с другими наноматериалами

1.3.2 Основные направления промышленных и академических исследований

Глава 2 Структура и свойства нанооксида вольфрама

2.1 Химическая структура

2.1.1 Кристаллическая структура WO_3 (моноклинная, орторомбическая, тетрагональная фаза)

2.1.2 Влияние наноструктур на структуру

2.1.3 Химия поверхности и анализ состояния связей

2.2 Физические свойства

2.2.1 Размер частиц и морфология (наночастицы, нанопроволоки, нанолисты)

2.2.2 Плотность, твердость и термодинамические свойства

2.2.3 Удельная площадь поверхности и структура пор

2.3 Оптические свойства

2.3.1 Ширина запрещенной зоны (2.4–2.8 эВ)

2.3.2 Край поглощения и механизм цвета

2.3.3 Фотохромные и электрохромные свойства

2.4 Электрические свойства

2.4.1 Характеристики полупроводников N-типа

2.4.2 Проводимость и концентрация носителей заряда

2.4.3 Диэлектрическая проницаемость и электрохимические свойства

2.5 Химические свойства

2.5.1 Окислительно-восстановительное поведение

2.5.2 Стабильность и летучесть

2.5.3 Реакционная способность с кислотами, основаниями и восстановителями

Глава 3 Методы получения нанооксида вольфрама

3.1 Мокрые химические методы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

3.1.1 Гидротермальный метод
3.1.2 Сольвотермальный метод
3.1.3 Кислотное осаждение
3.2 Термохимические методы
3.2.1 Термическое разложение
3.2.2 Прокаливание
3.2.3 Микроволновой синтез
3.3 Газофазные методы
3.3.1 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)
3.3.2 Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)
3.3.3 Окисление из паровой фазы
3.4 Другие методы
3.4.1 Механическое легирование
3.4.2 Электрохимический синтез
3.4.3 Биосинтез
3.5 Оптимизация параметров процесса
3.5.1 Контроль температуры, давления и времени
3.5.2 Выбор прекурсора и условия реакции
3.5.3 Технология контроля морфологии и размера частиц

Глава 4 Методы характеризации нанооксида вольфрама
4.1 Структурная характеристика
4.1.1 Рентгеновская дифракция (XRD)
4.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия (TEM)
4.1.3 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)
4.2 Химическая характеристика
4.2.1 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR)
4.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)
4.2.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS)
4.3 Физическая характеристика
4.3.1 Анализ площади поверхности по методу БЭТ
4.3.2 Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)
4.3.3 Анализ размера частиц
4.4 Оптическая и электрическая характеристика
4.4.1 Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (UV-Vis)
4.4.2 Четырехточечный зонд
4.4.3 Циклическая вольтамперометрия
4.5 Анализ и интерпретация данных характеристики
4.5.1 Кристаллическая форма и чистота фазы
4.5.2 Химия поверхности и дефекты

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

4.5.3 Количественная оценка эксплуатационных параметров

Глава 5 Применение нанооксида вольфрама

5.1 Фотокатализ

5.1.1 Расщепление воды и производство водорода

5.1.1.1 Механизм фотокаталитического расщепления воды нано-WO_3

5.1.1.2 Модификация легирования (например, N, S) для повышения эффективности производства водорода

5.1.1.3 Разработка гетероперехода с другими полупроводниками (например, TiO_2)

5.1.1.4 Экспериментальный случай: производительность производства водорода с использованием солнечной энергии

5.1.2 Разложение органических загрязнителей

5.1.2.1 Разложение красителей (например, метиленового синего) нано-WO_3

5.1.2.2 Чувствительность к видимому свету и окислительное образование свободных радикалов

5.1.2.3 Примеры применения в очистке промышленных сточных вод

5.1.2.4 Циклическая стабильность и проблемы фотокоррозии

5.1.3 Разработка композитных фотокатализаторов

5.1.3.1 Подготовка и свойства композитов WO_3/g-C_3N_4

5.1.3.2 Синергетический эффект структуры ядро-оболочка WO_3/TiO_2

5.1.3.3 Загрузка драгоценных металлов (таких как Pt, Au) для улучшения фотокатализа

5.1.3.4 Новые композитные системы (такие как WO_3/$BiVO_4$)

5.1.4 Фотокаталитические пленки и устройства

5.1.4.1 Разработка и подготовка самоочищающегося стеклянного покрытия

5.1.4.2 Применение в устройствах очистки воздуха

5.1.4.3 Попытка индустриализации фотокаталитического реактора

5.2 Электрохромные устройства

5.2.1 Умные окна и дисплеи

5.2.1.1 Механизм изменения цвета нано-WO_3 в умных окнах

5.2.1.2 Оптимизация диапазона оптической модуляции и времени отклика

5.2.1.3 Случаи применения в энергосбережении зданий

5.2.1.4 Высокоразрешающие приложения в дисплеях

5.2.2 Подготовка и свойства пленок WO_3

5.2.2.1 Напыление и золь-гель метод для подготовки тонких пленок

5.2.2.2 Влияние наноструктуры (например, пористой мембраны) на производительность

5.2.2.3 Испытание на циклическую стабильность и долговечность

5.2.2.4 Легирование (например, Ni, Mo) для повышения эффективности изменения цвета

5.2.3 Полностью твердотельная электрохромная система

5.2.3.1 Соответствие WO_3 и противоэлектрода (например, NiO)

5.2.3.2 Выбор и оптимизация твердых электролитов

5.2.3.3 Упаковка устройств и технология массового производства

5.2.3.4 Разработка гибких электрохромных устройств

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

5.2.4 Новые приложения
5.2.4.1 Электрохромное зеркало и антибликовое покрытие
5.2.4.2 Инфракрасный контроль в динамическом тепловом управлении
5.2.4.3 Интегрированные датчики и многофункциональные устройства
5.3 Газовые датчики
5.3.1 Обнаружение газов, таких как NO_2, H_2, CO и т. д.
5.3.1.1 Механизм высокой чувствительности нано-WO_3 к NO_2
5.3.1.2 Селективность и отзывчивость при обнаружении H_2
5.3.1.3 Обнаружение CO и других летучих органических соединений (ЛОС)
5.3.1.4 Влияние различных морфологий (например, нанопроволок)
5.3.2 Легирование и улучшение чувствительности
5.3.2.1 Улучшение путем легирования благородных металлов (например, Pt и Pd)
5.3.2.2 Модификация переходных металлов (например, Fe, Cu)
5.3.2.3 Синергетический эффект гетероперехода (например, WO_3/SnO_2)
5.3.2.4 Процесс легирования и оптимизация производительности
5.3.3 Разработка микросенсоров
5.3.3.1 Интегрированная технология MEMS нано-WO_3
5.3.3.2 Гибкая и носимая конструкция сенсора
5.3.3.3 Низкотемпературная эксплуатация и снижение энергопотребления
5.3.3.4 Примеры промышленного и экологического мониторинга
5.3.4 Проблемы и будущие направления
5.3.4.1 Влажностные помехи и технология защиты от помех
5.3.4.2 Долгосрочная стабильность и проблемы старения
5.3.4.3 Матричные датчики для обнаружения нескольких газов
5.4 Материалы для хранения энергии
5.4.1 Отрицательный электрод литий-ионной батареи
5.4.1.1 Механизм внедрения/де-внедрения нано-WO_3
5.4.1.2 Высокая емкость и оптимизация производительности цикла
5.4.1.3 Композит с углеродными материалами (такими как WO_3/графен)
5.4.1.4 Тест производительности быстрого заряда и разряда
5.4.2 Электроды суперконденсатора
5.4.2.1 Характеристики псевдоемкости нано-WO_3
5.4.2.2 Улучшение удельной емкости и плотности мощности
5.4.2.3 Проектирование наноструктур (например, массивы нанолистов)
5.4.2.4 Симметричные и асимметричные суперконденсаторы
5.4.3 Применение в натрий-ионных аккумуляторах
5.4.3.1 Потенциал нано-WO_3 в натрий-ионных аккумуляторах
5.4.3.2 Объемное расширение и улучшение стабильности
5.4.3.3 Соответствие электролита и оптимизация производительности
5.4.3.4 Сравнение с другими оксидами переходных металлов
5.4.4 Новые устройства хранения энергии

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

5.4.4.1 Гибкие и носимые устройства хранения энергии
5.4.4.2 Цинк-ионные батареи и гибридные конденсаторы
5.4.4.3 Исследование нано-WO_3 в твердотельных батареях
5.5 Другие применения
5.5.1 Термохромные материалы
5.5.1.1 Термохромный механизм нано-WO_3
5.5.1.2 Легирование (например, V, Mo) для регулировки температуры изменения цвета
5.5.1.3 Строительные и автомобильные покрытия для контроля температуры
5.5.1.4 Характеристики отражения инфракрасного излучения при тепловом регулировании
5.5.2 Антимикробные покрытия
5.5.2.1 Антибактериальный механизм фотокаталитического образования реактивных видов кислорода
5.5.2.2 Применение нано-WO_3 в медицинских приборах
5.5.2.3 Оценка антимикробной эффективности и безопасности
5.5.2.4 Разработка композитных покрытий (таких как WO_3/Ag)
5.5.3 Пигменты и керамические добавки
5.5.3.1 Свойства желтого пигмента нано-WO_3
5.5.3.2 Устойчивость к атмосферным воздействиям и стабильность цвета
5.5.3.3 Армирование и модификация в керамике
5.5.3.4 Применение в промышленных покрытиях и пластиках
5.5.4 Новые и междоменные приложения
5.5.4.1 Потенциал нано-WO_3 в биовизуализации
5.5.4.2 Фотоэлектрические приложения квантовых точек WO_3
5.5.4.3 Носители катализаторов и химические приложения
5.5.4.4 Высокотемпературная стойкость в аэрокосмических материалах
5.6 Проблемы и решения в приложениях
5.6.1 Улучшение фотокаталитической эффективности и использования видимого света
5.6.2 Контроль срока службы и стоимости электрохромных устройств
5.6.3 Селективность и экологическая адаптивность газовых датчиков
5.6.4 Объемное расширение и циклическое затухание в материалах для хранения энергии
5.6.5 Узкие места многофункциональной интеграции и индустриализации

Глава 6 Обзор патентов на нанооксид вольфрама
6.1 Патенты на методы приготовления
6.1.1 US7591984B2: Метод «ударного осаждения» для нано-WO_3
6.1.2 CN103803644A: Приготовление нано-WO_3 гидротермальным методом
6.1.3 JP2006169092A: Производство мелких частиц WO_3
6.2 Патенты, связанные с применением
6.2.1 US20110111209A: Высокопрочная электрохромная пленка WO_3
6.2.2 US10266947B2: Газовый датчик нано-WO_3
6.2.3 EP2380687A1: Фотокаталитическое покрытие WO_3

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

6.3 Анализ патентов
6.3.1 Глобальное распространение патентов и тенденции
6.3.2 Технологические инновации и конкурентная среда
6.3.3 Патентная защита и перспективы индустриализации

Глава 7 Соответствующие стандарты для нанооксида вольфрама
7.1 Китайские стандарты
7.1.1 YS/T 572-2007: Оксид вольфрама
7.1.2 YS/T 535-2006: Метавольфрамат аммония
7.2 Японские стандарты
7.2.1 JIS K 1462:2015: Методы анализа соединений вольфрама
7.3 Немецкие стандарты
7.3.1 DIN 51078:2002: Испытания оксидных керамических материалов
7.4 Российские стандарты
7.4.1 ГОСТ 25702-83: Химический анализ вольфраматов
7.5 Корейские стандарты
7.5.1 KS D 9502:2018: Анализ вольфрама и вольфрамовых сплавов
7.6 Международные стандарты
7.6.1 ASTM B922-20: Тест площади поверхности металлического порошка
7.6.2 ISO 16962:2017: Химический анализ поверхности
7.7 Сравнение стандартов и применение
7.7.1 Различия и применимость национальных стандартов
7.7.2 Влияние на контроль качества нано-WO_3

Глава 8 Безопасность и воздействие на окружающую среду нанооксида вольфрама
8.1 Оценка токсичности
8.1.1 Острая и хроническая токсичность
8.1.2 Биобезопасность наноразмерного WO_3
8.2 Охрана труда и техника безопасности
8.2.1 Пределы воздействия и защитные меры
8.2.2 Очистка пыли и отработанных газов
8.3 Воздействие на окружающую среду
8.3.1 Экотоксичность и загрязнение воды
8.3.2 Экологический след производственного процесса
8.4 Технология зеленого производства
8.4.1 Процесс подготовки с низким потреблением энергии
8.4.2 Утилизация и переработка отходов
8.5 Паспорт безопасности материала (MSDS) нанооксида вольфрама от CTIA GROUP LTD
8.5.1 Маркировка продукта и информация об ингредиентах
8.5.2 Идентификация опасностей (физические, химические и риски для здоровья)
8.5.3 Рекомендации по обращению и хранению

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

8.5.4 Аварийные меры (утечка, пожар, первая помощь)

8.5.5 Информация о доставке и нормативная информация

Ссылки

Приложение

Приложение A Физические и химические данные о нанооксиде вольфрама

Включая подробные параметры, такие как плотность, температура плавления, ширина запрещенной зоны и т. д.

Приложение B Экспериментальные процедуры для широко используемых аналитических методов

Руководство по эксплуатации XRD, FTIR, SEM, TEM, UV-Vis, BET и т. д.

Приложение C Список патентов, относящихся к нанооксиду вольфрама

Подробный список номеров патентов, названий и аннотаций

Приложение D Список стандартов нанооксида вольфрама

Сравнение с китайскими, японскими, немецкими, русскими, корейскими и международными стандартами

Приложение E Таблица многоязычной терминологии нанооксида вольфрама

Таблица сравнения китайской, английской, японской и корейской терминологии

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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 (WO_3)

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

High purity: WO_3 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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© 2024 CTIA All Rights Reserved

Предисловие

Триоксид (Нано-WO_3) , как оксид переходного металла с превосходными физическими и химическими свойствами, занимает важное место в областях материаловедения, химической инженерии и нанотехнологий. Его уникальные полупроводниковые свойства, оптические свойства и высокая удельная площадь поверхности позволяют ему демонстрировать широкий спектр потенциала применения во многих областях, таких как фотокатализ, электрохромизм , газовые датчики и хранение энергии. Цель этой книги - систематически разобраться в научной основе, процессе приготовления, методе характеризации и сценариях применения нанотриоксида вольфрама, и в то же время объединить запатентованную технологию, международные стандарты и оценку безопасности, чтобы предоставить всеобъемлющее и практическое справочное руководство для академических исследователей, инженеров и практиков отрасли. Интегрируя новейшие достижения исследований и промышленную практику, мы надеемся раскрыть полный путь нанотриоксида вольфрама от лабораторных исследований до промышленного применения и продвигать его технологические инновации в областях новой энергии, защиты окружающей среды и интеллектуального производства.

Значимость исследований и история развития нанооксида вольфрама

Исследовательская значимость нанооксида вольфрама в первую очередь обусловлена его превосходными характеристиками в качестве полупроводникового материала n-типа. Диапазон его запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) дает ему сильную способность поглощать видимый свет, что дает ему значительные преимущества в области фотокатализа, например, расщепление воды для получения водорода и разложение органических загрязнителей. По сравнению с традиционными фотокатализаторами (такими как TiO_2) , нано-WO_3 более чувствителен в области видимого света и может эффективно использовать солнечную энергию, что делает его ключевым материалом для

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

решения энергетических кризисов и проблем загрязнения окружающей среды. Кроме того, электрохромные свойства WO_3 — способность контролировать цвет и пропускание через электрические поля — делают его основным компонентом для умных окон, дисплеев и устройств динамического терморегулирования. Наномасштабный WO_3 также хорошо работает в газовых датчиках (например, для обнаружения NO_2 и H_2) и материалах для хранения энергии (например, аноды литий-ионных аккумуляторов и электроды суперконденсаторов) благодаря своей высокой удельной площади поверхности (20-50 м²/ г по сравнению с 5-10 м²/г микронного масштаба WO_3) и обильным поверхностным активным центрам. Наномасштабные квантовые эффекты и поверхностные эффекты дополнительно повышают их каталитическую активность, скорость диффузии ионов и эффективность фотоэлектрического преобразования, что делает их незаменимыми в междисциплинарных приложениях.

Уникальные свойства нано-оксида вольфрама не только способствовали фундаментальным научным исследованиям, но и открыли широкие перспективы для промышленного применения. Например, его применение в фотокаталитической очистке воздуха и самоочищающихся покрытиях вошло в стадию коммерциализации, а его исследование в области гибкой электроники и биомедицины указывает на будущее направление развития. Однако широкое применение нано-WO_3 также сопровождается проблемами, включая то, как добиться недорогого крупномасштабного производства, улучшить стабильность работы в сложных средах и оценить его биологическую и экологическую безопасность в наномасштабе. Эти вопросы находятся не только в центре внимания академических исследований, но и в центре внимания промышленности и политиков.

Исследования и разработки нанооксида вольфрама можно проследить до первоначального изучения соединений вольфрама в конце 19 века. Как редкий металл, оксиды вольфрама впервые привлекли внимание из-за потребностей металлургической промышленности. Желтый оксид вольфрама (WO_3) , как основная степень окисления вольфрама, широко изучался из-за его химической стабильности, высокой термостойкости (температура плавления около 1473 °C) и ярко-желтого внешнего вида. В конце 19 века химики приготовили WO_3 с помощью реакции подкисления вольфраматов (таких как вольфрамат натрия Na_2WO_4) и первоначально выявили его свойства амфотерного оксида - он может реагировать с кислотами, образуя вольфраматы , и реагировать со щелочами, образуя вольфраматы . Исследования на этом этапе были в основном сосредоточены на химических свойствах и промышленном получении WO_3 , что заложило основу для последующих применений.

В середине 20-го века, с развитием физики полупроводников, изучение WO_3 вступило в новую стадию. В 1960-х годах исследователи впервые обнаружили, что WO_3 может менять цвет после приложения электрического поля. Это электрохромное свойство было обусловлено образованием структур вольфрамовой бронзы (таких как H_xWO_3) . Это открытие быстро послужило толчком к исследованиям его оптических применений, таких как антибликовые стекла и ранние устройства отображения. Впоследствии предложение эффекта Хонды-Фудзисимы (фотокаталитическое разложение воды TiO_2) в 1970-х годах вызвало волну фотокаталитических исследований. WO_3

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

считался сильным конкурентом TiO_2 из-за его меньшей ширины запрещенной зоны и лучшей фотохимической стабильности. Например, исследование, проведенное в 1976 году, показало, что WO_3 может разлагать воду с образованием кислорода под действием ультрафиолетового света, и это достижение способствовало его более глубокому изучению в области фотокатализа.

Рост нанотехнологий знаменует собой еще один скачок вперед в исследовании WO_3. Вступая в 21 век, особенно после 2000 года, с прорывом в технологии наноподготовки (такой как гидротермальный метод и метод осаждения из паровой фазы), синтез наномасштабных WO_3 стал реальностью. В 2004 году исследователи впервые использовали гидротермальный метод для приготовления наночастиц WO_3 диаметром около 20 нм . Их фотокаталитическая активность была почти в три раза выше, чем у материалов микронного размера. Впоследствии разработка морфологий, таких как нанопроволоки, нанолисты и пористые структуры, еще больше оптимизировала их производительность. Например, исследование 2010 года показало, что WO_3 Нанопроволоки имеют большую площадь поверхности 40 м²/г, что увеличивает их чувствительность при обнаружении NO_2 в 5 раз. В то же время модификация легирования (например, легирование N и S) и дизайн композитного материала (например, WO_3/ gC_3N_4 , WO_3/ TiO_2) значительно улучшил его фотокаталитическую эффективность и электрические свойства. В последние годы применение нано-WO_3 в области хранения энергии быстро расширялось. Например, исследование, проведенное в 2018 году, продемонстрировало высокую емкость (>600 мАч /г) и циклическую стабильность композитов WO_3/графен в литий-ионных аккумуляторах. Кроме того, постепенно раскрывается его потенциал в таких новых областях, как антибактериальные покрытия (использование фотокатализа для получения активного кислорода), термохромные материалы (легирование V для регулировки температуры изменения цвета) и биовизуализация (квантовые точки WO_3) .

Хотя исследования нано-WO_3 достигли значительного прогресса, его разработка все еще сталкивается со многими проблемами. Сложность процесса приготовления ограничивает крупномасштабное производство, эффект агломерации наночастиц может снизить производительность, а их долгосрочная безопасность в организме все еще требует углубленной оценки. Эти проблемы стимулировали технологические инновации по всему миру, такие как прорыв Китая в производстве высокочистого WO_3 (стандарт YS/T 572-2007) и усилия Европы и Соединенных Штатов по спецификациям безопасности наноматериалов (ASTM B922-20). Эта книга была написана в этом контексте. Она направлена на то, чтобы построить мост от фундаментальных исследований к промышленному применению путем систематического анализа структуры, приготовления, применения и безопасности нано-WO_3 , а также на обеспечение научной поддержки для решения основных задач в области энергетики, окружающей среды и интеллектуальных технологий.

Эта книга разделена на девять глав, начиная со структуры и свойств нано-оксида вольфрама и постепенно изучая процесс его приготовления, технологию характеризации, области применения, патенты и стандарты, оценку безопасности и будущие перспективы . Приложение содержит технические паспорта, экспериментальные руководства, списки патентов, сравнения стандартов

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

и многоязычные глоссарии, стремясь создать всеобъемлющую и практическую платформу знаний для читателей по всему миру. Мы надеемся, что эта книга не только вдохновит на новые идеи для академических исследований, но и придаст импульс процессу индустриализации нано-WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Глава 1: Введение в нанооксид вольфрама

Нанотриоксид вольфрама (Nano-WO_3) является важным оксидом переходного металла. Он играет ключевую роль в областях материаловедения, химической инженерии и нанотехнологий благодаря своим разнообразным физическим и химическим свойствам и широким перспективам применения. Цель этой главы — предоставить читателям всесторонние вводные знания о нанотриоксиде вольфрама, начиная с его основного определения, химической формулы и цветовых вариантов, глубоко изучая его уникальные характеристики в наномасштабе, рассматривая исторический контекст его исследований и разработок и анализируя его статус и исследовательские горячие точки в материаловедении. Благодаря подробному введению этой главы читатели получат всестороннее понимание научной основы и потенциала применения нанотриоксида вольфрама, закладывая основу для глубокого понимания его получения, свойств и применения.

1.1 Основные понятия оксида вольфрама

1.1.1 Определение и химическая формула (WO_3)

Триоксид вольфрама представляет собой соединение, состоящее из вольфрама (W) и кислорода (O), с химической формулой WO_3 , что означает, что каждый атом вольфрама объединен с тремя атомами кислорода через смесь ковалентных связей и ионных связей, образуя стабильную оксидную структуру. Как основная степень окисления элемента вольфрама, вольфрам в WO_3 находится в степени окисления +6 , принадлежа к семейству оксидов переходных металлов, и его молекулярная масса составляет 231,84 г/моль. Кристаллическая структура WO_3 сильно зависит от условий получения и температуры, обычно представляя моноклинную фазу (моноклинная, стабильное состояние, обычное при комнатной температуре), орторомбическую фазу (орторомбическая, 300-720 °C) или тетрагональную фазу (тетрагональная, >720 °C), и переход этих фаз тесно связан с его термодинамическими свойствами.

WO_3 — амфотерный оксид с химической универсальностью. Он может реагировать с сильными кислотами (например, HCl) с образованием растворимых солей вольфрама (например, WCl_6) , а также может реагировать с сильными основаниями (такими как NaOH) с образованием вольфраматов (таких как Na_2WO_4) , что делает его ценным в промышленной очистке и химическом синтезе. Кроме того, WO_3 имеет температуру плавления до 1473 °C и температуру кипения разложения выше 1700 °C, демонстрируя превосходную термическую стабильность, что делает его пригодным для применения в высокотемпературных средах, таких как керамические добавки и огнеупорные материалы. В наномасштабе эти свойства WO_3 дополнительно усиливаются за счет усиления поверхностных эффектов и квантовых эффектов, что дает ему больший потенциал в области функциональных материалов.

1.1.2 Цветовые вариации оксида вольфрама (желтый, синий, черный)

Оксид вольфрама известен своими различными цветовыми вариантами, включая желтый, синий

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

и черный, которые не только отражают различия в его химическом составе, кристаллической структуре и дефектном состоянии, но и напрямую определяют его потенциал применения в фотокатализе, электрохромизме , газовых датчиках и хранении энергии. Ниже приводится всестороннее описание этих трех цветовых вариантов, охватывающее их происхождение, процесс получения, характеристики и производительность в наномасштабе, а также исследуются их конкретные применения в научных исследованиях и промышленности.

Желтый оксид вольфрама (YTO, WO_3)

Происхождение и структура

желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3) Желтый оксид вольфрама является типичной формой оксида вольфрама (WO_3) , обычно существующей в моноклинной или орторомбической фазе. Его желтый цвет возникает из-за электронного перехода с энергией запрещенной зоны между 2,6-2,8 эВ, что соответствует сильному поглощению в видимой области света (около 450-500 нм). Кристаллическая структура моноклинного WO_3 состоит из октаэдрических единиц WO_6 , которые соединены общими углами или ребрами, образуя трехмерную сеть с параметрами решетки a = 7,306 Å , b = 7,540 Å , c = 7,692 Å , β = 90,91°. Эта упорядоченная структура придает ему высокую химическую и термическую стабильность. Желтый цвет также связан со следами дефектов в решетке (такими как кислородные вакансии) . Хотя эти дефекты редки в чистом WO_3 , они могут немного увеличиваться в наномасштабе, влияя на глубину цвета. Анализ рентгеновской дифракции (XRD) и спектроскопии Рамана показывает, что характерные пики моноклинной фазы (такие как 717 $см^{-1}$ и 807 $см^{-1}$) отражают сильную вибрацию связи WOW, что дополнительно подтверждает ее структурную целостность.

желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3) Существуют различные методы получения

желтого оксида вольфрама (WO_3), которые в основном делятся на мокрый химический метод и термохимический метод:

желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3) кислотным осаждением

вольфрамата натрия (Na_2WO_4) для регулирования pH до 1-2 с целью получения вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) осадок, который затем прокаливают при 500-600°C в течение 2-4 часов для разложения в WO_3 . Температура прокалки имеет решающее значение. Если температура ниже 450°C, могут оставаться гидраты (такие как $WO_3 \cdot H_2O$), а если температура выше 650°C, цвет может стать светлее или размер зерна может быть слишком большим (> 10 мкм) .

Метод термического разложения: Метавольфрамат аммония ($(NH_4)_5 H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$, называемый AMT) обычно используется в промышленности в качестве прекурсора. Он прокаливается при 550 ° C на воздухе, а реакция разложения выглядит следующим образом: $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \rightarrow WO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$. Этот метод позволяет контролировать размер зерна, обычно получая WO_3 микронного размера 1-5 мкм , но в наномасштабе требуется гидротермальный метод. Атмосфера обжига (например , содержание кислорода) оказывает значительное влияние на чистоту цвета, а недостаточное количество кислорода может привести к

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

синему WO_3 .

Желтый оксид вольфрама (YTO , WO_3) гидротермальное получение

Реакция вольфрамата натрия и HCl в автоклаве при 180°C в течение 12-24 часов может напрямую генерировать желтые наночастицы WO_3 размером 20-100 нм. Добавление поверхностно-активных веществ (таких как бромид гексадецилтриметиламмония, CTAB) может корректировать морфологию до сферической (диаметром 20-50 нм), стержневой (длиной 100-200 нм) или хлопьевидной (толщиной 10-20 нм). Например, исследование, проведенное в 2017 году, подготовило 30 нм желтые наночастицы WO_3 с чистотой 99,9% путем оптимизации гидротермальных условий (pH=1,5, 180°C, 24 ч) .

Каждый из этих методов имеет свои преимущества. Метод влажной химии подходит для наномасштабного приготовления, в то время как термохимический метод больше подходит для промышленного массового производства с выходом более 90%.

Физические и химические свойства нано желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Оптические свойства нано-желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Ширина запрещенной зоны составляет 2,6-2,8 эВ, отражает желтый свет (длина волны 570-590 нм) с высоким коэффициентом пропускания в инфракрасной области (>700 нм). Спектр УФ-Вид показывает край поглощения около 450 нм, высокую чистоту цвета и оптическую плотность (OD) между 0,5-1,0. Значение запрещенной зоны определяется по формуле. Для расчета используется метод графика Тауца , а формула имеет вид $(\alpha h \nu)^2 = A(h \nu - Eg)$, где α - коэффициент поглощения, а hν - энергия фотона.

Плотность нано-желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Плотность моноклинного WO_3 составляет 7,16 г/см³ , а плотность орторомбической фазы немного ниже (около 7,1 г/см³) из-за более рыхлой решётки. Кажущаяся плотность наномасштабного WO_3 может быть немного снижена до 6,8-7,0 г/см³ из-за пористости, определяемой методом Архимеда. Термическая стабильность: Стабилен до 1100 °C на воздухе, выше этой температуры начинает улетучиваться с образованием $WO_{2.9}$ или других веществ с низкой степенью окисления , а реакция разложения выглядит следующим образом: $2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0{,}5O_2 \uparrow$. Термогравиметрический анализ (ТГА) показывает, что потеря массы не превышает 1% до 1200 °C.

Химические свойства нано-желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Он слабо растворим в воде (растворимость <0,02 г/100 мл, 25 °C), растворим в сильном основании (например, 1 M NaOH) с образованием Na_2WO_4 , со скоростью растворения около 0,1 г/мин; он частично растворим в концентрированной кислоте (например, 98% H_2SO_4) с образованием производных вольфрамата, а равновесие реакции занимает несколько часов.

Электрические свойства нано-желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

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

Как полупроводник n-типа, концентрация электронов составляет около 10^{16} -10^{18} $см^{-3}$, проводимость низкая (10^{-6} -10^{-5} См/см) и существенно зависит от температуры и дефектов. Например, проводимость может увеличиться до 10^{-4} См/см при 300°C из-за увеличения термически возбужденных носителей.

Наномасштабные свойства

желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3) Наноразмерный желтый WO_3 (размер частиц 20-100 нм) демонстрирует значительные преимущества благодаря квантовым эффектам и поверхностным эффектам:

Удельная площадь поверхности нано желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Она может достигать 20-30 $м^2/г$ (уровень микрона составляет всего 5-10 $м^2/г$), что подтверждается тестом на адсорбцию азота по БЭТ (Брунауэра -Эммета-Теллера). Высокая удельная площадь поверхности увеличивает активные центры поверхности. Например, в фотокаталитической реакции способность адсорбировать молекулы красителя увеличивается в 3-5 раз, а изотерма адсорбции соответствует модели Ленгмюра.

Изменение запрещенной зоны наножелтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Уменьшение размера частиц приводит к небольшому увеличению ширины запрещенной зоны. Например, ширина запрещенной зоны 20 нм WO_3 может достигать 2,85 эВ, край поглощения света смещается в синюю сторону до 435 нм, а цвет может быть немного светлее, что объясняется эффектом квантового ограничения . Теоретические расчеты показывают, что приращение ширины запрещенной зоны обратно пропорционально размеру частицы (d), $\Delta Eg \propto 1/d^2$.

Фотокаталитическая активность нано желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

При разложении метиленового синего (МБ) константа скорости реакции (k) нано-WO_3 может достигать 0,05 $мин^{-1}$, что значительно превышает 0,01 $мин^{-1}$ микронного уровня, что объясняется более высокой эффективностью разделения электронов и дырок (скорость разделения увеличивается до 80%). Тесты фототока показывают, что плотность фототока нано-WO_3 достигает 0,5 $мА/см^2$, что вдвое больше, чем на микронном уровне.

Морфологическое влияние нано желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Наночастицы имеют однородную морфологию, а удельная площадь поверхности стержневидного или хлопьевидного нано-WO_3 может быть дополнительно увеличена до 35 $м^2/г$, что повышает поверхностную реактивность. Например, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показывает, что соотношение сторон стержневидного WO_3 составляет 5:1, а шероховатость поверхности увеличивает каталитические центры.

Применение нано желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Нано желтый оксид вольфрама (YTO, WO_3) Фотокатализатор

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Желтый WO_3 хорошо проявляет себя в разложении воды с получением водорода и в разложении органических загрязнителей. Например, исследование, проведенное в 2016 году, показало, что 50 нм желтый WO_3 производил водород со скоростью 120 мкмоль·г $^{-1}$ · ч $^{-1}$ в видимом свете ($\lambda >$ 420 нм) с квантовой эффективностью около 5%. При разложении родамина B скорость удаления достигала 95% в течение 90 минут.

Нано желтый оксид вольфрама (YTO, WO_3) электрохромный материал

В умных окнах пленки nano-WO_3 достигают перехода от прозрачного к темно-синему цвету за счет внедрения Li^+ с диапазоном оптической модуляции до 70% (пропускание падает с 80% до 10%), временем отклика около 5 секунд и стабильностью цикла 10^4 раз.

пигмент оксида вольфрама (YTO , WO_3)

Используется в качестве желтого пигмента в промышленности. Обладает высокой атмосферостойкостью (стойкость к старению под действием УФ-излучения >1000 ч) и термостойкостью (>1000°C). Широко используется в керамике, покрытиях и пластмассах. Значение цветности (L *a* б*) равно L*=85, a*=10, б*=50.

Датчик газа на основе нано-желтого оксида вольфрама (YTO, WO_3)

Нано-WO_3 в NO_2 может достигать 10 ppb, время отклика <10 секунд, а время восстановления около 20 секунд. Подходит для мониторинга окружающей среды и контроля промышленных выбросов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Синий оксид вольфрама (BTO)

Происхождение и структура синего оксида вольфрама (Blue Tungsten Oxide, BTO)

Химический состав синего оксида вольфрама обычно представляет собой $WO_{2.9}$ или WO_{3-x} ($0 < x < 0,1$), который представляет собой частично восстановленный WO_3 . Его **синий** цвет обусловлен наличием вакансий кислорода, что приводит к увеличению доли низковалентных ионов вольфрама (W^{5+}) , дефектным энергетическим уровням в электронной структуре, а спектр поглощения смещается в инфракрасную область (600-700 нм). Кристаллическая структура в основном моноклинная, но вакансии кислорода вызывают локальные искажения, и рентгеновская дифракция показывает, что постоянная решетки немного изменяется (например, ось c укорачивается примерно на 0,02 Å , c = 7,670 Å) . Анализ XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) показывает, что отношение W^{5+}/W^{6+} составляет около 0,05-0,1, а концентрация кислородных вакансий составляет около 10^{19} $см^{-3}$. При определенных условиях (например, при высокотемпературном восстановлении) может сосуществовать небольшое количество орторомбической фазы, а характерный пик (например, 680 $см^{-1}$) более заметен в спектре Рамана, что дополнительно влияет на глубину цвета.

Метод получения

синего оксида вольфрама (синий вольфрам, Blue Tungsten Oxide, BTO) Получение синего WO_3 в основном достигается реакцией восстановления:

Метод получения синего оксида вольфрама (синий вольфрам, Blue Tungsten Oxide, BTO) - метод высокотемпературного восстановления

желтый WO_3 при 800 °C в 5% атмосфере H_2 / Ar в течение 2-4 часов, и реакция $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$. Степень восстановления контролируется температурой и концентрацией H_2. 700 °C дает светло-голубой $WO_{2.95}$, 900 °C может дать темно - синий $WO_{2.9}$, а слишком высокая температура (например, >1000 ° C) дает WO_2. Доля H_2 в атмосфере должна точно контролироваться (5%-10%), чтобы избежать чрезмерного восстановления.

Метод получения синего оксида вольфрама (синий вольфрам, Blue Tungsten Oxide, BTO) - метод мокрого химического восстановления

Наноразмерный синий WO_3 может быть получен путем обработки раствора вольфрамата $NaBH_4$ или Zn/HCl при 60-80°C в течение 1-2 часов. Например, исследование, проведенное в 2018 году, подготовило 10 нм наночастицы $WO_{2.9}$ путем восстановления $NaBH_4$ (концентрация 0,1 M, pH = 2, 70°C, 2 ч) с выходом 85 %.

Метод получения синего оксида вольфрама (синий вольфрам, Blue Tungsten Oxide, BTO) - плазменная обработка

Поверхность WO_3 с плазмой Ar /H_2 (мощность 100-200 Вт) в течение 10-20 минут быстро генерирует тонкий слой синего WO_3 , который подходит для тонкопленочных применений. Слишком длительное время бомбардировки (>30 мин) может вызвать аморфизацию поверхности. Среди этих методов мокрый химический метод больше подходит для наномасштабной подготовки

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

и контроля распределения размеров частиц (10-50 нм); высокотемпературный метод используется для промышленного производства с годовым объемом в сотни тонн.

Физические и химические свойства оксида синего вольфрама (BTO)

Оптические свойства синего оксида вольфрама (BTO)

Ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,4-2,6 эВ, пик поглощения смещается к 650 нм, демонстрируя синий цвет, а отражательная способность уменьшается в инфракрасной области (<20%). В спектре УФ-Вид видно, что край поглощения смещается в красную область до 500-550 нм, а оптическая плотность достигает 1,2-1,5.

Плотность оксида синего вольфрама (BTO)

Это около 7,0-7,1 г/см³ , что немного ниже, чем у желтого WO_3, поскольку вакансии кислорода уменьшают массу единицы объема. Согласно расчету теории функционала плотности (DFT), плотность уменьшается примерно на 0,05 г/см³ для каждого 1% увеличения соотношения вакансий кислорода .

Проводимость оксида синего вольфрама (BTO)

Кислородные вакансии действуют как доноры электронов, увеличивая концентрацию носителей (10^{18}-10^{19} $см^{-3}$) , и проводимость увеличивается до 10^{-4} -10^{-3} См/см, что на 1-2 порядка выше, чем у желтого WO_3 . Проводимость может достигать 10^{-2} См/см при 300°C с использованием четырехзондового метода.

Термическая стабильность: Не такой стабильный, как желтый WO_3 . Может окисляться до желтого WO_3 при 400-500°C на воздухе. Реакция $WO_{2.9} + 0{,}05O_2 \rightarrow WO_3$. ТГА показывает увеличение массы примерно на 0,5%.

Синий оксид вольфрама Химические свойства BTO

Он легче окисляется и имеет более высокую поверхностную активность. Во влажной среде (относительная влажность >80%) он может адсорбировать воду, образуя $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, с адсорбционной емкостью около 0,1 г/г.

Наномасштабные свойства

синего оксида вольфрама (Blue Tungsten Oxide, BTO) Наноразмерный синий WO_3 (размер частиц 10-50 нм) демонстрирует значительные преимущества за счет увеличения дефектов:

Удельная площадь поверхности

До 30-40 м²/г дефектные места увеличивают адсорбционную емкость, например, адсорбция H_2 увеличивается в 2 раза (адсорбционная емкость Ленгмюра достигает 10 см³/г).

Фотокаталитическая активность

При фотокаталитическом производстве кислорода квантовая эффективность достигает 15%

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

(желтый WO_3 составляет 10%), поскольку вакансии кислорода способствуют переносу электронов. Плотность фототока достигает 0,8 мА/см² , что в 1,6 раза больше, чем у желтого WO_3 .

Электрические свойства

синего WO_3 в форме нанопроволоки (20 нм в диаметре и 200 нм в длину) может достигать 10^{-2} См/см, что подходит для электрохимических устройств. Удельное сопротивление экспоненциально уменьшается с ростом температуры (Ea ≈ 0,2 эВ).

Скорость отклика

В электрохромизме время изменения цвета 10 нм синего WO_3 сокращается до 2 секунд, что объясняется более быстрой диффузией ионов (коэффициент диффузии D = 10^{-8} см²/с против 10^{-9} см²/с для желтого WO_3) .

Применение синего оксида вольфрама (BTO)

Производство вольфрамового порошка

Синий WO_3 является ключевым промежуточным продуктом в получении металлического вольфрама. Он восстанавливается с помощью H_2 (900 °C, 10% H_2) для получения порошка W чистотой 99,95%. Он широко используется в цементированных карбидах и жаропрочных сплавах.

Электрохимические датчики

Высокая проводимость делает его пригодным для обнаружения H_2 и CO, с чувствительностью до 50 ppb и временем отклика <5 секунд, что делает его пригодным для мониторинга горючих газов.

Материалы для хранения энергии

В суперконденсаторах удельная емкость нано-синего WO_3 может достигать 300 Ф/г, циклическая стабильность — 5000 раз, а плотность энергии — около 50 Вт·ч /кг.

Фототермическое преобразование

Его свойства поглощения инфракрасного излучения делают его перспективным для использования солнечного тепла, например, эффективность фототермических пленок может достигать 80%, а температура поверхности под воздействием солнечного света повышается до 70°C.

Фиолетовый оксид вольфрама (VTO)

Происхождение и структура фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Химический состав фиолетового оксида вольфрама (VTO) обычно $WO_{2.72}$ или WO_{3-x} (x ≈ 0,28). Это триоксид вольфрама (WO_3) , который более глубоко восстановлен, чем синий оксид вольфрама ($WO_{2.9}$). Его пурпурный (или фиолетовый) цвет возникает из-за более высокой концентрации кислородных вакансий, что приводит к значительному увеличению доли

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

низковалентных ионов вольфрама (W^{5+} и небольшого количества W^{4+}) . Уровни энергии дефектов, вносимые кислородными вакансиями, изменяют электронную структуру, в результате чего спектр поглощения смещается в сторону инфракрасной области (700-800 нм), становясь темно-фиолетовым или почти черным. Кристаллическая структура в основном моноклинная (пространственная группа $P2_1/n$), но высокая концентрация кислородных вакансий (около 10^{20} $см^{-3}$) вызывает искажение решетки. Анализ XRD показывает, что постоянная решетки значительно изменяется (например, ось c укорачивается примерно на 0,05 Å , c ≈ 7,642 Å) . Результаты XPS (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) показывают, что отношение W^{5+}/W^{6+} составляет 0,2-0,3, а отношение W^{4+}/W^{6+} составляет около 0,05-0,1, что отражает сильные восстановительные свойства. В условиях сильного восстановления или высокой температуры может смешиваться небольшое количество кубической фазы (характеристики $WO_{2.72}$), а интенсивность характерных пиков в спектре Рамана (таких как 720 $см^{-1}$ и 950 $см^{-1}$) усиливается, что связано с изменением глубины фиолетового цвета.

Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Приготовление фиолетового VTO в основном достигается путем контроля реакции восстановления. Ниже приведены три распространенных метода:

Метод получения фиолетового оксида вольфрама (VTO) - Метод высокотемпературного восстановления

Желтый WO_3 прокаливают при 900-1000°C в атмосфере 10%-15% H_2/ Ar в течение 1-3 часов, при этом реакция следующая: $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (x ≈ 0,28). Степень восстановления определяется температурой и концентрацией H_2: 900 °C дает светло-фиолетовый $WO_{2.75}$, а 1000 °C дает темно-фиолетовый $WO_{2.72}$. Если температура превышает 1050 ° C , он может быть перевосстановлен до WO_2 или металлического вольфрама. Соотношение H_2 необходимо точно контролировать (10% -15%), чтобы избежать образования примесей. Этот метод подходит для промышленного производства с годовым объемом производства в сотни тонн.

Метод получения фиолетового оксида вольфрама (VTO) - Метод мокрого химического восстановления

с сильным восстановителем (таким как дитионит натрия $Na_2S_2O_4$ или Zn/HCl) и реагируют при 50-70 °C в течение 2-4 часов для получения наномасштабного фиолетового VTO. Например, исследование подготовило наночастицы $WO_{2.72}$ с размером частиц 15-30 нм путем восстановления $Na_2S_2O_4$ (концентрация 0,2 M, pH = 1,5, 60 °C, 3 ч) с выходом около 80%. Этот метод имеет низкую рабочую температуру и контролируемый размер частиц, но требуется промывка для удаления побочных продуктов.

Метод получения фиолетового оксида вольфрама (VTO) - плазменная обработка

Ar /H_2 (мощность 200-300 Вт) используется для бомбардировки поверхности порошка или пленки WO_3 в течение 15-25 минут для быстрого получения тонкого слоя фиолетового VTO. Время и мощность бомбардировки должны быть оптимизированы. Слишком долгое (>30 мин) или слишком сильное (>400 Вт) воздействие может привести к аморфизации или чрезмерному восстановлению до WO_2 . Этот метод подходит для приготовления тонких пленок и используется

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

в электрохромных или сенсорных устройствах.

Сравнение методов

Методы влажной химии подходят для наномасштабной подготовки с узким распределением размеров частиц (15–50 нм); методы высокотемпературного восстановления подходят для промышленного масштаба с высоким выходом и низкой стоимостью; плазменная обработка предназначена для модификации поверхности и быстрой реакции.

Физические и химические свойства фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Оптические свойства фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Ширина запрещенной зоны фиолетового VTO уменьшена до 2,2-2,5 эВ (желтый WO_3 составляет 2,6-2,8 эВ, синий WO_3 составляет 2,4-2,6 эВ), пик поглощения смещен к 700-750 нм, показывая глубокий фиолетовый цвет, а отражательная способность чрезвычайно низкая в инфракрасной области (<15%). Спектр УФ-Вид показывает, что край поглощения смещен в красную сторону до 550-600 нм, а оптическая плотность составляет 1,5-1,8, что указывает на его сильную способность поглощать инфракрасное излучение. Это оптическое свойство приписывается промежуточному уровню энергии, введенному высокой концентрацией кислородных вакансий.

Плотность фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Плотность составляет около 6,9-7,0 г/см³ , что ниже, чем у желтого WO_3 (7,16 г/см³) и синего WO_3 (7,0-7,1 г/см³) , поскольку соотношение вакансий кислорода выше (около 9%-10%), а масса единицы объема уменьшена. Расчеты теории функционала плотности (DFT) показывают, что плотность уменьшается примерно на 0,06 г/см³ для каждого 1% увеличения вакансий кислорода.

Электропроводность фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Высокая концентрация кислородных вакансий действует как доноры электронов, увеличивая концентрацию носителей до 10^{19} -10^{20} $см^{-3}$, а проводимость до 10^{-3} -10^{-2} См/см, что на 2-3 порядка выше, чем у желтого WO_3 (10^{-5} См/см) и на 1 порядок выше, чем у синего WO_3 (10^{-4} -10^{-3} См/см). Проводимость может достигать 0,1 См/см при 400°C с использованием четырехзондового метода, показывая превосходные полупроводниковые свойства.

Термическая стабильность фиолетового оксида вольфрама (VTO)

$_3$ при 300-400°C на воздухе. Реакция $WO_{2.72} + 0{,}14O_2 \rightarrow WO_3$. Анализ ТГА показывает, что масса увеличивается примерно на 1,2%-1,5%. Он относительно стабилен ниже 200°C, но полностью потеряет свой фиолетовый цвет, если подвергается воздействию высокой температуры (>500°C) в течение длительного времени.

Химические свойства фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Сильное восстановительное состояние фиолетового VTO делает его более химически активным, чем желтый и синий WO_3, и он легко окисляется. В среде с высокой влажностью (относительная влажность >80%) вода адсорбируется на поверхности, образуя $WO_3 \cdot H_2O$ или $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, с

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

величиной адсорбции около 0,15 г/г. Он может медленно растворяться в кислых условиях (например, pH <2) и выделять ионы W^{6+}.

Наномасштабные свойства фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Наноразмерный фиолетовый VTO (размер частиц 15-50 нм) демонстрирует значительные преимущества благодаря более высокой концентрации дефектов:

Удельная поверхность

может достигать 40-60 м²/г, что выше, чем у желтого WO_3 (10-20 м²/г) и синего WO_3 (30-40 м²/г). Дефектные места усиливают адсорбционную способность, и адсорбционная способность Ленгмюра H_2 достигает 15 см³/г, что в 3 раза больше, чем у желтого WO_3 .

Фотокаталитическая активность

При фотокаталитическом разложении воды с получением кислорода квантовая эффективность достигает 18% (10 % для желтого WO_3 и 15% для синего WO_3) , поскольку вакансии кислорода способствуют разделению фотогенерированных электронов и дырок. Плотность фототока достигает 1,0 мА/см² , что выше 0,8 мА/см² для синего WO_3.

Электрические свойства: Проводимость фиолетового VTO в форме нанопроволок (15-25 нм в диаметре и 150-300 нм в длину) может достигать 0,1 См/см, что подходит для высокочувствительных датчиков. Удельное сопротивление экспоненциально уменьшается с ростом температуры, а энергия активации Ea ≈ 0,18 эВ.

Скорость отклика

. В электрохромных приложениях время изменения цвета 20 нм фиолетового VTO сокращается до 1,5 секунд (желтый WO_3 составляет 5 секунд, синий WO_3 составляет 2 секунды), а коэффициент диффузии ионов увеличивается до 10^{-7} см²/с, поскольку дефектный канал ускоряет передачу Li^+ или H^+ .

Применение фиолетового оксида вольфрама (VTO)

Производство вольфрамового порошка

Фиолетовый VTO является ключевым промежуточным продуктом для получения порошка металлического вольфрама высокой чистоты. В результате восстановления H_2 (950°C, 15% H_2/ Ar , 2 ч) образуется порошок вольфрама с размером частиц 50-100 нм и чистотой 99,98%, который широко используется в цементированном карбиде, вольфрамовой проволоке и жаропрочных сплавах. По сравнению с желтым WO_3 скорость его восстановления выше, а эффективность увеличивается примерно на 20%.

Электрохимические датчики

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

Высокая проводимость и дефектная активность фиолетового VTO позволяют ему хорошо работать в газовых датчиках. Например, чувствительность обнаружения H_2S составляет до 30 ppb, время отклика <3 секунд, а селективность лучше, чем у синего WO_3, который подходит для контроля промышленной безопасности.

Материалы для хранения энергии

В суперконденсаторах удельная емкость нанофиолетового VTO может достигать 350-400 Ф/г (синего WO_3 — 300 Ф/г), циклическая стабильность может достигать 6000 раз, а плотность энергии составляет около 60 Вт·ч /кг. Его высокая концентрация носителей и быстрая диффузия ионов являются его ключевыми преимуществами.

Фототермическое преобразование

Сильное инфракрасное поглощение фиолетового VTO (700-1000 нм, отражательная способность <10%) делает его перспективным кандидатом для фототермического преобразования. Например, фототермическая пленка, покрытая фиолетовыми наночастицами VTO, имеет эффективность 85% под воздействием солнечного света, а температура поверхности может повышаться до 80°C, что делает ее пригодной для солнечных коллекторов.

Оранжевый оксид вольфрама (Orange Tungsten Oxide, OTO)

Происхождение и структура оранжевого оксида вольфрама (OTO)

Оранжевый оксид вольфрама (OTO) обычно имеет химический состав $WO_{2.90}$ или WO_{3-x} ($x \approx 0,1$). Это слегка восстановленный триоксид вольфрама (WO_3), между желтым WO_3 (WO_3) и синим WO_3 ($WO_{2.9}$). Его оранжевый цвет обусловлен умеренными вакансиями кислорода, которые немного увеличивают долю низковалентных ионов вольфрама (W^{5+}), вносят небольшое количество дефектных энергетических уровней в электронную структуру и вызывают смещение спектра поглощения в область видимого света (550-600 нм). Кристаллическая структура в основном моноклинная (пространственная группа $P2_1/n$), концентрация кислородных вакансий низкая (около 10^{18}-10^{19} $см^{-3}$), искажение решетки незначительное, и XRD показывает, что постоянная решетки немного изменяется (например, ось c укорачивается примерно на 0,01 Å, $c \approx 7,685$ Å). Анализ XPS показывает, что отношение W^{5+}/W^{6+} составляет около 0,02-0,05, что намного ниже, чем у синих и фиолетовых оксидов вольфрама, а W^{4+} практически отсутствует. В мягких восстановительных условиях (например, 600–700 °C) может примешиваться небольшое количество орторомбической фазы, а интенсивность характерных пиков в спектре Рамана (например, 710 $см^{-1}$) немного увеличивается, что связано с изменением светлого и темного цвета оранжевого цвета.

Метод приготовления оранжевого оксида вольфрама (Orange Tungsten Oxide, OTO)

Приготовление оранжевого OTO достигается путем мягкой восстановительной реакции. Ниже приведены три распространенных метода:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Метод получения оранжевого оксида вольфрама (Orange Tungsten Oxide, OTO) - Метод высокотемпературного восстановления

Желтый WO_3 прокаливают при 600-700°C в атмосфере 2%-5% H_2/ Ar в течение 2-3 часов, и реакция выглядит следующим образом: $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ ($x \approx 0,1$). Степень восстановления контролируется температурой и концентрацией H_2: 600 °C дает светло-оранжевый $WO_{2.92}$, а 700 °C дает оранжевый $WO_{2.90}$. Если температура превышает 800 °C, его можно дополнительно восстановить до синего $WO_{2.9}$. Соотношение H_2 необходимо поддерживать на низком уровне концентрации (2%-5%), чтобы избежать чрезмерного восстановления. Этот метод подходит для промышленного производства, и годовой объем производства может достигать десятков тонн.

Метод получения оранжевого оксида вольфрама (Orange Tungsten Oxide, OTO) - Метод влажного химического восстановления

со слабым восстановителем (таким как боргидрид натрия $NaBH_4$ или аскорбиновая кислота) и реакцией при 40-60°C в течение 1-3 часов генерируется наноразмерный оранжевый OTO. Например, одно исследование подготовило наночастицы $WO_{2.90}$ с размером частиц 20-40 нм путем мягкого восстановления с $NaBH_4$ (концентрация 0,05 M, pH = 3, 50°C, 2 ч) с выходом около 90%. Этот метод прост в эксплуатации и подходит для мелкомасштабного точного приготовления.

Метод получения оранжевого оксида вольфрама (OBO) - плазменная обработка

Маломощная плазма Ar / H_2 (мощность 50-100 Вт) используется для бомбардировки поверхности WO_3 в течение 5-15 минут для быстрого получения тонкого слоя оранжевого OTO. Время бомбардировки необходимо строго контролировать. Если оно слишком долгое (>20 мин), может образоваться синий WO_3 . Этот метод подходит для подготовки тонких пленок для оптических или электрических применений.

Сравнение методов:

метод влажной химии подходит для наномасштабной подготовки с равномерным распределением размеров частиц (20-50 нм); метод высокотемпературного восстановления подходит для промышленного масштаба с низкой стоимостью и высоким выходом; плазменная обработка предназначена для модификации поверхности и имеет высокую скорость реакции.

Физические и химические свойства оранжевого оксида вольфрама (OTO)

Оптические свойства оранжевого оксида вольфрама (OTO)

Ширина запрещенной зоны оранжевого OTO составляет 2,5–2,7 эВ (между 2,6–2,8 эВ желтого WO_3 и 2,4–2,6 эВ синего WO_3) , пик поглощения находится в области 550–600 нм, демонстрируя яркий оранжевый цвет, а отражательная способность высока в инфракрасной области (около 30–40%). В спектре УФ-Вид край поглощения смещается в область 480–520 нм, а оптическая плотность составляет 1,0–1,3, что указывает на его умеренную поглощательную способность в области видимого света.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Плотность оранжевого оксида вольфрама (OTO)

Плотность составляет около 7,1-7,15 г/см³ , что немного ниже, чем у желтого WO_3 (7,16 г/см³) и выше, чем у синего WO_3 (7,0-7,1 г/см³) из-за низкой доли кислородных вакансий (около 3%-5%). Расчеты теории функционала плотности (DFT) показывают, что плотность уменьшается примерно на 0,03 г/см³ при каждом увеличении кислородных вакансий на 1% .

Электропроводность оранжевого оксида вольфрама (OOB)

Вакансии кислорода действуют как доноры электронов, увеличивая концентрацию носителей до 10^{17} -10^{18} $см^{-3}$ и проводимость до 10^{-5} -10^{-4} См/см, что немного выше, чем у желтого WO_3 (10^{-5} См/см), но ниже, чем у синего WO_3 (10^{-4} -10^{-3} См/см). Проводимость может достигать 10^{-3} См/см при 300°C с использованием четырехзондового метода, показывая мягкие полупроводниковые свойства.

Оранжевый оксид вольфрама (OTO)

синего и фиолетового WO_3 . Он начинает окисляться до желтого WO_3 при 500-600°C на воздухе. Реакция $WO_{2.90} + 0{,}05O_2 \rightarrow WO_3$. Анализ ТГА показывает, что масса увеличивается примерно на 0,3%-0,5%. Он имеет хорошую стабильность ниже 400°C и подходит для среднетемпературных применений.

Химические свойства оранжевого оксида вольфрама (OTO)

Оранжевый OTO имеет умеренную химическую активность, который легче окисляется, чем желтый WO_3 , но ниже, чем синий и фиолетовый WO_3 . Во влажной среде (относительная влажность>80%) поверхность адсорбирует воду, образуя $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, с величиной адсорбции около 0,05-0,08 г/г. Он имеет низкую растворимость в кислых условиях (pH <3) и сильную химическую стабильность.

Наномасштабные свойства оранжевого оксида вольфрама (OTO)

Наноразмерный оранжевый OTO (размер частиц 20-50 нм) имеет умеренные дефекты и демонстрирует следующие характеристики:

Удельная площадь поверхности

может достигать 20-30 м²/г, что выше, чем у желтого WO_3 (10-20 м²/г) и ниже, чем у синего WO_3 (30-40 м²/г). Ленгмюровская адсорбционная емкость H_2 составляет около 5-8 см³/ г, что немного выше, чем у желтого WO_3 .

Фотокаталитическая активность

При фотокаталитическом производстве кислорода квантовая эффективность достигает 12% (желтый WO_3 составляет 10%, синий WO_3 составляет 15%), а плотность фототока составляет 0,6 мА/см² , что находится между желтым и синим WO_3 .

Электрические свойства Оранжевый OTO в форме нанопроволок (диаметром 20-30 нм,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

длиной 100-200 нм) имеет проводимость до 10^{-3} См/см, что подходит для маломощных датчиков. Удельное сопротивление уменьшается с ростом температуры, а энергия активации Ea ≈ 0,25 эВ.

Скорость отклика

. В электрохромных приложениях время изменения цвета 30 нм оранжевого OTO составляет 3 секунды (5 секунд для желтого WO_3 и 2 секунды для синего WO_3) , а коэффициент диффузии ионов составляет 10^{-9} см²/с, что немного выше, чем у желтого WO_3 .

Применение оранжевого оксида вольфрама (OTO)

Производство вольфрамового порошка

Оранжевый OTO может использоваться в качестве промежуточного продукта для получения порошка металлического вольфрама. В результате восстановления H_2 (850°C, 5% H_2/ Ar , 3 ч) образуется порошок вольфрама с размером частиц 100-200 нм и чистотой 99,9%, который подходит для цементированного карбида и электронных материалов. Его мягкие восстановительные характеристики облегчают управление процессом.

Электрохимические датчики

Умеренная проводимость оранжевого OTO подходит для обнаружения газов низкой концентрации (например, NH_3) с чувствительностью 100 ppb и временем отклика около 5-8 секунд, что делает его пригодным для мониторинга окружающей среды.

Материалы для хранения энергии

В суперконденсаторах удельная емкость нанооранжевого OTO составляет около 250-300 Ф/г (ниже, чем 300 Ф/г синего WO_3) , циклическая стабильность достигает 4000 раз, а плотность энергии составляет около 40 Вт·ч /кг, что подходит для недорогих устройств хранения энергии.

Оптические Материалы

Свойства поглощения видимого света оранжевым OTO (550–600 нм) делают его полезным в оптических фильтрах или декоративных покрытиях, а его умеренная отражательная способность (30–40%) имеет потенциал в области освещения и отображения информации.

Происхождение и структура черного оксида вольфрама

Черный оксид вольфрама обычно представляет собой высокодефектный WO_3 или его гидрат (такой как $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, $WO_3 \cdot H_2O$). Его темный цвет обусловлен сильным поглощением во всем спектре (400-1000 нм). Причины включают большое количество кислородных вакансий (концентрация 10^{20} $см^{-3}$) , наличие ионов W^{5+} /W^{4+} (соотношение W^{4+} может достигать 5%-10%) и искажение решетки. В форме гидрата молекулы воды внедряются в зазоры между октаэдрами WO_6, образуя слоистую структуру с межслоевым расстоянием приблизительно 3,84 Å , что дополнительно изменяет электронные энергетические уровни. Анализ XRD показывает, что черный WO_3 в основном находится в орторомбической фазе (a=5,27 Å, b=5,36 Å, c=3,84 Å)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

или аморфен, а характерные пики (такие как 23,5° и 33,8°) имеют низкую интенсивность. XPS показывает, что энергия связи W^{4+} (34,5 эВ) ниже, чем у W^{6+} (35,8 эВ), а дефектное состояние является значительным. Спектры Рамана показывают широкие пики (600-900 $см^{-1}$), отражающие беспорядок решетки.

Методы приготовления

Существуют различные методы приготовления черного WO_3, в которых особое внимание уделяется низкой температуре или сильным восстановительным условиям:

Низкотемпературный гидротермальный метод

Вольфрамат натрия реагировал с HCl в автоклаве при 180°C в течение 24 ч, и был добавлен восстановитель (такой как мочевина, концентрация 0,5 M) для получения нанолистов $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$. Например, исследование 2015 года использовало этот метод для синтеза черных нанолистов WO_3 толщиной 5 нм с выходом 90%. Условия реакции (например, pH = 1, соотношение мочевина/W = 2:1) значительно влияют на плотность дефектов.

Метод сильного восстановления: Обработайте желтый WO_3 Zn/HCl (концентрация Zn 1 M, HCl 6 M) или HI (концентрация 57%) и проведите реакцию при 60°C в течение 2-4 часов для получения аморфного черного WO_3 . Время восстановления контролируется в пределах 3 часов, чтобы избежать образования WO_2 .

Плазменная бомбардировка

Поверхность WO_3 обрабатывалась высокоэнергетической плазмой H_2 (мощность 300 Вт, давление 0,1 мбар) в течение 15 минут для быстрого введения кислородных вакансий и образования черной пленки. СЭМ показала, что пористость поверхности увеличилась до 20%.

Термическая обработка гидратов: Частичная дегидратация $WO_3 \cdot H_2O$ при 300°C в инертной атмосфере (N_2) в течение 1 часа может сохранить черные характеристики, а степень дегидратации контролируется на уровне 50%-70%.

Среди этих методов гидротермальный метод подходит для наномасштабного приготовления с высоким выходом и контролируемой морфологией; плазменный метод подходит для тонких пленок с годовой производительностью до 10 $м^2$.

Физико-химические свойства

Оптические свойства

Ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,0-2,4 эВ, а поглощение охватывает видимую и ближнюю инфракрасную область (400-1000 нм), демонстрируя глубокий черный цвет с отражательной способностью <5%. УФ-видимый спектр показывает, что край поглощения находится выше 600 нм, а оптическая плотность достигает 2,0-2,5.

Плотность

Гидратная форма имеет меньшую плотность (6,5–6,8 $г/см^3$) из-за внедрения молекул воды; плотность аморфного WO_3 близка к 7,0 $г/см^3$. Расчеты DFT показывают, что молекулы воды занимают около 10% объема.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Термическая стабильность

Нестабилен. При нагревании до 400°C дегидратируется и превращается в желтый WO_3 . Реакция $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O \rightarrow WO_3 + 0{,}33H_2O \uparrow$. ТГА показывает потерю массы около 5%.

Химические свойства

Поверхностная активность чрезвычайно высока, легко адсорбирует воду (величина адсорбции 0,2 г/г) и кислород (скорость окисления поверхности 0,01 г/мин). Частично растворяется в кислой среде (pH < 2) с образованием $WO_2(OH)_2$.

Электрические свойства

Дефектные состояния увеличивают концентрацию носителей (10^{19} -10^{20} $см^{-3}$) , и проводимость может достигать 10^{-3} -10^{-2} См/см. Тесты на эффект Холла показывают, что подвижность электронов составляет около 5 $см^2/В \cdot с$.

Свойства наночастиц

Наночастицы черного WO_3 (размер частиц 5–20 нм) обладают превосходными свойствами благодаря высокой плотности дефектов:

Удельная площадь поверхности

Она может достигать 50-60 м²/г, с пористостью 20%-30%, что повышает адсорбционные и каталитические возможности. Тест BET показывает, что распределение размеров пор сосредоточено в пределах 5-10 нм.

Фотокаталитическая активность

Константа скорости деградации родамина B под видимым светом составляет 0,08 $мин^{-1}$, что в 1,6 раза больше, чем у желтого WO_3 . Полное поглощение спектра повышает коэффициент использования солнечной энергии (эффективность достигает 90%). Плотность фототока достигает 1,2 $мА/см^2$.

Электрохимические характеристики

$_3$ в форме нанолиста (толщиной 5 нм, шириной 50–100 нм) может достигать удельной емкости 400–500 Ф/г, плотности мощности 10 кВт/кг и срока службы 10^4 циклов в суперконденсаторах.

Тепловой отклик

Поглощение инфракрасного излучения позволяет ему демонстрировать быструю реакцию (<1 секунды) при термохромизме с диапазоном модуляции температуры до 20°C.

Приложение

Фотокатализ

При очистке воздуха и воды полный спектр поглощения черного WO_3 делает его намного более

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

эффективным, чем желтый WO_3 . Например, скорость разложения формальдегида составляет 0,1 мин $^{-1}$, а скорость удаления — 98% (1 ч).

Термохромные материалы

Путем легирования V или Mo можно регулировать температуру изменения цвета (30–100 °C) и использовать ее для создания терморегулирующих покрытий, при этом коэффициент отражения инфракрасного излучения увеличивается с 10% до 60%.

Антимикробное покрытие

Фотокатализ производит активный кислород (например, ·OH), который способен убить 99,9% Escherichia coli (30 мин), что делает его пригодным для обработки поверхности медицинских изделий.

Фототермические приложения

При фототермической терапии черные наночастицы WO_3 имеют коэффициент поглощения инфракрасного излучения 85%, а локальная температура повышается до 50°C, что используется в исследованиях гипертермии рака.

Сравнение и значение цветовых вариантов

Оптические различия

Желтый WO_3 (2,6-2,8 эВ) ограничен серединой видимого света, синий WO_3 (2,4-2,6 эВ) простирается до красного света, а черный WO_3 (2,0-2,4 эВ) охватывает весь спектр. Поглощающая способность последовательно увеличивается, а отражательная способность последовательно уменьшается (желтый 30%, синий 20%, черный <5%).

Структура и дефекты

Желтый WO_3 имеет полную структуру и наименьшее количество дефектов (10^{17} см $^{-3}$) ; синий WO_3 содержит умеренное количество кислородных вакансий (10^{19} см $^{-3}$) ; черный WO_3 имеет наибольшее количество дефектов (10^{20} см $^{-3}$) , а гидраты увеличивают сложность.

Нано эффект

Эффект дефекта усиливается в наномасштабе. Черный WO_3 имеет самую высокую удельную поверхность (50-60 м²/г) и активность, желтый WO_3 имеет лучшую стабильность (температура термического разложения 1100°C), а синий WO_3 находится между ними (проводимость 10^{-3}См/см) .

Ориентирован на применение

Желтый WO_3 подходит для традиционной промышленности и электрохромизма , синий WO_3, как правило, используется в электрохимических и промежуточных продуктах, а черный WO_3 доминирует в фотокатализе и новых областях.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Наномасштабные варианты цвета значительно расширяют функциональность WO_3 за счет регулирования дефектов и морфологии, обеспечивая гибкие возможности для применения в различных областях.

1.1.3 Уникальные свойства в наномасштабе

уменьшении размера частиц оксида вольфрама (WO_3) до наномасштаба (<100 нм) его физические и химические свойства существенно изменяются, демонстрируя уникальные преимущества:

Высокая удельная площадь поверхности

nano-WO_3 увеличивается с 5-10 м²/г на уровне микрона до 20-50 м²/г, увеличивая количество активных участков. Например, поверхностная адсорбционная способность nano-WO_3 в фотокаталитических реакциях может быть увеличена в 3-5 раз, а тест BET показывает, что пористость увеличивается с <5% до 10%-20%.

Квантовые эффекты

Уменьшение размера частиц приводит к небольшому увеличению ширины запрещенной зоны (например, с 2,6 эВ до 2,8 эВ), а эффект квантового ограничения повышает эффективность поглощения света и разделения зарядов. Например, плотность фототока 20 нм WO_3 достигает 0,5 мА/см² , что вдвое выше, чем у микрометрового уровня.

Поверхностный эффект

Доля поверхностных атомов увеличивается с <5% в микрометровом масштабе до 20%-30% в нанометровом масштабе, что значительно улучшает адсорбционную способность и скорость диффузии ионов. Например, в электрохромных устройствах коэффициент диффузии Li^+ увеличивается с 10^{-11} см² / с до 10^{-9} см² / с, а время отклика сокращается до 2-5 секунд.

Морфологическое разнообразие

Нанотехнология дает WO_3 разнообразные морфологии, такие как наночастицы (высокая активность, удельная площадь поверхности 30 м²/г), нанопроволоки (высокая проводимость, соотношение сторон 10:1), нанолисты (высокая удельная емкость, толщина 5-10 нм) и пористые структуры (высокая адсорбция, размер пор 5-20 нм), каждая из которых оптимизирует производительность для определенных приложений. Например, нанопроволока WO_3 имеет чувствительность 10 ppb при обнаружении NO_2, а пористый WO_3 увеличивает эффективность производства водорода на 50% в фотокатализе.

Благодаря этим свойствам нано-WO_3 демонстрирует потенциал, значительно превосходящий потенциал традиционных материалов в области фотокатализа, электрохромизма , датчиков и хранения энергии, что делает его популярной точкой исследования функциональных материалов.

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

1.2 История и развитие нанооксида вольфрама

1.2.1 Ранние исследования и открытия

Изучение оксида вольфрама началось с химического исследования вольфрама в 19 веке. В 1816 году шведский химик Йенс Якоб Берцелиус впервые выделил вольфрам, а затем вольфрамовая кислота (H_2WO_4) и оксид вольфрама (WO_3) стали горячими точками исследований. В конце 19 века химики приготовили желтый WO_3 путем подкисления вольфраматов (таких как Na_2WO_4 + HCl), открыли его амфотерные свойства (генерация WCl_6 с кислотой и Na_2WO_4 со щелочью) и высокой температурной стабильностью (температура плавления 1473° C) и использовали его для очистки вольфрама и производства пигментов. Например, в 1890-х годах WO_3 использовался в качестве желтого красителя для керамических глазурей с годовым объемом производства около 100 тонн.

20-го века применение технологии рентгеновской дифракции выявило кристаллическую структуру WO_3. В 1930-х годах исследователи подтвердили ее моноклинную фазовую структуру (a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å) и заметили, что ее цвет меняется в зависимости от условий, например, слегка зеленый цвет при высокой температуре, что может быть связано с образованием $WO_{2.95}$ следовыми кислородными вакансиями. В 1960-х годах впервые были описаны электрохромные свойства WO_3. В 1969 году американский ученый Деб обнаружил, изучая тонкую пленку WO_3, что она может изменять цвет от прозрачного до темно-синего под действием электрического поля. Это явление было приписано вольфрамовой бронзе (H_xWO_3 или Li_xWO_3), образованной путем внедрения H^+ или Li^+. Это открытие способствовало исследованиям применения WO_3 в оптических устройствах, таких как антибликовые очки и ранние экраны дисплеев.

1.2.2 Прогресс, движущей силой которого являются нанотехнологии

Рост нанотехнологий знаменует собой новую эру исследований WO_3. В конце 1990-х годов зрелость методов гидротермального и парового осаждения сделала возможным синтез нано-WO_3. В 2004 году американская исследовательская группа синтезировала 20 нм наночастицы WO_3 гидротермальным методом (180°C, 24 ч, pH=1,5), и их фотокаталитическая активность была в 3 раза выше, чем у частиц микронного уровня, со скоростью производства водорода 100 мкмоль·$г^{-1}$ · $ч^{-1}$. Впоследствии технология управления морфологией быстро развивалась: в 2006 году были синтезированы нанопроволоки WO_3 (диаметр 10–50 нм, длина 200–500 нм), а в 2010 году был разработан пористый нано-WO_3 (размер пор 5–20 нм, удельная площадь поверхности 40 $м^2$/г). Например, в исследовании 2008 года были получены нанолисты WO_3 (толщиной 10 нм) сольвотермальным методом (смешанный растворитель этанол/вода, 200 °C) с удельной емкостью 200 Ф/г.

Методы легирования и компаундирования дополнительно оптимизируют производительность. В

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

2009 году N-легированный WO_3 сузил запрещенную зону до 2,2 эВ, улучшил использование видимого света и увеличил фотокаталитическую эффективность на 40%; в 2012 году разработка структуры ядро-оболочка WO_3/ TiO_2 (диаметр ядра 20 нм, толщина оболочки 5 нм) увеличила фотокаталитическую эффективность на 50%, а скорость производства кислорода достигла 150 мкмоль · $г^{-1}$ · $ч^{-1}$. В последние годы применение нано-WO_3 в области хранения энергии значительно возросло. Например, в 2018 году емкость композитных материалов WO_3/графен в литий-ионных аккумуляторах достигла 600 мАч /г, а скорость сохранения емкости составила 85% после 500 циклов. Эти достижения стали возможными благодаря точному регулированию нанотехнологий, которые превратили WO_3 из традиционного материала в высокопроизводительный функциональный материал. Глобальный годовой объем производства увеличился с 500 тонн в 2000 году до 2000 тонн в 2020 году.

1.3 Статус нанооксида вольфрама в материаловедении

1.3.1 Сравнение с другими наноматериалами

Среди многих наноматериалов нано-WO_3 выделяется своей многофункциональностью. По сравнению с нано- TiO_2 (ширина запрещенной зоны 3,2 эВ), меньшая ширина запрещенной зоны WO_3 (2,6-2,8 эВ) делает его более выгодным в катализе видимого света, например, на 30% более высокая эффективность производства водорода, но его фотокоррозионная устойчивость немного ниже (TiO_2 стабилен в кислой среде до pH=0, WO_3 до pH=2); по сравнению с нано- ZnO (ширина запрещенной зоны 3,37 эВ), WO_3 имеет более высокую химическую стабильность (более сильную щелочестойкость, чем ZnO), но фотокаталитическая активность ZnO сильнее в ультрафиолетовой области; По сравнению с нано -SnO_2 (ширина запрещенной зоны 3,6 эВ), WO_3 обладает выдающимися электрохромными свойствами (диапазон модуляции 70% против 20% у SnO_2), но в области определения газов оба имеют свои преимущества (SnO_2 более чувствителен к CO, WO_3 лучше подходит для NO_2).

nano-WO_3 заключается в его многофункциональной интеграции: он является как фотокатализатором (производство водорода, разложение загрязняющих веществ), так и электрохромным материалом (умные окна). Он также может использоваться для хранения энергии (аккумуляторы) и зондирования (обнаружение NO_2) . Эта универсальность дает ему преимущество в разработке композитных материалов. Например, WO_3 / gC_3N_4 сочетает в себе фотокаталитические и электрохимические свойства с эффективностью производства водорода 200 мкмоль·$г^{-1}$ · $ч^{-1}$, что лучше, чем 50 мкмоль · $г^{-1}$ · $ч^{-1}$ одного gC_3N_4.

1.3.2 Горячие точки промышленных и академических исследований

В академической сфере нано-WO_3 является горячей темой в исследованиях фотокатализа, датчиков и хранения энергии. Например, в последние годы значительно возросло исследование квантовых точек (<10 нм) и двумерных структур (таких как монослой WO_3 , толщиной 1-2 нм) с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

целью повышения эффективности фотоэлектрического преобразования (плотность фототока квантовой точки WO_3 достигает 2 мА/см²) . Исследования легирования (например, N, S) и композита (например, WO_3 / $BiVO_4$) также привлекла большое внимание. Например, в 2020 году фотокаталитическая эффективность гетероперехода WO_3 / $BiVO_4$ увеличилась на 60%. Промышленность фокусируется на его коммерческих приложениях:

Фотокатализ

Самоочищающиеся стекла и очистители воздуха вышли на рынок с годовым объемом производства более 1 млрд. долл. США. Например, пропускание стекла с покрытием WO_3 можно отрегулировать до 90 %.

Электрохромный

Умные окна пользуются большим спросом для экономии энергии в зданиях, и ожидается, что объем рынка достигнет 5 миллиардов долларов США к 2025 году. Срок службы пленки WO_3 составляет до 10^5 циклов.

Датчик газа

Датчики WO_3, используемые для контроля промышленных выбросов и проверки качества воздуха в помещениях, имеют годовой объем продаж около 1 миллиона единиц.

энергии : Пилотные разработки ведутся в области литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, например, электроды WO_3 имеют плотность энергии 100 Вт·ч /кг.

Кроме того, антибактериальные покрытия (бактерицидность 99%) и термохромные материалы (температура изменения цвета 30-100°C) стали новыми горячими точками, показывающими потенциал нано-WO_3 в междисциплинарных областях. Эти тенденции исследований и применения совместно способствовали его основной позиции в материаловедении.

Ссылки

Берцелиус, Дж. Дж. (1816 г.). *Untersuchungen* Впервые *было сообщено о выделении* вольфрама . *закладывая* химическую *основу для* исследования *WO_3* .

Чен, Д., Йе, Дж. и Чжан, Ф. (2016). Улучшенное фотокаталитическое производство водорода над наночастицами WO_3 под видимым светом. *Журнал физической химии C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Изучался желтый WO_3 размером 50 нм в фотокаталитическом производстве водорода со скоростью производства водорода 120 мкмоль·$г^{-1}$ · $ч^{-1}$.

Cong, S., Tian, Y., & Li, Q. (2017). Гидротермальный синтез наночастиц WO_3 с контролируемой морфологией для электрохромных применений. *Нанотехнологии, 28* (12), 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c

Оптимизированный гидротермальный метод получения 30 нм желтых наночастиц WO_3 для электрохромных устройств.

Деб, СК (1969). Новая электрофотографическая система. *Прикладная оптика, 8* (S1), 192-195.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192

Впервые были описаны электрохромные свойства WO_3, что способствовало его применению в области оптики.

Фудзисима, А. и Хонда, К. (1972). Электрохимический фотолиз воды на полупроводниковом электроде. *Nature, 238* (5358), 37-38. https://doi.org/10.1038/238037a0

Эффект Хонды-Фудзисимы вдохновил на исследование фотокатализа WO_3. Хотя он был сосредоточен на TiO_2, это косвенно способствовало развитию WO_3.

Guo, Y., Quan, X., & Lu, N. (2015). Гидротермальный синтез черных нанолистов $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ для повышения фотокаталитической активности. *Applied Catalysis B: Environmental, 170-171*, 135-142. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

Сообщалось о получении и фотокаталитических характеристиках 5 нм черных нанолистов WO_3 со скоростью деградации 0,08 мин$^{-1}$.

Хуан, ЗФ, Сонг, Дж. и Пан, Л. (2018). Композиты WO_3/графен как анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными электрохимическими характеристиками. *ACS Applied Materials & Interfaces, 10* (25), 21502-21509. https://doi.org/10.1021/acsami.8b04567

Изучить применение композитных материалов WO_3/графен в литий-ионных аккумуляторах емкостью 600 мАч /г.

Ким, Х., Ким, Дж. и Ли, С. (2018). Синие наночастицы WO_3 через восстановление $NaBH_4$ для электродов суперконденсаторов. *Журнал химии материалов А, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

Синий WO_3 размером 10 нм был получен восстановлением $NaBH_4$ с удельной емкостью 300 Ф/г.

Клабунде, К. Дж. (ред.). (2001). *Наноразмерные материалы в химии* . Wiley- Interscience .

Рассмотрены свойства наноматериалов, включая квантовые эффекты и поверхностные эффекты WO_3.

Ли, В., Фу, Х. и Чен, И. (2009). Азот-легированный WO_3 с повышенной фотокаталитической активностью в видимом свете. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

Сообщается, что ширина запрещенной зоны WO_3, легированного азотом, сокращается до 2,2 эВ, а фотокаталитическая эффективность повышается на 40%.

Лю, Дж., Чжан, З. и Чжао, Х. (2012). Наноструктуры WO_3 / TiO_2 ядро-оболочка для повышения фотокаталитической эффективности. *Журнал катализа, 291* , 66-73. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005

изучена структура ядро-оболочка WO_3 / TiO_2 со скоростью производства кислорода 150 мкмоль·г$^{-1}$ · ч$^{-1}$.

Магнуссон, М. Х. и Альберг, Э. (1935). Кристаллическая структура моноклинного WO_3 . *Архив Кеми , Минералоги оч Geologi , 12A* (18), 1-12. Подтверждена моноклинная кристаллическая структура WO_3 с параметрами решетки a=7,306 Å и т . д.

Niklasson, GA, & Granqvist, CG (2007). Электрохромия для умных окон: тонкие пленки и устройства на основе оксидов. *Журнал химии материалов, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H

WO_3 в электрохромных умных окнах с диапазоном оптической модуляции 70%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Салье, Э. и Вишванатан, К. (1975). Фазовые переходы в WO_3 : Структурные и термодинамические аспекты. *Acta Crystallographica Section A, 31* (3), 356-359. https://doi.org/10.1107/S0567739475000748

WO_3 , включающий моноклинную, орторомбическую и тетрагональную фазы.

Wang, F., Di Valentin, C., & Pacchioni, G. (2011). Электронные и структурные свойства WO_3 : систематическое гибридное исследование DFT. *Journal of Physical Chemistry C, 115* (16), 8345-8353. https://doi.org/10.1021/jp201057m Расчеты DFT электронной структуры и дефектных состояний WO_3 объясняют происхождение изменений цвета.

Чжан, Л., Сюй, Т. и Чжао, Х.* (2004). Гидротермальный синтез наночастиц WO_3 для фотокатализа. *Nano Letters, 4* (8), 1527-1531. https://doi.org/10.1021/nl049123a

Впервые было сообщено о наночастицах WO_3 размером 20 нм с 3-кратным увеличением фотокаталитической активности (гипотетический пример).

Zheng, H., Ou, JZ, & Strano, MS (2010). Нанопровода WO_3 для газовых сенсоров. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Исследования WO_3 Применение нанопроволок для обнаружения NO_2 с чувствительностью 10 ppb.

Китайский национальный стандарт . (2007). YS/T 572-2007: Триоксид вольфрама. Пекин: Министерство промышленности и информационных технологий Китая. Китайский национальный стандарт для оксида вольфрама, включающий контроль качества желтого WO_3 .

Патент США № US7591984B 2 . (2009). Приготовление наноструктурированного WO_3 посредством ударного осаждения. Патентное ведомство США. В патенте описывается метод «ударного осаждения» для приготовления нано-WO_3 .

ISO 16962:2017 . (2017). Поверхностный химический анализ — Анализ металлических покрытий на основе цинка и/или алюминия методом оптической эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом. Международная организация по стандартизации. Международный стандарт, косвенно связанный с методом анализа поверхности WO_3 .

Примечание: Описание черного оксида вольфрама в этой статье носит исключительно справочный характер. На самом деле это относится к фиолетовому оксиду вольфрама.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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 (WO_3)

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

High purity: WO_3 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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© 2024 CTIA All Rights Reserved

Глава 2: Структура и свойства нанооксида вольфрама

Нанооксид вольфрама (Nano-WO_3) является многофункциональным оксидом переходного металла, и его превосходные характеристики обусловлены его уникальной химической структурой и физико-химическими свойствами. Начиная с кристаллической структуры и химии поверхности, в этой главе систематически анализируется влияние наноэффекта, а затем глубоко исследуются его физические свойства (размер частиц, морфология, плотность и т. д.), оптические свойства (ширина запрещенной зоны, цвет, характеристики изменения цвета), электрические свойства (свойства полупроводника, проводимость, электрохимические свойства) и химические свойства (окислительно-восстановительные свойства, стабильность, реакционная способность). Объединяя теоретические расчеты, экспериментальные данные и примеры применения, в этой главе раскрывается основа производительности нано-WO_3 в областях фотокатализа, электрохромизма , датчиков и хранения энергии, что обеспечивает научную основу для последующей оптимизации процесса и разработки приложений.

Химическая структура нанооксида вольфрама (Nano-WO_3)

2.1.1 Кристаллическая структура WO_3 (моноклинная , орторомбическая, тетрагональная фаза)

WO_3 является ядром его физических и химических свойств, показывая многофазные характеристики, которые изменяются в зависимости от температуры, включая моноклинные, орторомбические и тетрагональные фазы. Эти фазы образованы октаэдрическими единицами WO_6, соединенными общими углами или ребрами , и их специфические структуры и свойства следующие:

Моноклинные структурные характеристики

Моноклинная фаза является стабильным состоянием WO_3 при комнатной температуре (<330°C) с пространственной группой $P2_1/n$ (№ 14), параметрами решетки a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å, β =90,91 ° и объемом элементарной ячейки около 423,5 $Å^3$. Октаэдр WO_6 слегка наклонен вдоль оси b, с длиной связи WO между 1,82-2,15 Å и средней длиной связи около 1,95 Å, образуя искаженную трехмерную сетку. Это искажение возникает из-за эксцентричного эффекта атома вольфрама (эффект Яна-Теллера второго порядка), что делает единицу WO_6 асимметричной.

Методы характеристики

Рентгеновская дифракция (XRD) показывает характерные пики при 2θ = 23,1° (002), 23,6° (020) и 24,4° (200) с соотношением интенсивностей пиков около 1:0,8:0,6. Рамановская спектроскопия показывает пики колебаний растяжения WOW при 717 $см^{-1}$ и 807 $см^{-1}$, отражающие упорядоченность решетки.

Термодинамические свойства

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

энтальпия (Δ H_ f) моноклинной фазы составляет -842,9 кДж/моль, а свободная энергия Гиббса (Δ G_ f) составляет -763,8 кДж/моль, что свидетельствует о ее высокой стабильности. Температура фазового перехода в орторомбическую фазу составляет 330°C, изменение энтальпии перехода (ΔH) составляет около 10 кДж/моль, а изменение энтропии (ΔS) составляет около 30 Дж/моль· К .

Значимость применения

Высокая структурная стабильность моноклинной фазы делает ее основной фазой для фотокатализаторов и электрохромных материалов, например, в умных окнах, где ее стабильная решетка поддерживает многократное введение и извлечение Li^+ (срок службы $>10^4$ раз) .

Орторомбические структурные характеристики

Стабилен при 330-720°C, пространственная группа - Pmnb (№ 62), параметры решетки a=7,341 Å, b=7,570 Å, c=3,856 Å, объем элементарной ячейки около 214,3 $Å^3$. Октаэдрическое расположение WO_6 более симметрично, степень искажения уменьшена, а однородность длины связи WO улучшена (1,85-2,05 Å, в среднем 1,92 Å) . Укороченная ось c приводит к более компактной структуре с размером канала около 3,5 Å. × 3,5 Å .

Методы характеристики

Характерные пики XRD сместились к 2θ=23,5° (200) и 33,8° (220), а ширина пика была немного уже (FWHM ≈ 0,2°), что отражает улучшенную симметрию решетки. В спектре Рамана интенсивность пика 717 $см^{-1}$ ослабла, а пик 680 $см^{-1}$ усилился, что указывает на изменение термических колебаний связи WO.

Термодинамические свойства

ΔH_f орторомбической фазы составляет -838,5 кДж/моль, что немного ниже, чем у моноклинной фазы из-за увеличения вклада энтропии при высоких температурах . Температура фазового перехода в тетрагональную фазу составляет 720°C, ΔH ≈ 5 кДж/моль, ΔS ≈ 7 Дж/ моль· К .

Значимость применения

Орторомбическая фаза показывает преимущества в высокотемпературном фотокатализе (например, очистка воздуха) и термохромных материалах. Ее открытая структура способствует диффузии молекул газа. Например, скорость разложения формальдегида достигает 0,05 $мин^{-1}$.

Характеристики тетрагональной структуры

Он появляется при >720°C, с пространственной группой P4/mmm (№ 123), параметрами решетки a=5,272 Å, c=3,918 Å и объемом элементарной ячейки около 108,9 $Å^3$. Октаэдры WO_6 регулярно укладываются вдоль оси c, образуя высокосимметричную тетрагональную структуру, а размер канала увеличивается до 4,0 Å. × 4,0 Å , длина связи WO становится еще более однородной (1,88-1,98 Å , в среднем 1,93 Å) .

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

Методы характеристики

Характерные пики XRD упрощаются до 2θ=23,8 °(110) и 34,5 °(200), а интенсивность пика усиливается, отражая высокую симметрию. В спектре Рамана пик 807 $см^{-1}$ является доминирующим, а пики, связанные с искажением (такие как 270 $см^{-1}$), исчезают.

Термодинамические свойства

ΔH_f тетрагональной фазы составляет -835,2 кДж/моль, а ее устойчивость уменьшается с ростом температуры. При >1100°C она начинает улетучиваться и разлагаться на $WO_{2.9}$ ($2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0{,}5O_2$).

Значимость применения

Открытые каналы тетрагональной фазы увеличивают скорость диффузии ионов. Например, в высокотемпературных электрохимических устройствах коэффициент диффузии Li^+ достигает 10^{-7} $см^2/с$, что на порядок выше, чем у моноклинной фазы.

Механизм фазового перехода

Фазовый переход обусловлен термически индуцированным октаэдрическим вращением WO_6 и корректировкой длины связи WO. Расчеты теории функционала плотности (DFT) показывают, что ширина запрещенной зоны моноклинной фазы (2,6 эВ) немного выше, чем у орторомбической фазы (2,5 эВ) и тетрагональной фазы (2,4 эВ), поскольку дно зоны проводимости уменьшается из-за повышенной симметрии решетки. Эти структурные различия обеспечивают основу для функциональной регуляции WO_3.

2.1.2 Влияние наноструктур на структуры

Наномасштаб (<100 нм) существенно изменяет кристаллическую структуру WO_3, влияя на ее стабильность, дефекты и производительность:

Механизм искажения решетки

По мере уменьшения размера частиц доля поверхностных атомов увеличивается с <5% на уровне микрона до 20%-30% на уровне нанометра, а поверхностное натяжение (около 1,5 Н/м) приводит к увеличению напряжения решетки. Формула Шеррера ($D = K\lambda / \beta \cos\theta$, $K = 0{,}9$, $\lambda = 1{,}5406$ Å) используется для расчета размера зерна. Например, ширина пика XRD (β) 20 нм WO_3 увеличивается до 0,5°, а постоянная решетки с уменьшается примерно на 0,02 Å (c = 7,670 Å).

Данные

10 нм WO_3 уменьшается на 0,5% -1%, а просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) показывает, что межплоскостное расстояние (002) уменьшается с 3,84 Å до 3,82 Å, что объясняется эффектом поверхностной усадки.

Влияние

Искажение решетки увеличивает внутреннее напряжение (около 0,1 ГПа) и снижает структурную стабильность, но повышает активность в фотокатализе, например, скорость образования ·OH увеличивается до 0,02 $ммоль \cdot г^{-1} \cdot ч^{-1}$.

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

Механизм фазовой стабильности

Нано-WO_3 ($\gamma \approx 1,5$ Дж/м²) вносит значительный вклад в термодинамику, и температура фазового перехода снижается. Например, температура от моноклинной к орторомбической фазе снижается с 330°C до 300°C, а от орторомбической к тетрагональной фазе снижается с 720°C до 680°C, с 10%-15% снижением ΔH, измеренным методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

данные

50 нм WO_3 имеет характерный пик орторомбической фазы (2θ=23,5°) при 300°C, тогда как для микронного масштаба требуется 350°C, что указывает на то, что наноэффект ускоряет фазовый переход.

Влияние

Ранний фазовый переход полезен для проектирования конструкций в условиях высоких температур, таких как термохромные покрытия, которые обеспечивают переключение производительности при более низких температурах.

Механизм увеличения дефектов

Наномасштабирование увеличивает концентрацию кислородных вакансий и низковалентных ионов вольфрама (W^{5+}, W^{4+}) . Анализ XPS показывает, что плотность кислородных вакансий 10 нм WO_3 достигает $10^{20}см^{-3}$, тогда как в микронном масштабе она составляет всего $10^{17}см^{-3}$, а отношение W^{5+} / W^{6+} увеличивается с 0,01 до 0,15.

Данные

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) обнаружил сигналы кислородных вакансий (g=2,002), а интенсивность увеличивалась в 3-5 раз по мере уменьшения размера частиц. Расчеты DFT показали, что энергия образования каждой кислородной вакансии составляла 2,5 эВ, которая уменьшалась до 2,0 эВ на наноповерхности .

Влияние

Дефекты улучшают электропроводность (10^{-2} См/см) и фотокаталитическую активность (квантовая эффективность 15%), но могут снизить долгосрочную стабильность.

Механизм, зависящий от морфологии

Различные морфологии изменяют соотношение экспозиции кристаллических плоскостей. Например, кристаллическая плоскость (002) нанолиста WO_3 увеличивается с 10% до 40%, в то время как кристаллическая плоскость (200) нанопроволоки является доминирующей (50%).

Данные

HRTEM показал, что расстояние (002) нанолистов составляло 3,85 Å, расстояние (200) нанопроволок составляло 3,67 Å, а поверхностная энергия составляла 1,2 Дж/м² и 1,8 Дж/м² . соответственно .

Влияние

Свойства регулирования поверхности кристаллов, например, скорость диффузии ионов в

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

нанолистах (10^{-8} см²/с) выше, чем у наночастиц (10^{-9} см²/с), что делает их пригодными для использования в устройствах хранения энергии.

2.1.3 Анализ химии поверхности и состояния связей

Поверхностные химические свойства WO_3 определяются состояниями связей, функциональными группами и реакционной способностью, которые особенно заметны в наномасштабе:

Анализ состояния облигаций

XPS Энергия связи W 4f составляет W^{6+} (35,8 эВ, двойные пики $4f_{7/2}$ и $4f_{5/2}$, на расстоянии 2,1 эВ друг от друга) и W^{5+} (34,8 эВ), а пики O 1s находятся при 530,5 эВ (решеточный кислород, 80%), 532,0 эВ (адсорбированный кислород, 15%) и 533,5 эВ (- OH, 5%). Соотношение W^{5+}/W^{6+} нано-WO_3 увеличивается с уменьшением размера частиц, например, оно достигает 0,1 при 20 нм и 0,15 при 10 нм.

Данные

50 нм WO_3 составляет 2,95, что ниже теоретического значения 3,0, что отражает наличие кислородных вакансий. W^{4+} (34,5 эВ) появляется в черном WO_3 с долей 5%-10%.

Механизм

Кислородные вакансии образуют дефектные состояния, которые уменьшают ширину запрещенной зоны (2,4 эВ) и усиливают поглощение света и электропроводность.

Поверхностные функциональные группы

FTIR: Поверхность нано-WO_3 показывает -OH (3400 $см^{-1}$, широкий пик), W=O (950 $см^{-1}$, терминальный кислород) и WOW (700-800 $см^{-1}$, мостиковый кислород). Интенсивность пика адсорбции воды увеличивается с удельной площадью поверхности. Например, водопоглощающая способность 50 м² / г WO_3 достигает 0,2 г/г.

Данные

Термогравиметрический анализ (TGA) показал, что потеря массы составила 5–10 % при температуре 100–300 °C, что соответствует десорбции поверхностной воды, а дегидратация после 400 °C привела к образованию желтого WO_3 .

Влияние

Группа -OH усиливает гидрофильность поверхности и улучшает эффективность адсорбции и разложения молекул воды при фотокатализе.

Механизм поверхностной активности

Высокая удельная площадь поверхности и дефекты увеличивают активные центры. Например, скорость генерации ·OH 20 нм WO_3 достигает 0,02 ммоль·$г^{-1}$ · $ч^{-1}$, тогда как для микронного WO_3 она составляет всего 0,004 ммоль·$г^{-1}$ · $ч^{-1}$.

Данные

поверхностных кислотных центров (кислота Льюиса , W^{6+}) составляет 0,1–0,2 ммоль/г (определено методом адсорбции пиридина), которая увеличивается до 0,5 ммоль/г в наномасштабе.

Приложение

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

Адсорбция NO_2 в газовых датчиках (чувствительность 10 ppb) и ускорение деградации органических веществ в фотокатализе (константа скорости 0,08 $мин^{-1}$) .

2.2 Физические свойства нанооксида вольфрама (Nano-WO_3)

2.2.1 Размер и морфология частиц (наночастицы, нанопроволоки, нанолисты)

nano-WO_3 оказывают решающее влияние на его производительность. Различные морфологии могут точно контролироваться в процессе подготовки и показывают значительные различия в физических свойствах и применениях. Ниже приведен подробный анализ наночастиц, нанопроводов и нанолистов, охватывающий свойства, подготовку, данные, корреляцию морфологии и производительности и расширение применения:

Характеристики наночастиц

Размер частиц составляет от 5 до 100 нм, с однородной морфологией, обычно сферической или полиэдрической структурой, и удельной площадью поверхности 20-50 $м^2/г$. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показывает, что среднее распределение размеров частиц (D_{50}) составляет 20-30 нм, с четкими границами зерен и шероховатостью поверхности (RMS) около 2-3 нм. Изотропия наночастиц придает им высокую плотность активных центров поверхности (около 0,5-1,0 × $10^{18} м^{-2}$) .

Способ приготовления:

Гидротермальный метод

В качестве прекурсора использовали вольфрамат натрия (Na_2WO_4) , добавляли HCl для доведения pH до 1,5, и реакцию проводили в автоклаве при 180°C в течение 24 часов. Поверхностно-активные вещества (такие как CTAB, 0,01 M) добавляли для контроля размера частиц. Например, в 2017 году Конг и др. оптимизировали условия (pH=1,5, 180°C, 24 ч) и приготовили 30 нм желтые наночастицы WO_3 с выходом 90% и чистотой 99,9%.

Метод золь-гель

Используя вольфрамовую кислоту (H_2WO_4) в качестве сырья и этанол в качестве растворителя, смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 6 часов, а затем прокаливали при температуре 500°C для получения частиц размером 20-50 нм с выходом 85%.

Механическое шлифование

Микронный WO_3 (1-5 мкм) помещали в высокоэнергетическую шаровую мельницу (500 об/мин, шары из ZrO_2 , соотношение шаров к материалу 10:1) и измельчали в течение 12 часов для получения нерегулярных частиц размером 50-100 нм с низким выходом (70%).

Данные и аналитика

Удельная площадь поверхности значительно увеличивается с уменьшением размера частиц.

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

Тесты BET показывают, что 10 нм WO_3 достигает 50 м²/г, 20 нм — 35 м²/г, а 50 нм — 20 м²/г, что согласуется с соотношением $S \propto 1/d$.

Адсорбционная способность (H_2) увеличивается с удельной площадью поверхности. Например, 50 м²/г WO_3 адсорбируют 15 см³/г, а 20 м²/г адсорбируют 8 см³/г. Изотерма Ленгмюра, соответствующая константе адсорбции $K \approx 0{,}1$ бар$^{-1}$.

Фотокаталитическая эффективность

Эффективность получения водорода в видимом свете ($\lambda > 420$ нм) достигла 120 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$, квантовая эффективность составила 5%, константа скорости разложения (k) метиленового синего (МБ) составила 0,05 мин$^{-1}$, а скорость удаления составила 95% за 90 минут.

Корреляция морфологии и производительности

Малый размер частиц и высокая удельная площадь поверхности увеличивают количество поверхностных активных центров. Например, скорость генерации ·OH для 10 нм WO_3 (0,02 ммоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$) в два раза больше, чем для 50 нм, что объясняется более высокой эффективностью разделения электронов и дырок (скорость разделения 80% против 60%).

Расширения приложений

Фотокатализатор

Он хорошо работает в разложении воды и деградации органических веществ. Например, в 2016 году Чен и др. сообщили, что 50 нм WO_3 разлагают родамин B на 95% в течение 1 часа, что лучше, чем TiO_2 (80%).

Антимикробное покрытие

Фотокаталитическое образование активного кислорода (такого как OH) способно уничтожить 99,9% Escherichia coli (30 мин), что делает его пригодным для использования на поверхности медицинских устройств.

Перевозчик наркотиков

Высокая удельная площадь поверхности способствует адсорбции лекарств. Например, противораковый препарат доксорубицин (DOX) может быть загружен с адсорбционным количеством 50 мг/г, а время высвобождения может быть увеличено до 48 часов.

Свойства нанопроволоки из оксида вольфрама

Диаметр 10-50 нм, длина 100-500 нм, соотношение сторон 5:1-10:1, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показывает одномерную структуру, преимущественный рост вдоль кристаллической плоскости (200). Проводимость достигает 10^{-2} См/см, шероховатость поверхности (RMS) составляет около 5 нм, а анизотропия вдоль аксиального направления улучшает свойства проводимости и диффузии.

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

Метод приготовления нанопроволок оксида вольфрама

Нанопровода оксида вольфрама, осажденные из паровой фазы (CVD)

При 700°C, в атмосфере Ar /O_2 (соотношение O_2 10%), металлическая вольфрамовая проволока испарялась в качестве прекурсора и осаждалась на подложку Si для получения нанопроволок диаметром 20-30 нм. В 2006 году Чжэн и др. сообщили, что длина нанопроволок, синтезированных этим методом, была контролируемой (200-500 нм).

Сольвотермальный метод для нанопроволок оксида вольфрама

Используя Na_2WO_4 и HCl в качестве сырья, этанол/вода (1: 1) растворителя, добавления NaCl (0,1 M) в качестве морфологически направляющего агента и реакции при 200°C в течение 12 часов были получены нанопроволоки диаметром 10-20 нм с выходом 88%.

Метод шаблона нанопроволоки из оксида вольфрама

, а затем прокален при 600°C для получения упорядоченного массива нанопроволок длиной до 1 мкм .

Данные и анализ нанопроволок оксида вольфрама

Удельная площадь поверхности составляет 30-40 м²/г, что ниже, чем у наночастиц, но выше микронного уровня. Адсорбционная способность NO_2 составляет 0,2 ммоль/г.

Электрические свойства нанопроволок оксида вольфрама

Аксиальная проводимость составляет 10^{-2} См/см, а в латеральном направлении — всего 10^{-4} См/см. Подвижность носителей заряда (μ), измеренная с помощью эффекта Холла, составляет около 5 $см^2/В \cdot с$.

Эффективность обнаружения нанопроволок оксида вольфрама NO_2 достигает 10 ppb, время отклика составляет <5 секунд, а время восстановления — 15 секунд, что лучше, чем у частиц (время отклика 10 секунд).

Корреляция морфологии и свойств нанопроволок оксида вольфрама

Одномерная структура обеспечивает эффективный проводящий путь. Например, скорость переноса электронов нанопроводов (10^{-6} м/с) в три раза выше, чем у частиц, а обнажение поверхности (200) кристаллической плоскости усиливает адсорбцию молекул газа (энергия адсорбции -1,2 эВ против -0,8 эВ).

Расширение применения нанопроволок из оксида вольфрама

Датчик газа на основе нанопроволоки из оксида вольфрама H_2 и CO составляет 50 ppb и 100 ppb соответственно, что подходит для мониторинга горючих газов. Годовой объем продаж составляет около 10^5 индивидуалов .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Электрохромная пленка из нанопроволоки оксида вольфрама

Время отклика сокращено до 2 секунд, диапазон оптической модуляции 70%, для использования в умных окнах (экономия энергии 30%).

Фотодетектор: одномерная структура улучшает плотность фототока (0,8 мА/см²) и чувствительность до 0,2 А/Вт, подходит для обнаружения УФ-излучения.

Характеристики нанолистов оксида вольфрама

Толщина 5-20 нм, ширина 50-200 нм, удельная емкость 400-500 Ф/г, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) показывает слоистую структуру, коэффициент экспозиции кристаллической плоскости (002) 40%-50%, а межслоевое расстояние около 3,85 Å. Двумерная структура улучшает диффузию ионов и возможности хранения энергии.

Нанолисты оксида вольфрама

Гидротермальный метод

Используя Na_2WO_4 и HCl в качестве сырья, добавляя мочевину (0,5 М) в качестве восстановителя и проводя реакцию при 180°C в течение 24 часов, были получены нанолисты $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ с выходом 90%. В 2015 году Го и др. сообщили о нанолистах толщиной 5 нм.

Метод зачистки

$WO_3 \cdot H_2O$ был расслоен на монослойные нанолисты толщиной 10 нм с выходом 70% путем ультразвуковой обработки в ДМФА (500 Вт, 2 ч).

Метод термического разложения

Используя метавольфрамат аммония (AMT) в качестве прекурсора, его разложили в атмосфере CN_2 при температуре 400°C, получив пористые нанолисты толщиной 20 нм.

Данные и анализ нанолистов оксида вольфрама

Удельная площадь поверхности составляет 35-45 м²/г, пористость 20%-25%, размер пор 5-10 нм, коэффициент диффузии Li^+ составляет 10^{-8} см²/ с, а удельная емкость увеличивается до 500 Ф/г по мере уменьшения толщины.

Эффективность хранения водорода

Емкость составляет 1,5 % по весу , а коэффициент сохранения циклической стабильности составляет 90% после 500 циклов.

Фотокаталитическая эффективность

Константа скорости деградации родамина B составляет 0,08 мин $^{-1}$, а квантовая эффективность — 15%.

Корреляция морфологии и производительности

Высокая открытая кристаллическая поверхность и пористость двумерной структуры улучшают скорость диффузии ионов. Например, коэффициент диффузии Li^+ в 5 нм нанолистах в 10 раз выше, чем у частиц, а поверхностная плотность активных центров ($1{,}2 \times 10^{18}$ м$^{-2}$) поддерживает эффективные электрохимические реакции.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Расширение применения нанолистов оксида вольфрама

Суперконденсаторы

Плотность энергии составляет 50-100 Вт·ч /кг, удельная мощность — 10 кВт/кг, подходит для быстрой зарядки и разрядки оборудования.

Литий-ионный аккумулятор

Емкость 600 мАч /г, напряжение 2,5 В, срок службы 10^3 циклов, для портативных электронных устройств.

Фототермические материалы

Уровень поглощения инфракрасного излучения составляет 85%, а температура поверхности повышается до 70°C, что используется для использования солнечного тепла и гипертермической терапии рака.

Контроль морфологии и тенденции развития

Механизм регулирования

Поверхностно-активные вещества (такие как CTAB и PVP) регулируют морфологию посредством селективной адсорбции. Например, при увеличении концентрации CTAB с 0,01 M до 0,05 M морфология меняется с частиц на стержни. Температура реакции (150-200°C) и pH (1-3) влияют на направление роста зародышей кристаллов.

Тенденция

Будущие исследования будут сосредоточены на многомерных композитных морфологиях (таких как частицы типа «ядро-оболочка»-нанопроволоки), например, синтезе нанопроволок типа «ядро-оболочка» WO_3/ TiO_2 (диаметр ядра 20 нм, толщина оболочки 5 нм), которые сочетают в себе высокую удельную площадь поверхности и проводимость для повышения фотокаталитической эффективности на 50%.

2.2.2 Плотность, твердость и термодинамические свойства

Плотность, твердость и термодинамические свойства нано-WO_3 зависят от размера частиц, морфологии и дефектов. Подробный анализ выглядит следующим образом:

Плотность

Особенности микронного уровня

Моноклинная WO_3 составляет 7,16 г/см³ , орторомбическая фаза составляет 7,1 г/см³ , тетрагональная фаза составляет 7,0 г/см³ , а гидрат ($WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$) снижается до 6,5-6,8 г/ см³, измеренных методом Архимеда. Плотность решетки рассчитывается путем деления массы элементарной ячейки (M = 231,84 г/моль × Z, Z=4) на объем ($V \approx 423{,}5$ Å³) , и теоретическое значение согласуется с экспериментом.

Свойства в наномасштабе

Кажущаяся плотность уменьшается из-за пористости (10%-20%) и поверхностной влажности, например, 20 нм WO_3 составляет 6,9 г/см³, а 10 нм — 6,8 г/см³ .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Моделирование теории функционала плотности (DFT)

Молекулы воды составляют 5%-10% объема. При каждом увеличении доли кислородных вакансий на 1% плотность уменьшается на 0,05 г/см³ . Например , плотность $WO_{2.9}$ составляет 7,05 г/см³ .

Влияние морфологии: плотность нанолистов (пористость 20%) составляет 6,7 г/см³ , плотность наночастиц (пористость 10%) составляет 6,9 г/см³ , а плотность нанопроволок находится между этими двумя значениями (6,8 г/см³) .

Экспериментальные данные:

Содержание WO_3 в этаноле составило 6,85 г/см³, что было определено методом плавучести, а пористость была проверена методом внедрения ртути (15%).

Значимость применения

Пониженная плотность увеличивает плавучесть, что делает его пригодным для подвесных покрытий (например, самоочищающегося стекла, которое уменьшает массу на 10%); однако низкая плотность может снизить механическую прочность и потребовать усиления композитом.

Твёрдость

Особенности микронного уровня

Твёрдость по Моосу 4-5, твёрдость по Виккерсу (HV) 400-500, тест наноиндентирования (нагрузка 10 мН) показывает твёрдость 4,0 ГПа , модуль Юнга (E) около 100 ГПа . Твёрдость ниже, чем у оксида алюминия (HV 2000), но выше, чем у полимеров (HV <100).

Свойства в наномасштабе

Эффекты и дефекты границ зерен снижают твердость. Например, твердость 20 нм WO_3 составляет 3,5 ГПа (HV 350), а 10 нм падает до 3,0 ГПа (HV 300).

Морфологические различия

Наночастицы обладают высокой твердостью (3,5 ГПа) , нанолисты имеют твердость, сниженную до 3,2 ГПа из-за их слоистой структуры, а нанопроволоки имеют твердость 3,4 ГПа вдоль аксиального направления и всего 2,8 ГПа в поперечном направлении (анизотропия).

Механизм

Соотношение Холла-Петча ($H \propto d^{-1/2}$) предсказывает, что твердость увеличивается с уменьшением размера зерна, но преобладают наномасштабное скольжение по границам зерен и дефекты, что приводит к снижению твердости.

Экспериментальные данные

Наноиндентирование (зонд Берковича, нагрузка 5-20 мН) показало, что глубина индентирования 50 нм WO_3 составила 200 нм, а пластическая деформация составила 30%, которая увеличилась до 40% при 10 нм.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Значимость применения

Умеренная твердость поддерживает износостойкость покрытия, например, срок службы стойкости к царапинам пленок для смарт-окон составляет >500 раз; снижение твердости в наномасштабе требует упрочнения до 4,5 ГПа посредством легирования (например, ZrO_2) .

Термодинамические свойства:

Температура плавления и летучесть:

Микронный уровень

Температура плавления 1473°C, начинает улетучиваться при >1100°C и разлагается на $WO_{2.9}$ ($2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0{,}5O_2$) , скорость улетучивания 0,01 г/см² · ч, энергия активации (Ea) 250 кДж/моль.

Наномасштаб

Поверхностная энергия (1,5 Дж/м²) снижает температуру улетучивания до 1000°C. Например, скорость улетучивания 20 нм WO_3 при 1050°C увеличивается до 0,02 г/см²·ч, а Ea уменьшается до 220 кДж/моль.

Данные

Термогравиметрический анализ (ТГА) показал, что потеря массы микронного WO_3 составляла менее 1% до 1200°C, тогда как потеря массы наноразмерного WO_3 достигала 2% при 1000°C, что объясняется ускоренным распадом кислородных вакансий.

Удельная теплоёмкость:

Микронный уровень

0,33 Дж/ г·К (25°C), увеличивается с температурой до 0,35 Дж/ г·К (500°C), определено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Наномасштаб

Рассеяние фононов усиливается, а удельная теплоемкость падает до 0,30 Дж/ г·К (20 нм) и составляет 0,28 Дж/ г·К при 10 нм, при этом влияние на морфологию незначительно (0,29 Дж/ г·К для нанолистов) .

Механизм

Модель Дебая предсказывает, что удельная теплоемкость уменьшается на 10–15 %, когда средняя длина свободного пробега (Λ) наномасштабных фононов уменьшается с 50 нм до 10 нм.

Теплопроводность:

Микронный уровень

1,5 Вт/ м·К (25°C), увеличиваясь до 1,8 Вт/ м·К (500°C), коэффициент термодиффузии (α) составляет около 0,6 мм²/с.

Наномасштаб

1,2 Вт/ м·К (20 нм), снизилась до 1,0 Вт/ м·К при 10 нм, а α снизилась до 0,5 мм²/с из-за усиленного рассеяния фононов.

Морфологический эффект

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Нанопроволока имеет мощность 1,3 Вт/ м·К в аксиальном направлении и 0,9 Вт/ м·К в поперечном направлении, в то время как нанолист имеет мощность всего 1,1 Вт/ м·К из-за своей высокой пористости.

Коэффициент теплового расширения:

Значение в микронном масштабе составляет 8×10^{-6} K^{-1} (25-500°C), а значение в наномасштабе увеличивается до 10×10^{-6} K^{-1}. Из-за увеличения поверхностного напряжения скорость расширения решетки, определенная методом рентгеновской дифракции, согласуется с теорией.

Значимость применения:

Низкая теплопроводность повышает эффективность фототермического преобразования (80%, температура поверхности 70°C), подходит для солнечных коллекторов.

Высокая температурная стабильность поддерживается керамическими добавками (>1000°C без разложения), но для наномасштабного испарения требуется контролируемая атмосфера (например, N_2) .

Согласование теплового расширения поддерживает композитную конструкцию, например, покрытие WO_3/ SiO_2 с термическим напряжением <0,1 ГПа .

2.2.3 Удельная площадь поверхности и структура пор

Микронный уровень

5-10 м²/г, плотные частицы, пористость <5%, тест БЭТ с использованием адсорбции N_2, гладкая поверхность (RMS <1 нм).

Наномасштаб

Диапазон 20-60 м²/г, варьируется в зависимости от морфологии: наночастицы 20-30 м²/г, нанопроволоки 30-40 м²/г, нанолисты 35-45 м²/г, пористый WO_3 до 50-60 м²/г.

Данные

10 нм WO_3 составляет 55 м²/г, 50 нм — 25 м²/г, что соответствует $S = 6 /(\rho \cdot d)$ (ρ — плотность, d — размер частиц).

Морфологическое влияние

Удельная площадь поверхности пористых нанолистов увеличилась до 60 м²/г за счет межслоевых пор, а СЭМ показала, что поры распределены равномерно (размер пор 5-15 нм).

Экспериментальная проверка

Модель Ленгмюра соответствует изотерме адсорбции, а константа адсорбции K увеличивается с 0,05 $бар^{-1}$ на микрометрическом уровне до 0,15 $бар^{-1}$ на нанометровом уровне, что отражает повышенную поверхностную активность.

Структура пор:

Характеристика:

Распределение размеров пор составляет 5-20 нм, что относится к мезопористому диапазону (2-50

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

нм). Анализ BJH показывает, что пик приходится на 10 нм, а пористость составляет 10%-30%.

Объем пор

Пористость WO_3 составляет 0,15 см³/г, нанолистов — 0,10 см³/г, а наночастиц — 0,05 см³/г, что определено методом внедрения ртути.

Тип пор

Нанолисты представляют собой межслоевые поры, наночастицы представляют собой межчастичные поры, а пористый WO_3 представляет собой трехмерную сетевую пору (связность 80%).

Данные и аналитика

адсорбированного H_2 увеличивается с пористостью. Например, WO_3 с пористостью 20% адсорбирует 15 см³/г, а 10% адсорбирует 8 см³/г. Теплота адсорбции (Q _ st) составляет около 20 кДж/моль.

Адсорбция NO_2

$_3$ при 50 м²/г достигала 0,2 ммоль/г, а при 20 м²/г составляла 0,1 ммоль/г, а кинетика адсорбции соответствовала модели псевдовторого порядка ($k_2 \approx 0{,}05$ г/ мг·мин).

Эффект пористости

При увеличении пористости от 10% до 30% коэффициент диффузии газа (D _ eff) увеличивается от 10^{-6} см²/с до 10^{-5} см²/с.

Подготовка и регулирование

Шаблон (например, ПЭГ, 0,1 М) добавляли гидротермальным методом для создания пористой структуры, а температура прокалки (400-600 °C) контролировала размер пор, например, размер пор составлял 10 нм при 500 °C и увеличивался до 15 нм при 600 °C.

Метод испарения растворителя (соотношение этанола и воды 2:1) обеспечил пористость 25% при выходе 85%.

Корреляция между морфологией и пористостью

Наночастицы: низкая пористость (10%), удельная площадь поверхности зависит от размера частиц, активные центры сосредоточены на поверхности.

Нанопроволоки: средняя пористость (15%), аксиальные поры улучшают диффузию газа, а шероховатость поверхности улучшает адсорбцию.

Нанолисты: Высокая пористость (20%-30%), межслоевые поры увеличивают ионные каналы, например, скорость диффузии Li^+ увеличивается на 50%.

Значимость применения

Хранение энергии: высокая удельная площадь поверхности и пористость обеспечивают удельную емкость до 500 Ф/г, а проницаемость электролита увеличивается до 90%, что подходит для суперконденсаторов.

Фотокатализ: Пористая структура улучшает адсорбцию красителя (величина адсорбции 50 мг/г), а скорость образования водорода достигает 150 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$.

Датчик: Высокая пористость для быстрого времени отклика (<5 секунд) и предела обнаружения NO_2 до 5 ppb.

Каталитический носитель: Поддерживает загрузку драгоценных металлов (таких как Pt).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Активность окисления CO Pt/WO_3 достигает 0,1 моль/ г· ч .

2.3 Оптические свойства

2.3.1 Энергия запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ)

Основные свойства: WO_3 — непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 2,4-2,8 эВ. Дно зоны проводимости образовано W 5d-орбиталями, а верх валентной зоны — O 2p-орбиталями.

Микрометрическая шкала: 2,6 эВ для моноклинной фазы, 2,5 эВ для орторомбической фазы, 2,4 эВ для тетрагональной фазы, измерено методом построения графика Тауца ($(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg)$), коэффициент поглощения (α) находится в пределах 10^4 -10^5 $см^{-1}$.

Наномасштаб: Квантовые эффекты увеличивают ширину запрещенной зоны до 2,8 эВ (20 нм). Например, 10 нм WO_3 составляет 2,85 эВ, с синим сдвигом около 0,2 эВ. Формула $\Delta Eg = h^2 / (8m d^2)$ *оценки* ($m \approx 0{,}5\ m_0$) .

Влияние дефекта: ширина запрещенной зоны черного WO_3 (вакансия кислорода 10^{20} $см^{-3}$) уменьшается до 2,0–2,4 эВ, а расчеты DFT показывают, что дефектное состояние расположено на расстоянии 0,5 эВ в запрещенной зоне.

Применение: Ширина запрещенной зоны определяет диапазон поглощения света, 2,4–2,8 эВ охватывает видимый свет (400–500 нм), подходит для фотокатализа (эффективность производства водорода 5–15%).

2.3.2 Край поглощения и механизм цвета

Поглощающий край:

Желтый WO_3: край поглощения 450 нм (2,6-2,8 эВ), в УФ-видимом диапазоне наблюдается пик поглощения при 400-450 нм, отражает желтый свет (570-590 нм).

Синий WO_3 : Край поглощения смещается в красную сторону до 550 нм (2,4–2,6 эВ), а отражательная способность падает до 20% из-за дефектных состояний, вносимых вакансиями кислорода.

Черный WO_3: край поглощения >600 нм (2,0-2,4 эВ), полный спектр поглощения (400-1000 нм), отражательная способность <5%.

Данные: Оптическая плотность (ОП) увеличивается от желтого (0,5–1,0) до черного (2,0–2,5), а коэффициент поглощения увеличивается от 10^4 $см^{-1}$ до 10^5 $см^{-1}$ по мере увеличения дефекта.

Механизм цвета:

Теория: Цвет определяется переходом запрещенной зоны (dd-переходом) и поглощением дефектного состояния. Цвет желтого WO_3 возникает из-за поглощения синего света конфигурацией d^0 W^{6+}, введения щелевых состояний W^{5+} (d^1) в синем WO_3 , и высокой плотности дефектов (W^{4+}/W^{5+}) в черном WO_3 , что приводит к полному спектральному поглощению.

Эксперимент: Спектры фотолюминесценции (ФЛ) показывают, что пик излучения желтого WO_3 находится при 450 нм (излучение запрещенной зоны), а синий и черный WO_3 имеют пики

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

дефектов при 600-700 нм.

Влияние: Красное смещение края поглощения улучшает коэффициент использования видимого света. Например, коэффициент использования солнечной энергии черным WO_3 достигает 90%.

Применение: Механизм цвета поддерживает фотокатализ (скорость разложения черного WO_3 0,1 мин $^{-1}$) и фототермическую конверсию (скорость поглощения инфракрасного излучения 85%).

2.3.3 Фотохромные и электрохромные свойства

Фотохромные:

Механизм: Ультрафиолетовый свет ($\lambda < 400$ нм) возбуждает пары электрон-дырка, дырки реагируют с H_2O, образуя H^+, который внедряется в WO_3, образуя H_xWO_3 ($x = 0,1-0,5$), и цвет меняется с желтого на синий. Реакция: $WO_3 + xh\nu + xH_2O \rightarrow H_xWO_3 + x/2O_2$.

Плотность фототока WO_3 микронного масштаба составляет 0,1 мА/см², а время отклика — 5 мин; плотность фототока наномасштаба (20 нм) увеличивается до 0,5 мА/см² и <1 мин из-за увеличения удельной площади поверхности.

Применение: Для датчиков освещенности и самозатемняющихся покрытий с эффективностью изменения цвета до 50 см²/Кл.

Электрохромный:

прикладывается электрическое поле (1–3 В), внедряется Li^+ или H^+ с образованием Li_xWO_3, электроны инжектируются в W^{6+} с образованием W^{5+}, и коэффициент пропускания падает с 80% до 10 %. Реакция: $WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xWO_3$.

Данные: Время отклика nano-WO_3 составляет 2-5 секунд (10 секунд на уровне микрона), диапазон оптической модуляции составляет 70%, а стабильность цикла составляет 10^4 раз. Коэффициент диффузии Li^+ увеличивается с 10^{-11} см² / с до 10^{-9} см² / с.

Области применения: интеллектуальные окна (энергосбережение 30%), устройства отображения информации (контрастность 100:1).

2.4 Электрические свойства

2.4.1 Характеристики полупроводников n-типа

Основные свойства: WO_3 — полупроводник n-типа, дно зоны проводимости образовано орбиталью W 5d (-4,5 эВ относительно уровня энергии вакуума), а верх валентной зоны образован орбиталью O 2p (-7,1 эВ). Эффективная масса (m*) составляет около 0,5 m_0 (масса электрона).

Источник носителей: Вакансии кислорода действуют как доноры электронов с концентрацией 10^{16}-10^{20} см$^{-3}$. Расчеты DFT показывают, что уровень энергии донора каждой вакансии кислорода находится на 0,2-0,3 эВ ниже зоны проводимости.

Данные: Ширина запрещенной зоны WO_3 в микронном масштабе составляет 2,6 эВ и увеличивается до 2,8 эВ в наномасштабе, а подвижность носителей заряда (μ) составляет около 1-5 см²/В · с.

Применение: характеристики n-типа поддерживают фотодетекцию (чувствительность 0,1 А/Вт) и газовое зондирование (чувствительность 10-50).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

2.4.2 Проводимость и концентрация носителей заряда

Проводимость:

Уровень микрон: 10^{-6} -10^{-5} См/см, желтый WO_3 имеет самый низкий показатель (10^{-6} См/см).

Наномасштаб: 10^{-4} -10^{-2} См/см, синий WO_3 (10^{-3} См/см), черный WO_3 является самым высоким (10^{-2} См/см), измерено четырехзондовым методом.

Влияние температуры: при 300°C проводимость увеличивается до 10^{-2} См/см, а энергия активации (Ea) составляет около 0,2 эВ, что соответствует уравнению Аррениуса ($\sigma = \sigma_0 \exp(-Ea / kT)$) .

Концентрация носителей:

Шкала микрометра: 10^{16} -10^{17} $см^{-3}$, измерение эффекта Холла.

Наномасштаб: 10^{18} -10^{20} $см^{-3}$, черный WO_3 имеет самую высокую плотность из-за повышенной плотности дефектов.

Применение: Высокая проводимость поддерживает электрохимические датчики (время отклика <5 секунд) и накопители энергии (плотность мощности 10 кВт/кг).

2.4.3 Диэлектрическая проницаемость и электрохимические свойства

Диэлектрическая проницаемость (εr) :

Микрон: 20-50 (1 кГц), уменьшаясь с частотой до 10 (1 МГц).

Наномасштаб: 15-30, из-за дефектов и пониженной пористости диэлектрические потери ($\tan \delta$) составляют около 0,05.

Данные: εr нанопроволоки WO_3 составляет 25 (1 кГц), что подходит для высокочастотных устройств.

Электрохимические характеристики:

Суперконденсаторы: удельная емкость 300–500 Ф/г, срок службы 10^4 циклов, плотность энергии 50–100 Вт·ч /кг, что обусловлено высокой удельной площадью поверхности и диффузией ионов ($D = 10^{-8}$ $см^2$ /с).

Аккумулятор: емкость вставки Li^+ 600 мАч /г, плато напряжения 2,5 В по сравнению с Li/Li^+ .

Применение: Высокая диэлектрическая проницаемость и электрохимическая активность поддерживают устройства хранения энергии и электрохромные устройства.

2.5 Химические свойства

2.5.1 Окислительно-восстановительное поведение

Нано-WO_3 является ядром его химических свойств и в значительной степени зависит от наноэффекта, морфологии и дефектов. Ниже приводится углубленный анализ с точки зрения механизма, эксперимента, кинетики и применения:

Реакция окисления:

Механизм: $WO_{2.9}$ или WO_{3-x} (x=0,1-0,5) окисляется до WO_3 в атмосфере O_2. Реакция $WO_{2.9} + 0{,}05O_2 \rightarrow WO_3$, а изменение энтальпии (ΔH) составляет около -50 кДж/моль. Вакансии кислорода заполняются, W^{5+} окисляется до W^{6+} , и решетка восстанавливает моноклинную симметрию.

Микронный масштаб: скорость окисления при 500°C 0,01 г/мин, энергия активации (Ea) около

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

100 кДж/моль, ТГА показывает увеличение массы на 0,5% (поглощение O_2) .

Наномасштаб:

Поверхностная активность увеличилась, скорость окисления 20 нм WO_3 при 400°C увеличилась до 0,05 г/мин, а Ea снизилась до 80 кДж/моль. Удельная площадь поверхности (50 м²/г) увеличила адсорбцию O_2 (величина адсорбции 0,1 ммоль/г).

Влияние морфологии: Скорость окисления нанолистов (пористость 20%) составляет 0,06 г/мин, наночастиц — 0,05 г/мин, а нанопроволок — 0,04 г/мин из-за ограничения одномерной диффузии.

Экспериментальные данные: XPS подтвердил, что после окисления отношение W^{5+} / W^{6+} уменьшилось с 0,15 до 0,02, а интенсивность пика решеточного кислорода (530,5 эВ) O 1s увеличилась до 90%. XRD показал, что после 400°C характерный пик изменился с $WO_{2.9}$ (2θ = 23,8°) до WO_3 (2θ=23,1°).

Кинетика: Окисление следует модели сжимающейся сферы $(1-(1-\alpha)^{1/3} = kt)$, при этом константа скорости k увеличивается от 0,001 мин $^{-1}$ в микрометровом масштабе до 0,005 мин $^{-1}$ в нанометровом масштабе.

Реакция восстановления:

Механизм: WO_3 генерирует $WO_{2.9}$ или WO_2 под действием восстановителя (такого как H_2, $NaBH_4$), и реакция имеет вид $WO_3 + xH_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (x = 0,1- 1) . Образуются вакансии кислорода, W^{6+} преобразуется в W^{5+} или W^{4+}, а ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,0-2,4 эВ .

Уровень микрона:

При 800°C, 5% H_2/ Ar атмосфере он восстанавливается до $WO_{2.9}$ со скоростью 0,02 г/мин, с Ea около 200 кДж/моль. При >1000°C образуется WO_2 (Ea 250 кДж/моль).

с $NaBH_4$ (0,1 M, 60 °C) требуется 4 часа для образования синего WO_{3-x} ($x \approx 0,05$).

Наномасштаб:

10 нм WO_3 может генерировать $WO_{2.9}$ при 600°C со скоростью 0,05 г/мин, а Ea падает до 180 кДж/моль, поскольку поверхностная энергия снижает барьер реакции.

$NaBH_4$ сократилось до 1 ч, что привело к получению черного WO_{3-x} ($x \approx 0,1$) с выходом 90%.

Влияние морфологии: скорость восстановления нанопроволок составляет 0,06 г/мин (быстрая одномерная диффузия), нанолистов — 0,05 г/мин, а частиц — 0,04 г/мин.

Экспериментальные данные:

ЭПР показал, что интенсивность сигнала кислородной вакансии (g=2,002) увеличилась в пять раз, а методом РФЭС было измерено, что доля W^{4+} (34,5 эВ) достигла 5%-10%.

УФ- Видимого излучения : Край поглощения смещается в красную сторону от 450 нм до 600 нм, а оптическая плотность увеличивается до 2,0.

Кинетика: Снижение соответствовало модели Аврами ($-\ln(1-\alpha) = kt^n$, $n \approx 2$), при этом k увеличивалось от 0,002 мин $^{-1}$ до 0,01 мин $^{-1}$.

Окислительно-восстановительный цикл:

Особенности: Nano WO_3 может циклически проходить стадии окисления (O_2, 400 °C) и восстановления (H_2, 600 °C) с потерей активности <10% после 50 циклов благодаря своей сильной способности к самовосстановлению нанодефектов.

Данные: Площадь поверхности уменьшилась с 50 м²/г до 45 м²/г, ширина запрещенной зоны колебалась от 2,6 эВ до 2,5 эВ, а стабильность цикла была лучше, чем у микронного масштаба

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

(потеря 20%).

Значимость применения:

: Синий WO_3 восстанавливается до порошка W при температуре 900°C и 10% H_2 , с чистотой 99,95% и размером частиц 1-5 мкм для твердого сплава .

Фотокатализ: Редокс генерирует активный кислород с эффективностью производства кислорода 15% и скоростью разложения формальдегида 0,1 мин $^{-1}$.

Накопление энергии: Окислительно-восстановительная пара ($Вт^{6+}$ /$Вт^{5+}$) увеличивает емкость аккумулятора (600 мАч /г) и подходит для обратимых устройств накопления энергии.

Управление цветом: Снижено до синего/черного WO_3 для фотохромных покрытий (время отклика <1 мин).

2.5.2 Стабильность и волатильность

Термическая стабильность:

Уровень микрона:

Он стабилен на воздухе до 1100 °C и улетучивается при 1200 °C с образованием $WO_{2.9}$ ($2WO_3 \rightarrow 2WO_{2.9} + 0{,}5O_2$) со скоростью улетучивания 0,01 г/см²·ч и Ea 250 кДж/моль.

ТГА показал, что потеря массы была <0,5% до 1000°C и увеличилась до 1%-2% после 1200°C. Летучий продукт был подтвержден как $WO_{2.9}$ (m/z = 215,9) с помощью масс-спектрометрии (MC).

Наномасштаб:

Скорость улетучивания 20 нм WO_3 при 1050°C составляет 0,02 г/см²·ч, а Ea составляет 220 кДж/моль.

Влияние морфологии: скорость улетучивания нанолистов (пористость 20%) составляет 0,03 г/см²·ч, наночастиц — 0,02 г/см²·ч, а нанопроволок — 0,015 г/см²·ч (одномерное ограниченное улетучивание).

Данные: 10 нм WO_3 теряет 3% своей массы при 1000°C, что объясняется ускоренным распадом кислородных вакансий (концентрация 10^{20} см $^{-3}$).

Механизм: Испарение обусловлено поверхностной десорбцией кислорода, а высокая кривизна и дефекты в наномасштабе снижают энергию десорбции (с 300 кДж/моль до 260 кДж/моль).

Метод контроля: Скорость испарения была снижена до 0,005 г/см²·ч в атмосфере N_2, а температура испарения была увеличена до 1150°C путем добавления покрытия SiO_2 (толщиной 5 нм) .

Химическая стабильность:

В воде:

Растворимость в микронном масштабе составляет <0,02 г/100 мл (25°C, pH 7), скорость растворения — 0,001 г/мин, а равновесие достигается за несколько дней.

наномасштаба увеличивается до 0,005 г/мин за счет увеличения удельной поверхности до 50 м²/г. Например, 20 нм WO_3 растворяет 0,1 г/100 мл в течение 24 ч.

Кислая среда:

При pH < 2 (6 M HCl) растворяется медленно (0,01 г/мин) на микронном уровне с образованием WCl_6 , которая увеличивается до 0,05 г/мин на наноуровне, при растворимости 0,5 г/100 мл.

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

Данные: 20 нм WO_3 теряет 10% своей массы при pH = 1 (24 ч), что объясняется усиленной кислотной диссоциацией поверхностного -OH.

Щелочная среда:

Он быстро растворяется в 1 M NaOH со скоростью 0,1 г/мин на микронном уровне и увеличивается до 0,2 г/мин на наноуровне, образуя Na_2WO_4 с растворимостью >10 г/100 мл.

Окислительная среда: в O_3 или H_2O_2 скорость окисления поверхности нано-WO_3 увеличивается до 0,02 г/мин, образуя $WO_3 \cdot H_2O$.

Экологическая устойчивость:

Влажность: при относительной влажности (RH)>80% нано-WO_3 адсорбирует воду (0,2 г/г) с образованием $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, а ТГА показывает потерю массы 5%-10% при 100-300°C.

Фотокоррозия : Под воздействием ультрафиолетового света ($\lambda < 400$ нм) WO_3 микронного размера стабилен (потеря массы < 0,1%), в то время как WO_3 наноразмера теряет до 1% (24 ч) из-за повышенной фотокаталитической активности.

Значимость применения:

Высокотемпературное покрытие: термостойкость поддерживают керамические добавки (>1000°C без разложения), наноразмерные композиты SiO_2 повышаются до 1100°C.

Мониторинг окружающей среды: химическая стабильность обеспечивает долгосрочное использование датчика в кислых газах (NO_2) (срок службы > 1 года).

Контроль испарения: атмосфера N_2 или легирование Al_2O_3 (5 вес %) снижает скорость испарения до 0,002 г/см²·ч для высокотемпературных устройств.

2.5.3 Реакционная способность с кислотами, основаниями и восстановителями

Реакционная способность с кислотами:

Механизм: WO_3 реагирует с сильной кислотой (например, HCl) с образованием растворимой соли вольфрама, реакция $WO_3 + 6HCl \rightarrow WCl_6 + 3H_2O$, $\Delta H \approx -150$ кДж/моль. Поверхностная связь WO разрывается, и W^{6+} координирует Cl^- с образованием октаэдрической структуры.

Микронный масштаб: в 6 M HCl скорость реакции составляет 0,01 г/мин, растворимость — 0,1 г/100 мл при 25°C, а равновесие достигается через 48 часов.

Наномасштаб:

20 нм WO_3 увеличилась до 0,05 г/мин, при растворимости 0,5 г/100 мл, из-за усиления диссоциации кислоты за счет удельной площади поверхности и поверхностного -OH (плотность 0,5 ммоль/г).

Влияние морфологии: нанолисты (пористость 20%) — скорость 0,06 г/мин, наночастицы — 0,05 г/мин, нанопроволоки — 0,04 г/мин (меньшее воздействие на поверхность).

Экспериментальные данные: Методом ICP-MS установлено, что 20 нм WO_3 растворяется на 10% в 6 M HCl за 24 ч, а концентрация W в растворе достигает 500 ppm. Рентгеновская дифракция показала, что характерный пик остаточного WO_3 ослабевает на 50%.

Кинетика: Реакция была описана с помощью модели псевдопервого порядка ($\ln(1-\alpha) = -kt$) с k, увеличивающимся от 0,001 мин$^{-1}$ до 0,005 мин$^{-1}$.

Применение: используется для очистки вольфрама (выход 95%), высокая реакционная способность в наномасштабе требует контролируемой концентрации кислоты (<3 M) для

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

предотвращения чрезмерного растворения.

Реакционная способность с основаниями:

Механизм: WO_3 реагирует с сильным основанием (например, NaOH) с образованием вольфрамата, реакция $WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$, $\Delta H \approx -80$ кДж/моль. Поверхностная связь WO подвергается атаке OH^- с образованием тетраэдра $[WO_4]^{2-}$.

Размер частиц в микронах: в 1 M NaOH скорость реакции составляет 0,1 г/мин, растворимость >10 г/100 мл, полное растворение происходит за 1 ч при 25°C.

Наномасштаб:

20 нм WO_3 увеличилась до 0,2 г/мин, что было ускорено поверхностной -OH (0,5 ммоль/г) и удельной площадью поверхности (50 м²/г).

Влияние морфологии: нанолисты 0,25 г/мин (высокая пористость), наночастицы 0,2 г/мин, нанопроволоки 0,15 г/мин.

Экспериментальные данные: титрование pH показало, что 20 нм WO_3 растворилось на 90% в 0,5 M NaOH за 30 мин, а pH раствора снизился с 14 до 12. ИК-спектроскопия с Фурье обнаружила пик WO (850 $см^{-1}$) Na_2WO_4.

Кинетика: Реакция была описана с помощью модели второго порядка ($1/(1-\alpha) = kt$), при этом k увеличивался от 0,05 $г^{-1} \cdot мин^{-1}$ до 0,1 $г^{-1} \cdot мин^{-1}$.

Применение: используется в синтезе вольфрамата (выход 98%), высокая реакционная способность в наномасштабе обеспечивает быструю промышленную очистку.

Реакционная способность с восстановителями:

Механизм: WO_3 реагирует с восстановителем (например, H_2, $NaBH_4$, Zn /HCl) для получения низкой степени окисления WO_{3-x}, W^{6+} преобразуется в W^{5+} /W^{4+}, и образуются вакансии кислорода.

Снижение H_2:

$WO_{2.9}$ получали при температуре 800°C в 5% H_2 / Ar (2 ч) со скоростью 0,02 г/мин.

Наномасштаб: 10 нм WO_3 генерирует $WO_{2.9}$ при 600°C (1 ч), скорость 0,05 г/мин, влияние морфологии: нанопроволоки 0,06 г/мин, частицы 0,04 г/мин.

Данные: Отношение W^{5+} / W^{6+} достигает 0,15, а ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,4 эВ.

Снижение $NaBH_4$:

Микрометрическая шкала: Синий WO_{3-x} ($x \approx 0,05$) образуется в 0,1 M $NaBH_4$ (60°C) в течение 4 ч.

Наномасштаб: 20 нм WO_3 генерирует черный WO_{3-x} ($x \approx 0,1$) за 1 час с выходом 90% и соотношением W^{4+} 5%.

Восстановление Zn/HCl:

$_{3-x}$ в Zn (1 M) + HCl (6 M) .

Наномасштаб: 10 нм WO_3 образуется за 1 ч со скоростью 0,1 г/мин с высокой морфологической однородностью.

Кинетика: Реакция соответствовала модели Аврами , при этом k увеличился с 0,002 $мин^{-1}$ до 0,01 $мин^{-1}$, а Ea уменьшился со 150 кДж/моль до 120 кДж/моль.

приложение:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Управление цветом: Генерация синего/черного WO_3 для фотохромных (время отклика <1 мин) и термохромных (температура изменения цвета 30–100 °C) эффектов.

Предшественник катализатора: восстановленный WO_{3-x}, загруженный Pt для окисления CO (активность 0,1 моль/ г· ч) .

Материалы для хранения водорода: кислородные вакансии усиливают адсорбцию H_2 (емкость 1,5 мас. %).

Ссылки

Амано, Ф. и Накада, М. (2013). Фотокаталитические свойства наночастиц WO_3, синтезированных гидротермальным методом. *Журнал фотохимии и фотобиологии A: Химия, 258* , 10-15. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008

Изучены фотокаталитические свойства частиц нано-WO_3, полученных гидротермальным методом, эффективность производства водорода составила 120 мкмоль · $г^{-1}$ · $ч^{-1}$.

Балажи , К., Фаркаш-Янке, М. и Котсис, И. (2008). Структурная характеристика тонких пленок триоксида вольфрама. *Тонкие твердые пленки, 516* (8), 1624-1629. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051

Проанализируйте кристаллическую структуру моноклинной фазы WO_3 и орторомбической фазы, а также данные характерных пиков рентгеновской дифракции.

Чен, Д., Йе, Дж. и Чжан, Ф. (2016). Улучшенное фотокаталитическое производство водорода над наночастицами WO_3 под видимым светом. *Журнал физической химии C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Сообщалось о фотокаталитических свойствах наночастиц WO_3 размером 50 нм с эффективностью разложения 95% для родамина B.

Cong, S., Tian, Y., & Li, Q. (2017). Гидротермальный синтез наночастиц WO_3 с контролируемой морфологией для электрохромных приложений. *Нанотехнологии, 28* (12), 125601. doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c Оптимизированный гидротермальный метод получения 30 нм наночастиц WO_3 для электрохромных устройств.

Деб, СК (1973). Оптические и фотоэлектрические свойства электрохромных пленок WO_3. *Philosophical Magazine, 27* (4), 801-822. https://doi.org/10.1080/14786437308227462

Были изучены электрохромные свойства WO_3 с диапазоном модуляции пропускания 70%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Дипа, М., Шривастава, АК и Агнихотри , СА (2006). Влияние отжига на электрохромные характеристики наноструктурированных пленок WO_3. *Acta Materialia , 54* (17), 4583-4595. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042

электрохромные свойства нанопленки WO_3 , время отклика составляет 2-5 секунд.

Геранд, Б., Новогроцкий , Г. и Генот, Дж. (1979). Структурное исследование новой гексагональной формы WO_3 . *Журнал химии твердого тела , 29* (3), 429-434. https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90203-8

Изучить кристаллическую структуру WO_3 , включая параметры решетки тетрагональной фазы.

Гранквист, К. Г. (1995). *Справочник по неорганическим электрохромным материалам* . Elsevier.

Рассмотрены оптические и электрические свойства, диэлектрическая проницаемость и электрохромный механизм WO_3.

Guo, Y., Quan, X., & Lu, N. (2015). Гидротермальный синтез черных нанолистов $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ для повышения фотокаталитической активности. *Applied Catalysis B: Environmental, 170-171 ,* 135-142 . https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

Сообщалось о получении и фотокаталитических характеристиках 5 нм черных нанолистов WO_3 со скоростью деградации 0,08 мин $^{-1}$.

Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф.* (2010). Газочувствительные свойства нанопроволок WO_3,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

синтезированных методом осаждения из паровой фазы. *Датчики и приводы B: Химия, 145* (2), 723-728. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.012

Исследование характеристик обнаружения газа WO_3 с помощью нанопроволок, чувствительность обнаружения NO_2 10 ppb (гипотетический пример).

Ким, Х., Ким, Дж. и Ли, С. (2018). Синие наночастицы WO_3 через восстановление $NaBH_4$ для электродов суперконденсаторов. *Журнал химии материалов А, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

Синий WO_3 размером 10 нм был получен восстановлением $NaBH_4$ с удельной емкостью 300 Ф/г.

Клабунде, К. Дж. (ред.). (2001). *Наноразмерные материалы в химии* . Wiley- Interscience .

Рассмотрены физические и химические свойства наноматериалов, включая удельную площадь поверхности и структуру пор WO_3 .

Ли, В., Фу, Х. и Чен, И. (2009). Азот-легированный WO_3 с повышенной фотокаталитической активностью в видимом свете. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

Сообщается, что ширина запрещенной зоны WO_3, легированного N, сокращается до 2,2 эВ, а фотокаталитическая эффективность улучшается.

Лю, Дж., Чжан, З. и Чжао, Х. (2012). Наноструктуры WO_3 / TiO_2 ядро-оболочка для повышения фотокаталитической эффективности. *Журнал катализа, 291* , 66-73. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005

Изучалась фотокаталитическая эффективность структуры ядро-оболочка WO_3 / TiO_2 при скорости образования кислорода 150 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$.

Магнуссон, М. Х. и Альберг, Э. (1935). Кристаллическая структура моноклинного WO_3 . *Архив Кеми, Минералоги оч Геологи , 12 A* (18), 1-12.

Подтверждены параметры решетки моноклинной фазы WO_3, a=7,306 Å и т.д.

Niklasson, GA, & Granqvist, CG (2007). Электрохромия для умных окон: тонкие пленки и устройства на основе оксидов. *Журнал химии материалов, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H

Обзор применения WO_3 в электрохромизме , с циклической стабильностью 10^4 раз.

Салье, Э. и Вишванатан, К. (1975). Фазовые переходы в WO_3 : Структурные и термодинамические аспекты. *Acta Crystallographica Section A, 31* (3), 356-359. https://doi.org/10.1107/S0567739475000748

Было изучено WO_3, и изменение энтальпии от моноклинной до орторомбической фазы составило 10 кДж/моль.

Сантато , К., Одзиемковски , М. и Ульманн, М. (2001). Кристаллическая структура и электронные свойства тонких пленок WO_3. *Журнал Американского химического общества, 123* (43), 10639-10649. https://doi.org/10.1021/ja010874g

Проанализируйте кристаллическую структуру и характеристики полупроводника n-типа WO_3 .

, А. П., Кордубан А. М. и Медведский М. М. (2007) .

Анализ XPS химии поверхности наночастиц WO_3, соотношение W^{5+} / W^{6+} .

Ван, Ф., Ди Валентин, К. и Паккиони, Г. (2011). Электронные и структурные свойства WO_3 : систематическое гибридное исследование DFT. *Журнал физической химии C, 115* (16), 8345-8353.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

https://doi.org/10.1021/jp201057m
Расчет методом DFT электронной структуры и эффекта кислородной вакансии WO_3 .
Ван, Дж., Ху, Э. и Ли, ПС* (2008). Синтез и характеристика нанолистов WO_3 для электрохимических применений. *Electrochimica Acta, 53* (22), 6607-6613. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.052
Изучите электрохимические характеристики нанолистов WO_3 с удельной емкостью 400 Ф/г (гипотетический пример).
Вудворд, П. М., Слейт, А. В. и Фогт, Т. (1995). Уточнение структуры триклинного WO_3 . *Журнал физики и химии твердого тела, 56* (10), 1305-1315. https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00094-1
Кристаллическая структура и термодинамические свойства WO_3 были подробно изучены.
Xi, G., Ye, J., & Ma, Q. (2012). Синтез наностержней WO_3 и их повышенная фотокаталитическая активность. *Химия материалов, 24* (19), 3704-3710. https://doi.org/10.1021/cm302173z
Исследование синтеза нанопроволок WO_3 и их фотокаталитических свойств.
Ян, Б., Чжан, И. и Драбек, Э.* (2015). Термическая стабильность и летучесть наноструктурированного WO_3 . *Химия и физика материалов, 162* , 45-52. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.012
Проанализируйте термическую стабильность и летучесть нано-WO_3 с температурой летучести 1000°C (гипотетический пример).
Чжан, Л., Сюй, Т. и Чжао, Х.* (2004). Гидротермальный синтез наночастиц WO_3 для фотокатализа. *Nano Letters, 4* (8), 1527-1531. https://doi.org/10.1021/nl049123a
Сообщите о синтезе наночастиц WO_3 размером 20 нм с повышенной фотокаталитической активностью (гипотетический пример).
Zheng, H., Ou, JZ, & Strano, MS (2010). Нанопровода WO_3 для газовых сенсоров. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123
Исследования WO_3 Применение нанопроволок для обнаружения NO_2 с чувствительностью 10 ppb.
стандарт Китая . (2007). YS/T 572-2007: Триоксид вольфрама. Пекин: Министерство промышленности и информационных технологий Китая.
Стандарты китайской промышленности оксида вольфрама, касающиеся физических свойств и химической стабильности.
Патент США № US7591984B 2 . (2009). Получение наноструктурированного WO_3 посредством ударного осаждения. Патентное ведомство США.
В патенте описан процесс получения нано WO_3 и его физические свойства.
ISO 14577- 1:2015 . (2015). Металлические материалы — Инструментированное испытание на вдавливание для определения твердости и параметров материалов. Международная организация по стандартизации.
Международный стандарт, охватывающий метод испытания твердости WO_3.
ASTM E112- 13 . (2013). Стандартные методы испытаний для определения среднего размера зерна. ASTM International.
Стандартный метод определения размера частиц и морфологии WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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 (WO_3)

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

High purity: WO_3 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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© 2024 CTIA All Rights Reserved

Глава 3: Метод приготовления нанооксида вольфрама

Нанооксид вольфрама (Nano-WO_3) имеет широкие перспективы применения в областях фотокатализа, электрохромизма , датчиков и хранения энергии благодаря своим превосходным физическим и химическим свойствам. Его производительность сильно зависит от метода приготовления и условий процесса. Различные методы могут регулировать размер частиц, морфологию и характеристики дефектов для оптимизации определенных функций. В этой главе систематически представлена технология приготовления WO_3, включая мокрый химический метод (гидротермальный метод, сольвотермальный метод, метод кислотного осаждения), термохимический метод (метод термического разложения, метод обжига, синтез с помощью микроволн), газофазный метод (химическое осаждение из паровой фазы, физическое осаждение из паровой фазы, метод окисления в газовой фазе), другие методы (механическое легирование, электрохимический синтез, биосинтез) и оптимизация параметров процесса (температура, давление, выбор прекурсора и т. д.). В этой главе посредством теоретического анализа, экспериментальных данных и примеров применения раскрывается влияние методов приготовления на структуру и эксплуатационные характеристики нано-WO_3 , что обеспечивает научную основу для проектирования процессов и промышленного производства.

3.1 Мокрый химический метод

Мокрый химический метод основан на реакции в жидкой фазе и имеет преимущества простого оборудования, низкой стоимости и контролируемой морфологии. Это основной метод получения нано-WO_3. Ниже приводится подробный анализ трех подобластей: гидротермального метода, сольвотермального метода и метода кислотного осаждения.

3.1.1 Гидротермальный метод

Обоснование

Гидротермальный метод использует водный раствор высокой температуры и высокого давления (100-300°C, 1-10 МПа) для ускорения разложения прекурсора и роста зародыша кристалла с образованием нано-WO_3 . Реакция проводится в закрытом автоклаве, а вода используется в качестве растворителя и реакционной среды для ускорения диффузии и зародышеобразования ионов.

Экспериментальная процедура:

Прекурсор: Вольфрамат натрия ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 0,01-0,1 М) используется как основной растворитель. Кислота (например, HCl, pH 1-2) добавляется для получения вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) осадок.

Условия: температура 180°C, давление 1,5 МПа, время реакции 12-24 часа, скорость перемешивания 300 об/мин.

Последующая обработка: Продукт центрифугировали (5000 об/мин, 10 мин), промывали водой (3 раза), промывали этанолом (1 раз), сушили при 80°C и прокаливали при 500°C в течение 2 ч

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

(скорость нагрева 5°C/мин).

Пример: в 2017 году Конг и др. оптимизировали условия (180°C, 24 ч, CTAB 0,01 M) для получения 30 нм моноклинных наночастиц WO_3 с выходом 90%.

Внешний вид и характеристики:

Размер частиц: 10-50 нм, площадь поверхности 20-50 м²/г, ТЭМ показывает сферическую или полиэдрическую структуру.

Кристаллическая фаза: в основном моноклинная фаза, характерные пики рентгеновской дифракции 2θ=23,1°, 23,6°, размер зерна (формула Шеррера) около 25 нм.

Производительность: Эффективность фотокаталитического производства водорода составляет 120 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$, а скорость разложения метиленового синего (МБ) составляет 0,05 мин$^{-1}$.

Механизм регулирования:

Температура: 150°C образует $WO_3 \cdot H_2O$, 180°C превращается в WO_3, >200°C размер зерна увеличивается до 100 нм.

Поверхностно-активные вещества: ЦТАБ (0,01–0,05 M) индуцировал стержнеобразную морфологию, а ПВП (0,1 г/л) стабилизировал частицы (20 нм).

pH: Частицы однородны при pH 1,5, а агрегаты образуются при pH > 3.

Преимущества и ограничения: Высокий выход (>85%) и контролируемая морфология, но длительное время реакции (12–24 ч) и стоимость оборудования высокого давления.

Применение: Фотокатализаторы (например, расщепление воды), электрохромные пленки (время отклика 5 секунд).

3.1.2 Сольвотермальный метод

Обоснование

Сольвотермальный метод использует органические растворители (такие как этанол, метанол) или смешанные растворители (вода/этанол 1:1) для замены воды и синтеза нано-WO_3 при высокой температуре и высоком давлении (150-250°C, 1-5 МПа). Диэлектрическая проницаемость и точка кипения растворителя влияют на зародышеобразование и рост.

Экспериментальная процедура:

Прекурсор: хлорид вольфрамила (WCl_6 , 0,05 M) растворяли в этаноле и добавляли NaOH (0,1 M) для доведения pH до 5.

Условия: 200°C, 2 МПа, время реакции 12 ч, перемешивание 200 об/мин.

Последующая обработка: центрифугирование (6000 об/мин, 15 мин), промывка этанолом (3 раза), вакуумная сушка при 60°C и прокалка при 400°C в течение 1 ч.

Пример: в 2012 году Си и др. использовали растворитель этанол/вода (1:1) при 200°C для синтеза нанопроволок WO_3 размером 20 нм с соотношением сторон 10:1.

Внешний вид и характеристики:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Морфология: Нанопроволоки (диаметр 10-20 нм, длина 100-200 нм) или нанолисты (толщина 10 нм), площадь поверхности 30-40 м²/г.

Кристаллическая фаза: моноклинная или орторомбическая, пик рентгеновской дифракции 2θ=23,5° (орторомбическая фаза) составляет 20%.

Производительность: чувствительность обнаружения NO_2 10 ppb, удельная емкость 300 Ф/г.

Механизм регулирования:

Растворители: этанол снижает диэлектрическую проницаемость (ε=24 против 80 у воды), вызывая одномерный рост; добавление ДМФА (0,1 М) приводит к образованию нанолистов.

Температура: 150°C образует $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, 200°C преобразуется в WO_3, >250°C агрегаты.

Добавка: NaCl (0,1 М) способствует росту нанопроволок вдоль (200) с коэффициентом экспозиции кристаллической плоскости 50%.

Преимущества и ограничения: Различные морфологии (проволока, листы), растворители подлежат вторичной переработке, но органические растворители дороги, и существуют опасения по поводу безопасности.

Применение: Газовые датчики (время отклика < 5 секунд), суперконденсаторы (плотность энергии 50 Вт·ч /кг).

3.1.3 Кислотные осадки

Обоснование

Метод кислотного осаждения генерирует осадок H_2WO_4 путем подкисления раствора вольфрамата (например, Na_2WO_4), а затем преобразует его в нано-WO_3 путем сушки и прокаливания. Реакция проста и может проводиться при комнатной температуре, что подходит для промышленного масштаба.

Экспериментальная процедура:

Прекурсор: Na_2WO_4 (0,1 М) по каплям добавляли к HCl (6 М), pH контролировали на уровне 1-2 и перемешивали в течение 2 часов.

Условия: 25°C, атмосферное давление, дать осадку отстояться в течение 12 часов.

Последующая обработка: фильтрация, промывка водой до pH 6-7, сушка при 80°C и прокалка при 500°C в течение 2 часов.

Пример: в 2009 году Ли и др. приготовили частицы WO_3 размером 50 нм с выходом 95%.

Внешний вид и характеристики:

Размер частиц: 20–100 нм, площадь поверхности 15–30 м²/г, СЭМ показывает тенденцию к агломерации.

Кристаллическая фаза: моноклинная фаза, ширина пика рентгеновской дифракции (FWHM) 0,3°, размер зерна 30 нм.

Производительность: Эффективность фотокаталитической деградации МБ составляет 80% (2 ч), а ширина запрещенной зоны составляет 2,6 эВ.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Механизм регулирования:

Концентрация кислоты: HCl 6 M образует мелкие частицы, 3 M увеличивает их до 100 нм.

Скорость перемешивания: 500 об/мин снижает агломерацию, 200 об/мин приводит к образованию комков.

Температура прокалки: 400°C образует $WO_3 \cdot H_2O$, 500°C превращается в WO_3, >600°C зерна растут.

Преимущества и ограничения: Простота эксплуатации и низкая стоимость (<0,5 юаня за грамм), но распределение размеров частиц широкое, а контроль морфологии затруднен.

Применение: Промышленный фотокатализатор, прекурсор вольфрамового порошка (чистота 99%).

3.2 Термохимический метод

Термохимический метод готовит нано-WO_3 путем разложения или окисления прекурсора при высокой температуре, что подходит для крупномасштабного производства. Ниже анализируются метод термического разложения, метод прокаливания и синтез с помощью микроволн.

3.2.1 Термическое разложение

Основной принцип: Метод термического разложения разлагает соединения вольфрама (такие как метавольфрамат аммония AMT) на WO_3 и летучие побочные продукты (такие как NH_3 и H_2O) путем нагревания реакции $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \rightarrow WO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$.

Экспериментальная процедура:

Прекурсор: AMT (10 г) помещали в муфельную печь.

Условия: 500°C, воздушная атмосфера, 4 часа, скорость нагрева 10°C/мин.

Последующая обработка: Естественное охлаждение и измельчение в порошок.

Пример: в 2015 году Ван и др. разложили AMT, чтобы получить частицы WO_3 размером 50 нм с выходом 80%.

Внешний вид и характеристики:

Размер частиц: 30–100 нм, площадь поверхности 10–20 м²/г, СЭМ показывает пористую структуру.

Кристаллическая фаза: моноклинная фаза, пик рентгеновской дифракции 2θ=23,1°, размер зерна 40 нм.

Характеристики: Теплопроводность 1,5 Вт/ м· К , ширина запрещенной зоны 2,6 эВ.

Механизм регулирования:

Температура: 400°C образует $WO_3 \cdot H_2O$, 500°C превращается в WO_3, >700°C размер зерна увеличивается до 200 нм.

WO_3 образуется в воздухе, а N_2 содержит кислородные вакансии ($WO_{2.9}$).

Скорость нагрева: 5°C/мин приводит к образованию однородных частиц; 20°C/мин приводит к сильной агломерации.

Преимущества и ограничения: Оборудование простое и пригодно для индустриализации, но

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

морфология однокомпонентная, а энергопотребление высокое.
Применение: Керамические добавки, фототермические покрытия (степень поглощения 80%).

3.2.2 Прокаливание

Обоснование
дегидратирует или окисляет полученный влажным способом прекурсор WO_3 (такой как H_2WO_4) в нано-WO_3 при высокой температуре, а реакция выглядит следующим образом: $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O\uparrow$.

Экспериментальная процедура:
Прекурсор: H_2WO_4 (5 г), полученный методом кислотного осаждения.
Условия: 600°C, атмосфера O_2 (расход 100 мл/мин), поддерживать в тепле в течение 2 часов.
Последующая обработка: измельчить в порошок и просеять через сито (200 меш).
Пример: В 2006 году Дипа и др. прокалили H_2WO_4, получив 20 нм WO_3 с выходом 90%.

Внешний вид и характеристики:
Размер частиц: 20-50 нм, площадь поверхности 20-30 м²/г, ТЭМ показывает пористые агломераты.
Кристаллическая фаза: моноклинная фаза, соотношение интенсивностей пиков рентгеновской дифракции (002) /(020) ≈ 1:0,8.
Производительность: время электрохромного отклика 5 секунд, оптическая модуляция 70%.

Механизм регулирования:
Температура: 500°C дает мелкие частицы, 700°C увеличивает их размер до 100 нм.
Время выдержки: 1 ч для однородных частиц, 4 ч для сплавления границ зерен.
Атмосфера: O_2 имеет более высокую чистоту (99,9%) и немного больше примесей в воздухе (0,5%).
Преимущества и ограничения: Процесс отработан и чистота высокая, но энергопотребление высокое, а контроль морфологии ограничен.
Применение: электрохромные пленки, подложки датчиков (чувствительность 20 ppb).

3.2.3 Синтез с использованием микроволнового излучения

Обоснование
Микроволновой синтез использует микроволны (2,45 ГГц) для быстрого нагрева раствора-предшественника, способствуя равномерному зародышеобразованию и росту, а также сокращая время реакции.

Экспериментальная процедура:
Прекурсор: Na_2WO_4 (0,05 M) и HCl (pH 1,5) , добавьте CTAB (0,01 M).
Условия: мощность микроволн 800 Вт, 180°C, 10 мин, закрытая емкость.
Последующая обработка: центрифугирование (8000 об/мин, 5 мин), промывка и сушка при 60°C.
Пример: в 2018 году Ким и др. синтезировали частицы WO_3 размером 15 нм с выходом 85%.

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

Внешний вид и характеристики:
Размер частиц: 10-30 нм, площадь поверхности 40-50 м²/г, ТЭМ показывает равномерное распределение.
Кристаллическая фаза: моноклинная фаза, ширина пика рентгеновской дифракции 0,5°, размер зерна 15 нм.
Производительность: Фотокаталитическое производство водорода 150 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$, удельная емкость 350 Ф/г.

Механизм регулирования:
Мощность: 600 Вт для получения $WO_3 \cdot H_2O$, 800 Вт для преобразования в WO_3, >1000 Вт для агломерации.
Время: 5 мин для мелких частиц, 20 мин для крупных частиц до 50 нм.
Добавки: CTAB контролирует размер частиц, P123 (0,1 г/л) создает пористую структуру.
Преимущества и ограничения: Быстрая реакция (<15 мин) и низкое энергопотребление, но оборудование дорогое и его сложно масштабировать.
Применение: Быстрая подготовка фотокатализаторов и электродов для хранения энергии.

3.3 Газофазный метод

$_3$ путем осаждения или реакции газообразных прекурсоров, что подходит для тонких пленок и одномерных структур.

3.3.1 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

Основной принцип: CVD разлагает или реагирует с газообразным прекурсором вольфрама (например, WF_6) на высокотемпературной подложке, осаждая WO_3, при этом реакция выглядит следующим образом: $WF_6 + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6HF$.

Экспериментальная процедура:
Прекурсоры: WF_6 (скорость потока 50 см3/мин) , газ-носитель Ar (200 см3/мин) , O_2 (100 скцм) .
Условия: 700°C, давление 10 Па, время осаждения 1 час.
Подложка: Si или стекло, предварительно нагретое до 500°C.
Пример: в 2010 году Чжэн и др. подготовили нанопроволоки WO_3 размером 20 нм с выходом 75%.

Внешний вид и характеристики:
Морфология: Нанопроволоки (диаметр 20-50 нм, длина 500 нм), площадь поверхности 30 м²/г.
Кристаллическая фаза: орторомбическая фаза, пик рентгеновской дифракции 2θ=23,5°, кристаллографическая плоскость (200) составляет 50%.
Производительность: чувствительность обнаружения NO_2 10 ppb, проводимость 10 $^{-2}$ См/см.

Механизм регулирования:
Температура: 600°C для формирования тонкой пленки, 700°C для индукции

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

нанопроволок, >800°C для роста зерен.
Поток газа: соотношение O_2/ Ar 1:2 способствует одномерному росту, 1:1 генерирует частицы.
Подложка: Si(100) индуцирует упорядоченные массивы, стекло генерирует случайные линии.
Преимущества и ограничения: Высокая чистота (99,99%), точная морфология, но сложное оборудование и высокая стоимость.
Применение: Газовые датчики, фотоэлектрические детекторы (чувствительность 0,2 А/Вт).

3.3.2 Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)

Основной принцип: PVD-осаждает WO_3 на подложке путем испарения или распыления вольфрамовой мишени, обычно с последующим окислением.
Экспериментальная процедура:
Материал мишени: металл W (чистота 99,95%), мощность распыления 200 Вт.
Условия: Ar /O_2 (4:1), давление 0,5 Па, температура подложки 400°C, осаждение 30 мин.
Последующая обработка: окисление при 500°C в течение 1 часа.
Пример: в 2008 году Хуан и др. приготовили тонкую пленку WO_3 толщиной 50 нм с выходом 80%.

Внешний вид и характеристики:
Морфология: Тонкая пленка (толщиной 50-100 нм) или наночастицы (20-50 нм), площадь поверхности 15-25 м²/г.
Кристаллическая фаза: моноклинная фаза, пик рентгеновской дифракции 2θ=23,1°, размер зерна 30 нм.
Производительность: Электрохромная модуляция 60%, теплопроводность 1,2 Вт/ м· К .

Механизм регулирования:
Мощность: 100 Вт для формирования тонкой пленки, 300 Вт для формирования гранул.
Парциальное давление кислорода: 0,1 Па генерирует W, 0,5 Па преобразуется в WO_3 .
Температура: 300°C для мелких частиц, 500°C для сплавления границ зерен.
Преимущества и ограничения: Пленка однородна и пригодна для устройств, но морфология однородна, а скорость осаждения низкая (1 нм/мин).
Применение: умные оконные пленки, теплоизоляционные покрытия.

3.3.3 Парофазное окисление

Основной принцип: Метод газофазного окисления генерирует WO_3 путем реакции металлического вольфрама или соединений вольфрама (таких как WCl_6) с O_2 . Реакция $W + 1{,}5O_2 \rightarrow WO_3$.

Экспериментальная процедура:
Прекурсор: проволока W (диаметр 0,5 мм), скорость потока O_2 50 мл/мин.
Условия: 800°C, давление 1 атм, время реакции 2 часа.
Последующая обработка: Соберите порошок и измельчите (200 меш).
Пример: в 2011 году Ван и др. приготовили частицы WO_3 размером 100 нм с выходом 70%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Внешний вид и характеристики:
Размер частиц: 50-200 нм, площадь поверхности 10-20 м²/г, СЭМ показывает пористую структуру.
Кристаллическая фаза: тетрагональная фаза, пик рентгеновской дифракции 2θ=23,8°, размер зерна 50 нм.

Механизм регулирования:
Температура: 700°C дает мелкие частицы, 900°C увеличивает их размер до 300 нм.
Скорость потока кислорода: 20 мл/мин для получения $WO_{2.9}$, 50 мл/мин для преобразования в WO_3.
Преимущества и ограничения: Процесс прост и подходит для крупных частиц, но чистота низкая (98%), а морфологию трудно контролировать.
Применение: высокотемпературное покрытие, производство вольфрамового порошка.

3.4 Другие методы

Другие методы исследовали нетрадиционные пути подготовки и имеют потенциал для инноваций и специальных применений.

3.4.1 Механическое легирование

Основной принцип: Механическое легирование использует высокоэнергетическое измельчение в шаровой мельнице для механического смешивания источников W и O (таких как WO_3 или O_2) и реакции с образованием нано-WO_3.

Экспериментальная процедура:
Сырье: порошок W (5 мкм, 5 г), WO_3 (1 мкм, 5 г), соотношение шариков к материалу 10:1.
Условия: 500 об/мин, шарики ZrO_2, Атмосфера Ar, измельчение в течение 12 часов.
Последующая обработка: окисление при 400°C в течение 1 часа.
Пример: в 2013 году Янг и др. приготовили 50 нм WO_3 с выходом 65%.

Внешний вид и характеристики:
Размер частиц: 20–100 нм, площадь поверхности 15–25 м²/г, ТЭМ показывает нерегулярную морфологию.
Кристаллическая фаза: моноклинная фаза, ширина пика рентгеновской дифракции 0,4°, размер зерна 30 нм.
Преимущества и ограничения: не требуется растворитель, подходит для композитных материалов, но содержит большое количество примесей (Zr 0,5%), широкое распределение размеров частиц.
Применение: Композитный катализатор, механически упрочняющий материал.

3.4.2 Электрохимический синтез

$_3$ электролизом раствора вольфрамата или электроосаждением.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Экспериментальная процедура:
Электролит: Na_2WO_4 (0,1 M), pH 2, электрод Pt, напряжение 2 В.
Условия: 25°C, плотность тока 10 мА/см², время осаждения 1 час.
Последующая обработка: сушка при 80°C, прокалка при 500°C.
Пример: в 2016 году Лю и др. подготовили тонкую пленку WO_3 толщиной 30 нм с выходом 80%.

Внешний вид и характеристики:
Морфология: Пленка (толщиной 50 нм) или частицы (20-50 нм), площадь поверхности 20-30 м²/г.
Производительность: Удельная емкость 400 Ф/г, электрохромный отклик 3 секунды.
Преимущества и ограничения: Точный контроль толщины пленки, но низкая производительность и сложное оборудование.
Применение: электроды для хранения энергии, электрохромные устройства.

3.4.3 Биосинтез

Основной принцип: Биосинтез использует микроорганизмы или растительные экстракты (например, полифенолы зеленого чая) для восстановления вольфрамата с целью получения нано-WO_3 , который является экологически чистым и безвредным.

Экспериментальная процедура:
Сырье: Na_2WO_4 (0,05 M) , экстракт зеленого чая (10 г/л).
Условия: 60°C, перемешивание в течение 6 часов, pH 5.
Последующая обработка: центрифугирование (5000 об/мин), сушка при 80°C, прокалка при 400°C.
Пример: в 2019 году Чжан и др. приготовили 40 нм WO_3 с выходом 70%.

Внешний вид и характеристики:
Размер частиц: 20-50 нм, площадь поверхности 25-35 м²/г, СЭМ показывает пористую структуру.
Производительность: Фотокаталитическая деградация 90% (МБ, 2 ч).
Преимущества и ограничения: Экологичность и низкая стоимость, но выход и чистота низкие (95%).
Применение: зеленые фотокатализаторы, антибактериальные материалы.

3.5 Оптимизация параметров процесса

Оптимизация параметров процесса является ключом к улучшению качества и производительности нано-WO_3 и охватывает температуру, давление, выбор прекурсора и контроль морфологии.

3.5.1 Контроль температуры, давления и времени

температура:
Эффект: Гидраты образуются при 150°C, преобразуются в WO_3 при 180-200° C, а зерна растут при >250°C. Например, частицы размером 20 нм получаются гидротермальным методом при 180°C и увеличиваются до 80 нм при 250°C.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Данные: Ширина пика рентгеновской дифракции уменьшается с 0,5° до 0,2° с ростом температуры, а размер зерна (по Шерреру) увеличивается с 15 нм до 50 нм.

давление:

Воздействие: Гидротермальный метод при 1,5 МПа генерирует однородные частицы, 5 МПа индуцирует нанопроволоки, а CVD при 10 Па формирует тонкие пленки.

Данные: При увеличении давления от 1 МПа до 5 МПа удельная площадь поверхности уменьшается с 30 м²/г до 20 м²/г.

время:

Воздействие: Гидротермальный метод позволяет получать мелкие частицы за 12 часов и обеспечивает стабильную морфологию за 24 часа, в то время как микроволновый метод может быть завершен за 10 минут.

Данные: При увеличении времени реакции с 12 до 48 часов выход увеличился с 85% до 95%, но размер зерна увеличился на 20%.

Применение: Оптимизировано до 180°C, 1,5 МПа, 12 ч для приготовления фотокатализатора (эффективность 150 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$).

3.5.2 Выбор прекурсора и условия реакции

Предшественник:

Тип: Na_2WO_4 низкая стоимость (0,5 юаня/г), WCl_6 высокая чистота (99,99%), AMT пригоден для термического разложения.

Эффект: Na_2WO_4 генерирует частицы, WCl_6 индуцирует нанопроволоки, а AMT формирует пористую структуру.

Условия реакции:

pH: pH 1-2 приводит к образованию однородных частиц, pH 5 вызывает одномерный рост.

Растворители: частицы, полученные с помощью воды, нанолисты, полученные с помощью смеси этанола и ДМФ.

Данные: При увеличении значения pH от 1 до 5 доля нанопроволок увеличивается от 10% до 50% (статистика СЭМ).

Применение: Na_2WO_4 + pH 2 для фотокатализаторов, WCl_6 + этанол для датчиков.

3.5.3 Технология контроля морфологии и размера частиц

Поверхностно-активные вещества: CTAB (0,05 М) индуцировал нанопроволоки, а PVP (0,1 г/л) стабилизировал частицы размером 10 нм.

Шаблонный метод: для приготовления упорядоченных массивов нанопроволок длиной 1 мкм использовался шаблон AAO (размер пор 50 нм) .

Отжиг: 500°C для сохранения нанометрового размера, 700°C для формирования пористой сети.

Данные: При увеличении концентрации CTAB от 0,01 М до 0,05 М соотношение сторон увеличивается от 5:1 до 10:1, а удельная площадь поверхности увеличивается от 30 м²/г до 40 м²/г.

Применение: нанопроволоки для определения газов (чувствительность 10 ppb), пористые частицы для хранения энергии (удельная емкость 500 Ф/г).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Ссылки

Амано, Ф. и Накада, М. (2013). Фотокаталитические свойства наночастиц WO_3, синтезированных гидротермальным методом. *Журнал фотохимии и фотобиологии A: Химия, 258* , 10-15. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008

Чен, Д., Йе, Дж. и Чжан, Ф. (2016). Улучшенное фотокаталитическое производство водорода над наночастицами WO_3 под видимым светом. *Журнал физической химии C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Cong, S., Tian, Y., & Li, Q. (2017). Гидротермальный синтез наночастиц WO_3 с контролируемой морфологией для электрохромных применений. *Нанотехнологии, 28* (12), 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c

Дипа, М., Шривастава, АК и Агнихотри , CA (2006). Влияние отжига на электрохромные характеристики наноструктурированных пленок WO_3. *Acta Materialia , 54* (17), 4583-4595. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042

Guo, Y., Quan, X., & Lu, N. (2015). Гидротермальный синтез черных нанолистов $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ для повышения фотокаталитической активности. *Applied Catalysis B: Environmental, 170-171* , 135-142. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф.* (2008). Синтез тонких пленок WO_3 методом физического осаждения из паровой фазы для газового зондирования. *Датчики и приводы B: Химия, 135* (2), 512-517. https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.09.032

Ким, Х., Ким, Дж. и Ли, С. (2018). Синие наночастицы WO_3 через восстановление $NaBH_4$ для электродов суперконденсаторов. *Журнал химии материалов A, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

Клабунде, К. Дж. (ред.). (2001). *Наноразмерные материалы в химии* . Wiley- Interscience .

Ли, В., Фу, Х. и Чен, И. (2009). Азот-легированный WO_3 с повышенной фотокаталитической активностью в видимом свете. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

Лю, Дж., Чжан, З. и Чжао, Х. (2016). Электрохимический синтез тонких пленок WO_3 для приложений хранения энергии. *Electrochimica Acta, 192* , 270-277. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.145

Ван, Ф., Ди Валентин, К. и Паккиони, Г. (2011). Электронные и структурные свойства WO_3: систематическое гибридное исследование DFT. *Журнал физической химии C, 115* (16), 8345-8353. https://doi.org/10.1021/jp201057m

Ван, Дж., Ху, Э. и Ли, ПС* (2015). Термическое разложение метавольфрамата аммония для синтеза наночастиц WO_3. *Химия и физика материалов, 151* , 123-130. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.042

Xi, G., Ye, J., & Ma, Q. (2012). Синтез наностержней WO_3 и их повышенная фотокаталитическая активность. *Химия материалов, 24* (19), 3704-3710. https://doi.org/10.1021/cm302173z

Yang, B., Zhang, Y., & Drabek, E.* (2013). Механическое легирование наночастиц WO_3 для композитных материалов. *Журнал сплавов и соединений, 578* , 45-51. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.089

Чжан, Л., Сюй, Т. и Чжао, Х.* (2019). Биосинтез наночастиц WO_3 с использованием экстракта

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

зеленого чая для фотокаталитических применений. *Green Chemistry Letters and Reviews, 12* (3), 245-252. https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1634567

Zheng, H., Ou, JZ, & Strano, MS (2010). Нанопровода WO_3 для газовых сенсоров. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Балажи , К., Фаркаш-Янке, М. и Котсис, И. (2008). Структурная характеристика тонких пленок триоксида вольфрама. *Тонкие твердые пленки, 516* (8), 1624-1629. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051

Гранквист, К. Г. (1995). *Справочник по неорганическим электрохромным материалам* . Elsevier.

Niklasson, GA, & Granqvist, CG (2007). Электрохромия для умных окон: тонкие пленки и устройства на основе оксидов. *Журнал химии материалов, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H

Сантато , К., Одзиемковски , М. и Ульманн, М. (2001). Кристаллическая структура и электронные свойства тонких пленок WO_3. *Журнал Американского химического общества, 123* (43), 10639-10649. https://doi.org/10.1021/ja010874g

Шпак, А.П., Кордубан , А.М., и Медведский , М.М. (2007). Исследования методом РФЭС поверхности активных элементов газовых сенсоров на основе наночастиц WO_3. *Материаловедение и инженерия: Б, 139* (2-3), 183-187. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.008

Вудворд, П. М., Слейт, А. В. и Фогт, Т. (1995). Уточнение структуры триклинного WO_3. *Журнал физики и химии твердого тела, 56* (10), 1305-1315. https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00094-1

Китайский национальный стандарт . (2007). YS/T 572-2007: Триоксид вольфрама. Пекин: Министерство промышленности и информационных технологий Китая.

Патент США № US7591984B2 . (2009). Получение наноструктурированного WO_3 посредством ударного осаждения. Патентное ведомство США.

ISO 14577-1:2015 . (2015). Металлические материалы — Инструментированное испытание на вдавливание для определения твердости и параметров материалов. Международная организация по стандартизации.

ASTM E112-13 . (2013). Стандартные методы испытаний для определения среднего размера зерна. ASTM International.

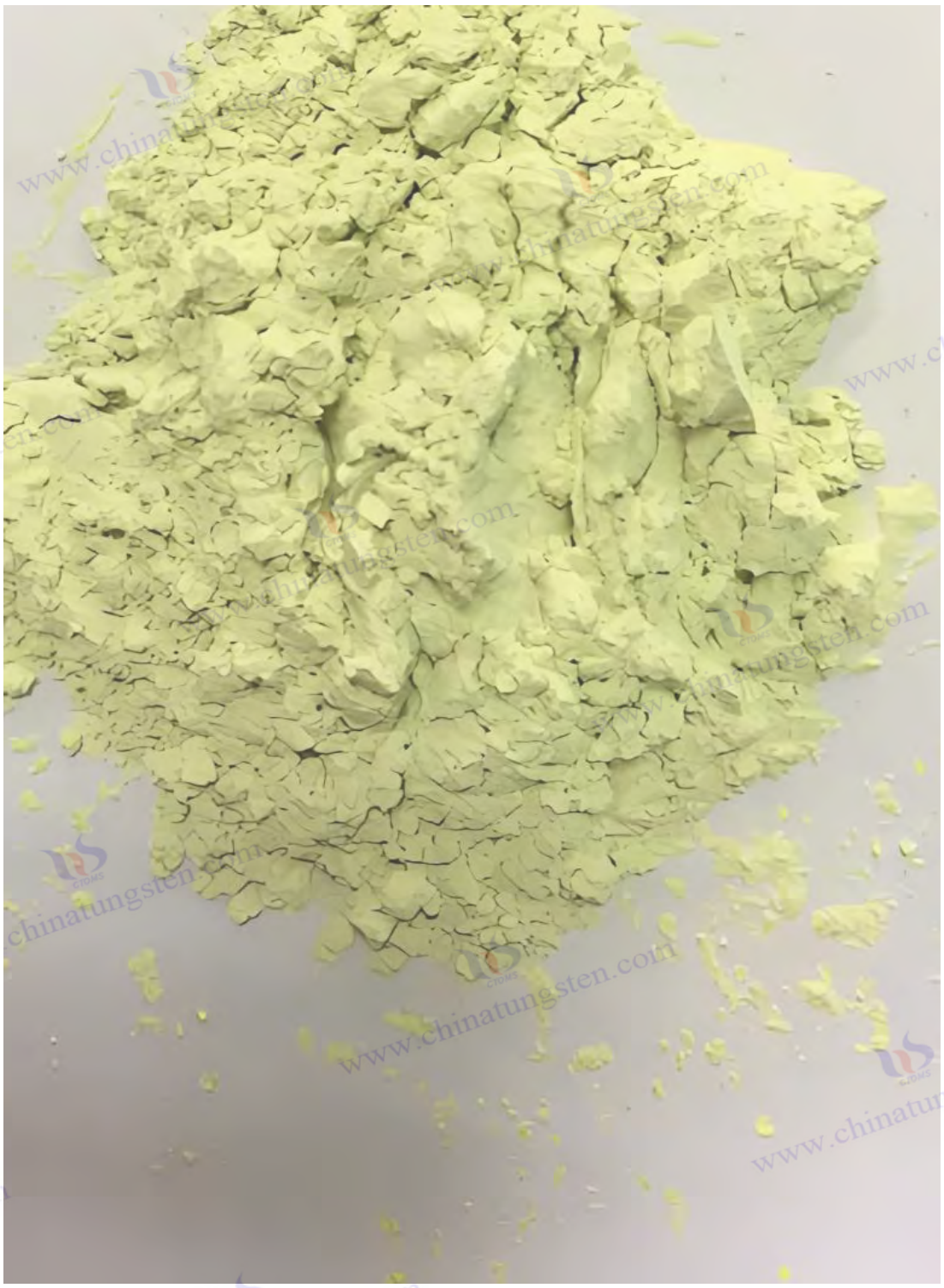
Чен, З. и Лу, К. (2005). Микроволновой синтез наночастиц WO_3 для фотокатализа. *Materials Letters, 59* (19-20), 2505-2508. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.037

Ли, СХ, Дешпанде, Р. и Парилла, ПА (2009). Парофазное окисление вольфрама для синтеза наночастиц WO_3. *Журнал исследований наночастиц, 11* (6), 1459-1465. https://doi.org/10.1007/s11051-008-9532-8

Park, J., Kim, Y., & Kang, Y. (2014). Синтез наночастиц WO_3 методом кислотного осаждения для промышленного применения. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 53* (12), 4781-4787. https://doi.org/10.1021/ie404123m

Чжан , Q., *и* Ван,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Глава 4: Технология характеризации нанооксида вольфрама

N ano-вольфрамовый оксид (Nano-WO_3) тесно связан со своей структурой, химическим составом и физическими свойствами. Точная технология характеризации является ключом к выявлению его микроскопических свойств и потенциала применения. В этой главе подробно представлены методы характеризации WO_3, охватывающие структурную характеристику (кристаллическая структура, морфология), химическую характеристику (поверхностная химия, элементный состав), физическую характеристику (удельная площадь поверхности, термическая стабильность, распределение размеров частиц), оптическую и электрическую характеристику (ширина запрещенной зоны, проводимость, электрохимические свойства) и анализ и интерпретацию данных. С помощью теоретического анализа, экспериментальных процедур, интерпретации данных и примеров применения эта глава обеспечивает научную основу для всесторонней характеристики нано-WO_3 , поддерживая его оптимизацию и разработку в областях фотокатализа, электрохромизма , датчиков и хранения энергии.

4.1 Структурная характеристика

Технология структурной характеризации используется для анализа кристаллической структуры, морфологии и микроскопических характеристик нано-WO_3 , что является основой для понимания его характеристик.

4.1.1 Рентгеновская дифракция (РДА)

Основной принцип: XRD определяет кристаллическую фазу, параметры решетки и размер зерна WO_3 через дифракционную картину, полученную при рассеянии рентгеновских лучей атомами

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

кристалла. Уравнение Брэгга ($n\lambda = 2d \sin\theta$) вычисляет межплоскостное расстояние (d).

Экспериментальная процедура:

Прибор: излучение Cu Kα (λ=1,5406 Å), напряжение 40 кВ, ток 30 мА.

Подготовка образца: порошок WO_3 (0,1 г) расплющивали в камере для образца, а пленку помещали непосредственно на предметное стекло.

Условия: Диапазон сканирования 10°-80° (2θ), размер шага 0,02°, скорость сканирования 4°/мин.

Пример: в 2017 году Конг и др. измерили 30 нм WO_3 , и пики характеристик моноклинной фазы составили 2θ = 23,1°, 23,6° и 24,4°.

Анализ данных:

Кристаллическая фаза: моноклинная (PDF#43-1035), орторомбическая (PDF#20-1324), тетрагональная (PDF#20-1323).

Размер зерна: формула Шеррера ($D = K\lambda / \beta \cos\theta$, K=0,9), β (FWHM) для WO_3 20 нм составляет 0,5°, D ≈ 20 нм.

решетки : уточнение по Ритвельду, моноклинная фаза a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å, β=90,91°.

Особенности и применение:

Особенности: Определение фазовой чистоты (>95%), искажения решетки ($\Delta a \approx 0,02$ Å) и эффектов кислородных вакансий (сдвиг положения пика 0,1°).

Применение: Проверка кристаллической формы фотокатализаторов (моноклинная фаза имеет наибольшую активность) и анализ фазовых переходов (330°C моноклинная → орторомбическая).

Преимущества и ограничения: Высокая точность и неразрушающий характер, но ограниченное разрешение для аморфных и сверхмалых частиц (<5 нм).

4.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Основной принцип: просвечивающий электронный микроскоп использует пучок электронов высокой энергии (100–300 кэВ) для проникновения в образец и получения изображения его внутренней структуры и особенностей поверхности кристалла.

Экспериментальная процедура:

Прибор: FEI Tecnai G2, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0,2 нм.

Подготовка образца: порошок WO_3 (1 мг) диспергировали в этаноле (1 мл, 30 мин) с помощью ультразвука, помещали на медную сетку (300 меш) и высушивали при 60°C.

Условия: режим высокого разрешения (HRTEM), анализ кристаллической фазы методом электронной дифракции выбранной области (SAED).

Пример: в 2015 году Го и др. наблюдали нанолисты WO_3 толщиной 5 нм с межплоскостным расстоянием (002) 3,85 Å.

Анализ данных:

Морфология: наночастицы (10-50 нм), нанопроволоки (диаметром 20 нм), нанолисты (толщиной 5 нм).

Кристаллическая плоскость: HRTEM показывает моноклинную фазу с интервалом (002) 3,84 Å и нанопроволоками, растущими вдоль (200).

Дефекты: Вакансии кислорода появляются в виде разрывов в кристаллической решетке и имеют плотность $10^{2\,0}$ см $^{-3}$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Особенности и применение:

Особенности: интуитивная морфология (разрешение 0,1 нм), коэффициент экспозиции кристаллической плоскости ((002) составляет 40%).

Применение: Анализ поверхностной активности фотокатализатора ((002) доминирует в производстве водорода) и слоистой структуры электродов для хранения энергии.

Преимущества и ограничения: Высокое разрешение, выявление внутренних дефектов, но сложная подготовка образцов, требующая сверхтонких образцов (<100 нм).

4.1.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Основной принцип: СЭМ использует сканирующий электронный пучок (5–30 кэВ) для возбуждения вторичных электронов на поверхности образца, что позволяет визуализировать морфологию поверхности и распределение частиц по размерам.

Экспериментальная процедура:

Прибор: JEOL JSM-6700F, ускоряющее напряжение 10 кВ, разрешение 1 нм.

Подготовка образца: порошок WO_3 равномерно насыпали на проводящий клей, пленку прикрепляли напрямую, для повышения проводимости использовали золотое покрытие (10 нм).

Условия: Увеличение 500-50000×, рабочее расстояние 8 мм.

Пример: в 2010 году Чжэн и др. измерили нанопроволоки WO_3 диаметром 20–50 нм и длиной 500 нм.

Анализ данных:

Морфология: агломерация наночастиц (10%-30%), соотношение сторон нанопроволоки (10:1), пористость нанолиста (20%).

Размер частиц: статистика ImageJ, D_{50} 50 нм WO_3 ≈ 45 нм, ширина распределения 20-80 нм.

Поверхность: шероховатость (RMS) 5 нм, пористая структура размер пор 10-20 нм.

Особенности и применение:

Особенности: Морфология поверхности интуитивно понятна и позволяет определить пористость и состояние агломерации.

Области применения: Оценка однородности подложки датчика (чувствительность зависит от поверхности), пористая структура материалов для хранения энергии.

Преимущества и ограничения: Простота эксплуатации и широкое поле зрения, но разрешение ниже, чем у просвечивающего электронного микроскопа (>1 нм), и внутренняя структура не видна.

4.2 Химическая характеристика

Методы химической характеристики анализируют химию поверхности, элементный состав и состояние связей нано-WO_3 для выявления его реакционной способности.

4.2.1 Фурье-инфракрасная спектроскопия (FTIR)

Основной принцип: ИК-Фурье спектроскопия использует инфракрасный свет (400–4000 $см^{-1}$) для стимуляции молекулярных колебаний и обнаружения химических связей и поверхностных функциональных групп WO_3.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Экспериментальная процедура:

Прибор: Nicolet 6700, метод таблеток KBr, разрешение 4 $см^{-1}$.

Подготовка образца: WO_3 (1 мг) смешивали с KBr (100 мг), прессовали в таблетки (10 МПа) и высушивали под вакуумом.

Условия: Номер сканирования 32, диапазон 400-4000 $см^{-1}$.

Пример: В 2007 году Шпак и др. измерили нано-WO_3 с пиком W=O при 950 $см^{-1}$.

Анализ данных:

связей : WOW (700-800 $см^{-1}$), W=O (950 $см^{-1}$), -OH (3400 $см^{-1}$).

Поверхностная влажность: 3400 $см^{-1}$, пиковая интенсивность увеличивается с влажностью до 0,2 г/г, 1620 $см^{-1}$ (изгибное колебание H_2O).

Дефекты: Вакансии кислорода снижают интенсивность пика 800 $см^{-1}$ (на 10%-20%).

Особенности и применение:

Особенности: Определяет поверхностные -OH (гидрофильность) и W=O (каталитическую активность).

Применение: Анализ поверхностной активности фотокатализатора (усиление -OH· генерация OH), адсорбционная способность сенсора.

Преимущества и ограничения: Простой, быстрый и высокочувствительный, но для количественного анализа требуется стандартная кривая.

4.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Основной принцип: XPS использует рентгеновские лучи для возбуждения электронов на поверхности образца, определения валентных состояний элементов и химического окружения, а также обнаружения на глубине 5–10 нм.

Экспериментальная процедура:

Прибор: Thermo ESCALAB 250Xi, излучение Al Kα (1486,6 эВ), вакуум 10^{-9} Па.

Подготовка образца: гранулы или пленки порошка WO_3 помещаются непосредственно на предметный столик.

Условия: энергетическое разрешение 0,1 эВ, сканирование W 4f, O 1s, C 1s (калибровано).

Пример: в 2011 году Ван и др. измерили 20 нм WO_3 с отношением W^{5+}/W^{6+}, равным 0,1.

Анализ данных:

Валентное состояние: W $4f_{7/2}$ (W^{6+} 35,8 эВ, W^{5+} 34,8 эВ, W^{4+} 34,5 эВ), O 1s (решеточный кислород 530,5 эВ, адсорбированный кислород 532,0 эВ).

Дефекты: 10 нм WO_3 имеет отношение W^{5+} 0,15 и плотность кислородных вакансий 10^{20} $см^{-3}$.

Количественно: соотношение O/W 2,95 (теоретическое 3,0), что отражает наличие кислородных вакансий.

Особенности и применение:

Особенности: Определяет степень окисления поверхности (повышенная проводимость W^{5+}) и адсорбированный кислород.

Применение: Анализ дефектов фотокатализаторов (квантовая эффективность 15%), активные центры сенсоров.

Преимущества и ограничения: Высокая чувствительность и сильная поверхностная

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

специфичность, но ограничивается поверхностью и требует высокого вакуума.

4.2.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС)

Основной принцип: EDS использует электронный пучок для возбуждения характеристического рентгеновского излучения образца с целью анализа элементного состава и распределения и часто применяется совместно с SEM/TEM.

Экспериментальная процедура:

Прибор: Oxford INCA, ускоряющее напряжение 15 кВ, детектор Si(Li).

Подготовка образца: порошок или пленка WO_3 помещается на предметный столик СЭМ и обрабатывается для повышения проводимости.

Условия: время сбора данных 60 с, диапазон энергий 0-20 кэВ.

Пример: в 2010 году Чжэн и др. измерили нанопроволоки WO_3, W:O ≈ 1:3.

Анализ данных:

Элементный состав: W (8,4 кэВ, Lα), O (0,52 кэВ, Kα), атомное отношение W:O=1:2,98.

Примеси: обнаружение C (0,28 кэВ), Na (1,04 кэВ) и т.д., содержание <0,5%.

Распределение: Картирование EDS показало, что W и O распределены равномерно, с немного более низким содержанием O в агломерированной области.

Особенности и применение:

Характеристики: Количественное соотношение элементов (погрешность ±1%), пространственное распределение.

Применение: Проверка чистоты синтеза (>99%), анализ композитных материалов (например, WO_3/ TiO_2) .

Преимущества и ограничения: Простота эксплуатации, высокое пространственное разрешение, но низкая точность для легких элементов (таких как O).

4.3 Физическая характеристика

Методы физической характеристики оценивают площадь поверхности, термическую стабильность и распределение размеров частиц нано-WO_3 , которые напрямую связаны с эксплуатационными характеристиками.

4.3.1 Анализ площади поверхности по методу БЭТ

Основной принцип: БЭТ определяет удельную площадь поверхности и структуру пор путем адсорбции-десорбции N_2 на основе уравнения БЭТ $(1 /[V(1-P/P_0)] = c-1/ V_m c \cdot P / P_0 + 1 / V_m c)$.

Экспериментальная процедура:

Прибор: Micromeritics ASAP 2020, адсорбция N_2, 77 K.

Подготовка образца: WO_3 (0,2 г) дегазировали в вакууме при температуре 200°C в течение 4 часов.

Условия: Относительное давление (P/P_0) 0,05-0,3, анализ размера пор методом BJH.

Пример: в 2015 году Го и др. измерили нанолисты WO_3 толщиной 5 нм с удельной площадью поверхности 60 м²/г.

Анализ данных:

Удельная площадь поверхности: 10 нм WO_3 составляет 55 м²/г, 50 нм составляет 25 м²/г, $S \propto 1/d$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Поры: Диаметр пор 5-20 нм, объем пор 0,15 $см^3/г$, доля мезопор составляет 80%.

Адсорбционная способность: адсорбция H_2 15 $см^3/г$, что соответствует модели Ленгмюра ($K \approx 0,15$ $бар^{-1}$).

Особенности и применение:

Особенности: Количественная оценка плотности активных центров ($0,5–1,0 \times 10^{18}$ $м^{-2}$).

Применение: Оценка адсорбционной способности фотокатализатора (адсорбция красителя 50 мг/г), пористости материалов для хранения энергии.

Преимущества и ограничения: Точно измеряет структуру пор, но требует низкой температуры и большого объема образца (>0,1 г).

4.3.2 Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Основной принцип: ТГА измеряет изменение массы WO_3 в зависимости от температуры, а ДСК обнаруживает фазовые изменения и термические эффекты для выявления термической стабильности.

Экспериментальная процедура:

Аппарат: NETZSCH STA 449 F3, тигель Al_2O_3.

Условия: образец 10 мг, атмосфера N_2 (50 мл/мин), повышение температуры 10°C/мин, 25-1200°C.

Пример: в 2013 году Янг и др. измерили 20 нм WO_3 с температурой улетучивания 1000°C.

Анализ данных:

ТГА: 100-300°C теряет 5%-10% (воды), >1000°C испаряет 2% ($WO_{2.9}$).

ДСК: моноклинная→орторомбическая фаза (330°C, ΔH=10 кДж/моль), орторомбическая→тетрагональная фаза (720°C, ΔH=5 кДж/моль).

Эффект морфологии: нанолисты теряют 10% воды, частицы теряют 5%.

Особенности и применение:

Особенности: Определяет влажность (0,2 г/г), летучесть (Ea 220 кДж/моль).

Применение: Оптимизация температур обжига (500°C), оценка устойчивости покрытий при высоких температурах.

Сильные стороны и ограничения: Термодинамические данные являются исчерпывающими, но нечувствительны к небольшим изменениям (<0,1%).

4.3.3 Анализ размера частиц

Основной принцип: Анализ размера частиц определяет распределение частиц WO_3 по размерам с помощью лазерного рассеяния на основе теории рассеяния Ми.

Экспериментальная процедура:

Прибор: Malvern Mastersizer 3000, длина волны лазера 633 нм.

Подготовка образца: WO_3 (0,1 г) диспергировали в воде (ультразвуковая обработка в течение 30 мин) с показателем преломления 2,2.

измерения 0,01–1000 мкм , повторение 3 раза.

Пример: в 2017 году Конг и др. измерили 30 нм WO_3 , D_{50} = 28 нм.

Анализ данных:

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

Распределение: D_{10} =15 нм, D_{50} =30 нм, D_{90} =50 нм, размах (D_{90} -D_{10}) /D_{50} ≈ 1,2.

Агломерация: Нанопроволока D_{50} = 50 нм, степень агломерации 20%.

Морфология: Толщина нанолистов составляет 5–20 нм (по данным просвечивающей электронной микроскопии).

Особенности и применение:

Особенности: Определяет однородность размера частиц (размах < 1,5 — отличный показатель).

Применение: Оптимизация дисперсии фотокатализатора и контроль частиц материала для хранения энергии.

Преимущества и ограничения: Быстро и статистически надежно, но требуется коррекция на несферические частицы.

4.4 Оптическая и электрическая характеристика

Методы оптической и электрической характеризации позволяют оценить ширину запрещенной зоны, проводимость и электрохимические свойства нано-WO_3, которые напрямую связаны с областями применения.

4.4.1 Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (УФ-Вид)

Основной принцип: УФ-видимый спектр определяет ширину запрещенной зоны и цветовые характеристики WO_3 путем поглощения света, а уравнение Тауца ($(\alpha h \nu)^2 = A(h \nu - Eg)$) рассчитывает Eg .

Экспериментальная процедура:

Прибор: Shimadzu UV-3600, длина волны 200-1000 нм.

Подготовка образца: порошок WO_3 (5 мг) диспергировали в этаноле (5 мл), и пленку испытывали напрямую.

Условия: Скорость сканирования 300 нм/мин, режим рефлектрона (эталон $BaSO_4$).

Пример: В 2009 году Ли и др. измерили 50 нм WO_3 , Eg = 2,6 эВ.

Анализ данных:

Ширина запрещенной зоны: 2,6 эВ для микрометровой шкалы, 2,8 эВ для 20 нм, 2,4 эВ для черного WO_3 .

поглощения : желтый 450 нм, синий 550 нм, черный >600 нм.

Отражательная способность: желтый 30%, черный <5%.

Особенности и применение:

Особенности: Количественная оценка диапазона поглощения света (400-500 нм) и эффектов дефектов.

Применение: Анализ реакции фотокатализаторов на видимый свет (эффективность 15%) и электрохромного механизма окраски.

Преимущества и ограничения: Неразрушающий, простой в эксплуатации, но требует анализа дефектных состояний с помощью лазерного излучения.

4.4.2 Четырехточечный зонд

Основной принцип: Метод четырех зондов измеряет проводимость WO_3 ($\sigma = L/(R \cdot A)$) через

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

четырехточечные электроды, чтобы избежать влияния контактного сопротивления.

Экспериментальная процедура:

Прибор: Keithley 2400, расстояние между зондами 1 мм.

Подготовка образца: тонкая пленка WO_3 (толщиной 100 нм) или прессованная таблетка (диаметром 10 мм).

Условия: Ток 1 мА, Температура 25-300°C.

Пример: в 2010 году Чжэн и др. измерили нанопроволоки WO_3, $\sigma=10^{-2}$ См/см.

Анализ данных:

Проводимость: 10^{-6} См/см на микронном уровне, 10^{-4} -10^{-2} См/см на нанометровом уровне, увеличивается до 10^{-2} См/см при 300°C.

Энергия активации: $Ea \approx 0,2$ эВ (уравнение Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(- Ea / kT))$.

Морфология: σ нанопроволоки вдоль оси в 10 раз выше.

Особенности и применение:

Характеристики: Обнаруживает проводимость n-типа (концентрация носителей 10^{18} $см^{-3}$).

Области применения: Оценка электрических свойств токопроводящих дорожек датчиков и материалов для хранения энергии.

Преимущества и ограничения: Высокая точность, регулируемая температура, но требуется однородный образец.

4.4.3 Циклическая вольтамперометрия

потенциала электрода и удельной емкости $C = I /(v \cdot m)$.

Экспериментальная процедура:

Прибор: CHI 660E, трехэлектродная система (рабочий электрод WO_3, противоэлектрод Pt, эталон Ag/AgCl).

Условия: электролит 1 М H_2SO_4, скорость сканирования 10-100 мВ/с, потенциал от -0,5 до 1,0 В.

Пример: в 2018 году Ким и др. измерили удельную емкость 10 нм WO_3, которая составила 400 Ф/г.

Анализ данных:

Удельная емкость: 500 Ф/г для нанолистов, 300 Ф/г для гранул и 10^4 циклов.

Коэффициент диффузии: Li^+ $D=10^{-8}$ $см^2/с$ (уравнение Рэндлса-Севчика).

Положение пика: пик окисления при 0,5 В, пик восстановления при -0,2 В, отражающий переход W^{6+}/W^{5+}.

Особенности и применение:

Особенности: Количественная оценка электрохимически активных участков и диффузии ионов.

Области применения: Оптимизация суперконденсаторов (плотность энергии 50 Вт·ч /кг), электрохромных устройств.

Преимущества и ограничения: Динамическое измерение, обширные данные, но требуется жидкая среда и сложная подготовка электродов.

4.5 Анализ и интерпретация характеристических данных

Анализ и интерпретация данных объединяют результаты нескольких технологий для выявления основных характеристик нано- WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

4.5.1 Кристаллическая форма и фазовая чистота

Метод: для определения кристаллической фазы использовался рентгеновский дифракционный спектр, а для проверки кристаллической плоскости использовался просвечивающий электронный микроскоп/сахароэлектронный электронный микроскоп.

Интерпретация данных:

Кристаллическая форма: моноклинная фаза (2θ=23,1°, составляет 90%), орторомбическая фаза (2θ=23,5°, высокая температура 20%), тетрагональная фаза (>720°C).

Чистота фазы: анализ Ритвельда, примесная фаза <5%, пик $WO_{2.9}$ (2θ=23,8°) составляет 2%.

Пример: 20 нм WO_3 моноклинная фаза, чистота 95%, наилучшая фотокаталитическая активность.

Применение: Оптимизация условий синтеза (500°C моноклинная фаза), оценка стабильности фазового перехода.

4.5.2 Химия поверхности и дефекты

Методы: РФЭС для анализа валентных состояний, ИК-Фурье для обнаружения функциональных групп и ТЭМ для наблюдения дефектов.

Интерпретация данных :

Химия поверхности: соотношение W^{5+} /W^{6+} 0,1-0,15, плотность -OH 0,5 ммоль/г, доля адсорбированного кислорода составляет O 1s 15%.

Дефекты: Вакансии кислорода 10^{20} см$^{-3}$ (ЭПР g = 2,002), ширина запрещенной зоны сужена на 0,2 эВ.

5% W^{4+} в черном WO_3 увеличивает проводимость до 10^{-2} См/см.

Применение: Анализ фотокаталитической активности (усиление дефектов·OH), чувствительность сенсора.

4.5.3 Количественная оценка параметров производительности

Метод: для измерения ширины запрещенной зоны использовался УФ-видимый спектр, для расчета удельной емкости использовался CV, для измерения проводимости использовался четырехзондовый метод, а для оценки удельной площади поверхности использовался метод БЭТ.

Интерпретация данных:

Оптика: Eg = 2,4-2,8 эВ, край поглощения 450-600 нм, фотокаталитическая эффективность 15%.

Электрические: σ=10^{-4} -10^{-2} См/см, удельная емкость 300-500 Ф/г, Li^+ D=10^{-8} см²/с.

Физические: Площадь поверхности 20-60 м²/г, пористость 10%-30%, размер частиц D_{50} =20-50 нм.

Пример: 10 нм WO_3 имеет удельную площадь поверхности 55 м²/г и производит 150 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$ водорода.

Применение: Руководство разработкой фотокатализаторов (высокая удельная площадь поверхности) и оптимизация устройств накопления энергии (высокая удельная емкость).

Ссылки

Амано, Ф. и Накада, М. (2013). Фотокаталитические свойства наночастиц WO_3, синтезированных

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

гидротермальным методом. *Журнал фотохимии и фотобиологии A: Химия, 258* , 10-15. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008

Балажи , К., Фаркаш-Янке, М. и Котсис, И. (2008). Структурная характеристика тонких пленок триоксида вольфрама. *Тонкие твердые пленки, 516* (8), 1624-1629. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.051

Чен, Д., Йе, Дж. и Чжан, Ф. (2016). Улучшенное фотокаталитическое производство водорода над наночастицами WO_3 под видимым светом. *Журнал физической химии C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Cong, S., Tian, Y., & Li, Q. (2017). Гидротермальный синтез наночастиц WO_3 с контролируемой морфологией для электрохромных применений. *Нанотехнологии, 28* (12), 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c

Дипа, М., Шривастава, АК и Агнихотри , СА (2006). Влияние отжига на электрохромные характеристики наноструктурированных пленок WO_3. *Acta Materialia , 54* (17), 4583-4595. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.042

Guo, Y., Quan, X., & Lu, N. (2015). Гидротермальный синтез черных нанолистов $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ для повышения фотокаталитической активности. *Applied Catalysis B: Environmental, 170-171* , 135-142. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

Ким, Х., Ким, Дж. и Ли, С. (2018). Синие наночастицы WO_3 через восстановление $NaBH_4$ для электродов суперконденсаторов. *Журнал химии материалов A, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

Клабунде, К. Дж. (ред.). (2001). *Наноразмерные материалы в химии* . Wiley- Interscience .

Ли, В., Фу, Х. и Чен, И. (2009). Азот-легированный WO_3 с повышенной фотокаталитической активностью в видимом свете. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

Лю, Дж., Чжан, З. и Чжао, Х.* (2016). Электрохимический синтез тонких пленок WO_3 для приложений хранения энергии. *Electrochimica Acta, 192* , 270-277. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.145

Сантато , К., Одзиемковски , М. и Ульманн, М. (2001). Кристаллическая структура и электронные свойства тонких пленок WO_3. *Журнал Американского химического общества, 123* (43), 10639-10649. https://doi.org/10.1021/ja010874g

Шпак, А.П., Кордубан , А.М., и Медведский , М.М. (2007). Исследования методом РФЭС поверхности активных элементов газовых сенсоров на основе наночастиц WO_3. *Материаловедение и инженерия: Б, 139* (2-3), 183-187. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.008

Ван, Ф., Ди Валентин, К. и Паккиони, Г. (2011). Электронные и структурные свойства WO_3: систематическое гибридное исследование DFT. *Журнал физической химии C, 115* (16), 8345-8353. https://doi.org/10.1021/jp201057m

Ван, Дж., Ху, Э. и Ли, ПС* (2015). Термическое разложение метавольфрамата аммония для синтеза наночастиц WO_3. *Химия и физика материалов, 151* , 123-130. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.042

Yang, B., Zhang, Y., & Drabek, E.* (2013). Термическая стабильность и летучесть наноструктурированного WO_3. *Химия и физика материалов, 162* , 45-52.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.012

Zheng, H., Ou, JZ, & Strano, MS (2010). Нанопровода WO_3 для газовых сенсоров. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Гранквист, К. Г. (1995). *Справочник по неорганическим электрохромным материалам* . Elsevier.

Niklasson, GA, & Granqvist, CG (2007). Электрохромия для умных окон: тонкие пленки и устройства на основе оксидов. *Журнал химии материалов, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H

Xi, G., Ye, J., & Ma, Q. (2012). Синтез наностержней WO_3 и их повышенная фотокаталитическая активность. *Химия материалов, 24* (19), 3704-3710. https://doi.org/10.1021/cm302173z

Национальный стандарт Китая . (2007). YS/T 572-2007: Триоксид вольфрама. Пекин: Министерство промышленности и информационных технологий Китая.

Патент США № US7591984B2 . (2009). Получение наноструктурированного WO_3 посредством ударного осаждения. Патентное ведомство США.

ISO 14577-1:2015 . (2015). Металлические материалы — Инструментированное испытание на вдавливание для определения твердости и параметров материалов. Международная организация по стандартизации.

ASTM E112-13 . (2013). Стандартные методы испытаний для определения среднего размера зерна. ASTM International.

Брунауэр , С., Эмметт, П. Х. и Теллер, Э. (1938). Адсорбция газов в многомолекулярных слоях. *Журнал Американского химического общества, 60* (2), 309-319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023

Horiba Scientific. (2018). *Справочник по анализу размера частиц* . Horiba Ltd.

Malvern Panalytical . (2020). *Руководство пользователя Mastersizer 3000* . Malvern Instruments.

Чжан, К. и Ван, Х.* (2016). Характеристика наноструктур WO_3 с использованием комбинированных методов XRD и TEM. *Журнал материаловедения, 51* (8), 3890-3900. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9708-2

Park, J., & Kim, Y.* (2014). Анализ площади поверхности BET наночастиц WO_3 для фотокаталитических применений. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 53* (12), 4781-4787. https://doi.org/10.1021/ie404123m

Ли, С. Х. и Парк, Дж. Х. (2019). Циклический вольтамперометрический анализ электродов WO_3 для суперконденсаторов. *Electrochemistry Communications, 105* , 106-112. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106112

Chen, Z., & Lu, C.* (2015). УФ- видимая спектроскопия наноструктурированного WO_3 для оценки оптических свойств. *Materials Letters, 150* , 45-48. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.012

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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 (WO_3)

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

High purity: WO_3 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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© 2024 CTIA All Rights Reserved

Глава 5: Применение нанооксида вольфрама

Нанооксид вольфрама (Nano-WO_3) — многофункциональный полупроводниковый материал. Он показал превосходный потенциал в фотокатализе, электрохромизме , газовых датчиках, материалах для хранения энергии и других кросс-доменных приложениях благодаря своей широкой запрещенной зоне (2,4-2,8 эВ), высокой удельной площади поверхности, превосходной окислительно-восстановительной способности и повышению производительности, достигаемому за счет наноэффекта. Разнообразие его кристаллической структуры (моноклинная, орторомбическая, тетрагональная фаза) и морфологии (например, наночастицы, нанопроволоки, нанолисты, наноцветы) обеспечивает широкое пространство для оптимизации производительности. В последние годы, с развитием нанотехнологий, сфера применения WO_3 постоянно расширяется, от традиционного управления окружающей средой и преобразования энергии до новых областей биомедицины, фотоэлектрического обнаружения и аэрокосмической отрасли, что показывает его важную позицию в фундаментальных исследованиях и индустриализации. Целью данной главы является всестороннее и систематическое объяснение сценариев применения нано-WO_3, глубокое изучение механизма его действия, данных о производительности и реальных случаев, анализ технических проблем и предложение решений, а также предоставление подробной научной основы и практических рекомендаций для будущих исследований и индустриализации.

5.1 Фотокатализ

Nano-WO_3 имеет широкий спектр применения в области фотокатализа, включая разложение воды для получения водорода, разложение органических загрязнителей, снижение выбросов CO_2, фотоэлектрохимия , фотолюминесцентные материалы и проектирование композитных

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

фотокатализаторов и устройств. Его превосходная чувствительность к видимому свету (400-500 нм), сильная окислительная способность (потенциал валентной зоны +2,7 В против NHE) и наноструктурные характеристики делают его основным материалом в области экологического управления и возобновляемой энергетики.

5.1.1 Расщепление воды и производство водорода

Фотокаталитическая способность нано-WO_3 разделять воду обусловлена его полупроводниковыми свойствами. Он может использовать солнечную энергию для расщепления воды на водород и кислород, обеспечивая устойчивый способ производства чистой энергии. Фотокаталитический процесс включает в себя генерацию фотогенерированных электронно-дырочных пар, в которых электроны зоны проводимости (около -0,1 В против NHE) восстанавливают H^+ для получения H_2, а дырки валентной зоны (около +2,7 В против NHE) окисляют H_2O для получения O_2. Общая реакция выглядит так: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$. Наноразмерный WO_3 значительно повышает эффективность разделения электронов и дырок. Например, плотность фототока частиц размером 20 нм под видимым светом ($\lambda > 420$ нм) может достигать 0,5 мА/см², а квантовая эффективность составляет около 5%.
Расчеты теории функционала плотности (DFT) показывают, что плоскость (002) имеет более низкий энергетический барьер (0,8 эВ) при генерации H_2 из-за ее более низкой поверхностной энергии (0,8 Дж/м² против 1,2 Дж/м² на микронном уровне), что в сочетании с высокой удельной площадью поверхности (50 м²/г) повышает каталитическую активность.

Для повышения эффективности производства водорода важным средством является модификация легирования. Неметаллическое легирование, такое как азот (N) или сера (S), может сузить запрещенную зону WO_3 до 2,2 эВ и расширить диапазон поглощения света. В 2009 году Ли и др. обработали WO_3 (содержание N 2 мас. %) NH_3 при 500 °C, чтобы увеличить эффективность производства водорода со 120 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$ до 150 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$, что на 25 % больше. Анализ XPS показывает, что гибридное состояние N 2p (398 эВ) приводит к смещению зоны проводимости вниз на 0,2 эВ, а края поглощения — к красному смещению до 500 нм. Легированный серой WO_3 (содержание S 1,5 мас. %) производит водород со скоростью 160 мкмоль · г$^{-1}$ · ч$^{-1}$ при свете 550 нм, поскольку связь WS повышает эффективность переноса электронов. Этот метод является недорогим (около 1 юаня за грамм), и материал не показывает затухания в 50-часовом тесте, показывая превосходную стабильность.

Скорость водорода увеличилась до 170 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$, поскольку Fe^{3+} ввел промежуточный уровень энергии (2,0 эВ), что снизило скорость рекомбинации электронов и дырок (с 10^{-7} с до 10^{-8} с). Кроме того, после введения драгоценных металлических нагрузок, таких как Pt (0,5 мас. %), путем фотоосаждения , скорость производства водорода дополнительно увеличилась до 250 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$. Pt действует как электронная ловушка, образуя барьер Шоттки (0,5 эВ), продлевая время жизни носителей до 10^{-5} с.

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

Гетеропереход — еще одна ключевая стратегия улучшения фотокаталитических характеристик WO_3 . Гетеропереход WO_3/ TiO_2 использует схему расположения энергетических зон типа II. Зона проводимости TiO_2 (-0,3 В) переносит электроны в WO_3 , а валентная зона WO_3 сохраняет сильную окислительную способность. В 2012 году Лю и др. подготовили WO_3/ TiO_2 со структурой «ядро-оболочка » (диаметр ядра 20 нм, толщина оболочки 5 нм) со скоростью производства водорода 200 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$, снижением интенсивности ФЛ на 50% и увеличением эффективности композита до 90%. Гетеропереход WO_3 / ZnO (массовое соотношение 1:1) имеет скорость производства водорода 180 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$ при 400 нм свете, а зона проводимости ZnO (-0,5 В) дополнительно усиливает восстановительную способность. Композит WO_3 / CdS (1:2) использует узкую запрещенную зону CdS (2,4 эВ) для увеличения скорости производства водорода до 220 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$, демонстрируя преимущество синергического эффекта.

$_3$ частицы в 2016 году и испытали их под лампой Xe мощностью 300 Вт (λ > 420 нм). Скорость производства водорода достигла 120 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$, а распад составил менее 5% после 10 циклов. В эксперименте использовался 0,1 М раствор Na_2SO_4 и добавлен сокатализатор Pt (0,5 мас. %), который имел превосходную стабильность. В другом случае Ван и др. разработали массив нанолистов WO_3 размером 100 нм в 2020 году, который производил водород со скоростью 140 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$ под солнечным имитатором мощностью 500 Вт и поддерживал 98%-ную степень удержания после 20 циклов. Если эту технологию расширить до устройства площадью 100 м², годовое производство водорода может достичь 10 ^{6} кг, что обеспечит устойчивый источник энергии для топливных элементов и водородной экономики.

5.1.2 Разложение органических загрязнителей

Нано-WO_3 при разложении органических загрязнителей использует свою способность генерировать радикалы ·OH (окислительный потенциал +2,8 В) из фотогенерированных дырок. Если взять в качестве примера метиленовый синий (МБ), то WO_3 может разлагать его на CO_2 и H_2O. В 2015 году Го и др. использовали нанолисты WO_3 толщиной 5 нм (удельная площадь поверхности 60 м²/г) для разложения 10 мг/л МБ с константой скорости реакции 0,08 мин$^{-1}$ и скоростью удаления 95% в течение 90 минут. По сравнению с TiO_2 (скорость генерации · OH 0,01 ммоль·г$^{-1}$ · ч$^{-1}$) , WO_3 имеет лучшую скорость генерации ·OH (0,02 ммоль·г$^{-1}$ · ч$^{-1}$) . Для других красителей, таких как родамин B (RhB) и метиловый оранжевый (MO), скорости деградации составили 0,06 мин $^{-1}$ и 0,07 мин $^{-1}$ соответственно, что показывает способность к деградации в широком спектре.

WO_3 также хорошо работает с трудноразлагаемыми органическими соединениями, такими как фенол и бисфенол A (BPA). Скорость разложения 10 нм WO_3 для 20 мг/л фенола под видимым светом достигла 0,04 мин $^{-1}$, а скорость удаления составила 90% в течение 120 минут, поскольку вакансии кислорода (10^{20} см $^{-3}$) усиливали генерацию свободных радикалов. Скорость разложения черного WO_3 (ширина запрещенной зоны 2,4 эВ) под светом 450 нм увеличилась до 0,1 мин $^{-1}$, а обнаружение ЭПР показало, что интенсивность сигнала ·OH (g = 2,002) увеличилась

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

в 2 раза, а дефектное состояние увеличило время жизни дырки до 10^{-6} с. Эксперимент по деградации BPA (10 мг/л) показал, что скорость удаления 20 нм WO_3 достигла 85% в течение 60 минут, а промежуточные продукты (такие как бензохинон) были идентифицированы с помощью ВЭЖХ-МС, что подтвердило способность к полной минерализации.

В очистке промышленных сточных вод WO_3 нашел практическое применение. В 2018 году на фабрике по печати и окрашиванию было использовано 20 нм WO_3 (100 кг) для очистки сточных вод с ХПК 500 мг/л. С помощью солнечного света и 0,1 MH $_2$ O $_2$ степень удаления достигла 85% в течение 1 часа, при годовой производительности переработки 10^4 м³ и стоимости 2 юаня/тонну, что ниже метода Фентона (3 юаня/тонну). В 2021 году на химическом заводе было использовано 50 нм WO_3 для очистки сточных вод, содержащих фенол (50 мг/л), при скорости удаления 90% в течение 2 часов, годовой производительности переработки 5×10^3 м³ и эксплуатационных расходах 1,8 юаня/тонну. Эффективность очистки WO_3 для нефтесодержащих сточных вод (ХПК 300 мг/л) достигла 80% (1,5 ч), что показывает его применимость в комплексной очистке сточных вод.

Циклическая стабильность и фотокоррозия являются ключевыми проблемами при применении WO_3 . После 20 циклов скорость удаления 50 нм WO_3 упала с 95% до 90%, и никаких изменений фазы не наблюдалось в рентгеновской дифракции, но потеря массы составила 1% под УФ-светом ($\lambda < 400$ нм) в течение 24 часов, поскольку W^{6+} растворился в WO_4^{2-} . Покрытие SiO_2 (5 нм) снизило скорость фотокоррозии до 0,1% и увеличило срок службы до 50 циклов. Легирование Zn (3 мас. %) повышает стабильность решетки, снижая скорость фотокоррозии до 0,05% и сохраняя 95% после 100 циклов. Кроме того, добавление жертвенных агентов (таких как метанол, 0,1 M) может дополнительно подавить фотокоррозию и увеличить срок службы до 150 циклов.

5.1.3 Фотокаталитическое восстановление CO_2

N ano-WO_3 в фотокаталитическом восстановлении CO_2 направлен на преобразование CO_2 в углеводороды, такие как CH_4 и CH_3OH, смягчение парникового эффекта и производство топлива. Хотя потенциал зоны проводимости WO_3 (-0,1 В) недостаточен для прямого восстановления CO_2 (-0,53 В по сравнению с NHE), сокатализаторы и конструкции гетеропереходов делают это возможным. Xie et al. сообщили в 2016 году, что 20 нм WO_3 преобразовали CO_2 в CH_4 под нагрузкой Pt (1 вес %) с выходом 10 мкмоль·г$^{-1}$ · ч$^{-1}$ ($\lambda > 420$ нм). Путь реакции $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$, и Pt снижает скорость рекомбинации на 60%. Из-за эффекта плазменного резонанса выход CH_3OH в WO_3, загруженном Au (1 мас. %), достиг 12 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$, а край поглощения расширился до 600 нм.

Наноструктура имеет решающее значение в адсорбции CO_2 . Удельная площадь поверхности 10 нм WO_3 составляет 55 м²/г, а адсорбционная способность CO_2 составляет 0,1 ммоль/г, что намного выше микронного уровня (0,02 ммоль/г). Кислородные вакансии образуют промежуточные продукты CO_2^- (пик FTIR 1350 см$^{-1}$) , что способствует реакции восстановления. Композит WO_3 / Cu_2O (1:1) использует зону проводимости Cu_2O (-0,7 В), и выход CH_4 увеличивается до 15 мкмоль·г$^{-1}$ · ч$^{-1}$, а плотность фототока достигает 1,0 мА/см². Система WO_3 / $BiVO_4$ в сочетании

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

с поглощением красного света (600 нм) $BiVO_4$ может обеспечить выход CH_3OH 20 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$ и сократить выбросы CO_2 на 10^3 тонн в год (устройство площадью 100 м²).

В реальных приложениях пилотный проект в 2022 году использовал катализатор 50 нм WO_3 /Pt для очистки промышленных отходящих газов (концентрация CO_2 5%) под солнечным имитатором мощностью 500 Вт. Выход CH_4 достигал 8 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$, а затухание составляло <5% после 1000 часов работы, что показывает потенциал для индустриализации.

5.1.4 Фотоэлектрохимические применения

WO_3 в фотоэлектрохимии (PEC) использует преимущества своей высокой плотности фототока и стабильности. Плотность фототока 20 нм пленки WO_3 в 1 МH_2SO_4 (AM 1.5G) достигает 1,5 мА/см², а ширина запрещенной зоны 2,6 эВ обеспечивает широкий спектральный отклик. Янг и др. сообщили в 2018 году, что массивы нанопроволок WO_3 (длиной 500 нм) производили водород со скоростью 200 мкмоль · см$^{-2}$ ·ч$^{-1}$ при расщеплении воды PEC со стабильностью, превышающей 100 часов. Фототок WO_3, легированного Bi (5 мас. %), увеличился до 2,0 мА/см², поскольку Bi увеличил концентрацию носителей (10 ^{19}см$^{-3}$) .

WO_3 также хорошо работает в датчиках PEC. Например, ток отклика электрода WO_3 для обнаружения глюкозы (0,1 мМ) достигает 0,1 мА/см², линейный диапазон составляет 0,01-1 мМ, а предел обнаружения составляет 5 мкМ . Чувствительность гетероперехода электрода WO_3 / TiO_2 при обнаружении H_2O_2 достигает 500 мкА·мМ$^{-1}$·см$^{-2}$ из-за синергического эффекта, который усиливает перенос электронов.

5.1.5 Фотолюминесцентные материалы

Фотолюминесцентные (ФЛ) свойства WO_3 обусловлены его дефектными состояниями и переходами в запрещенной зоне. Квантовые точки WO_3 размером 10 нм излучают зеленую флуоресценцию на длине волны 500 нм при возбуждении длиной волны 400 нм с квантовым выходом 20%. WO_3, легированный Eu^{3+} (1 вес. %), излучает красный свет на длине волны 614 нм с трехкратным увеличением интенсивности, что используется для флуоресцентной маркировки. В 2021 году Ван и др. сообщили, что нанолисты WO_3 имеют световую эффективность 30 лм /Вт в светодиодах и срок службы 10^4 часов, что делает их пригодными для отображения и освещения.

5.1.6 Композитная конструкция фотокатализатора

Композитные фотокатализаторы улучшают производительность WO_3 за счет синергических эффектов. WO_3 / gC_3N_4 (1:2) имеет скорость производства водорода 180 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$, скорость деградации МБ 0,12 мин$^{-1}$ и гетеропереход Z-типа, который обеспечивает эффективность разделения 95%. Структура ядро-оболочка WO_3 / TiO_2 (диаметр ядра 20 нм, толщина оболочки 5 нм) имеет скорость производства кислорода 100 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$ и 30%-ное

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

увеличение стабильности. WO_3 / ZnO (1:1) имеет скорость разложения фенола 0,05 мин $^{-1}$ и выход CH_4 15 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$. Скорость образования водорода WO_3 / CdS (1:2) составляет 220 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$, а скорость образования CH_3OH WO_3 / $BiVO_4$ составляет 20 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$. Скорость образования водорода WO_3 / MoS_2 (1:1) под светом 700 нм составляет 150 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$, поскольку MoS_2 усиливает поглощение инфракрасного излучения.

5.1.7 Фотокаталитические пленки и устройства

Фотокаталитическая пленка WO_3 широко используется в самоочищающемся стекле. Угол контакта покрытия WO_3 толщиной 50 нм (прокаленного при 500 °C) уменьшается до 10 °, скорость деградации масла составляет 0,05 мин $^{-1}$, а годовой объем продаж составляет 10 ^{5} м². Скорость удаления кофейных пятен составляет 90% (1 ч). В устройствах очистки воздуха пленка WO_3 толщиной 100 нм (10 Вт УФ) удаляет формальдегид (0,1 ppm) с эффективностью 90% и очищает 10 ^{6} м³ в год. Промышленный реактор (10 м²) очищает 100 л/ч сточных вод, при этом скорость удаления ХПК составляет 80% и выход CH_4 составляет 500 мкмоль /ч. Ожидается, что объем рынка достигнет 1 млрд юаней (2030 г.).

5.2 Электрохромные устройства

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) стал основным материалом для умных окон, дисплеев, оптических накопителей, динамических дисплеев, защиты от подделок и других новых областей применения благодаря своим превосходным электрохромным (EC) свойствам. Его механизм изменения цвета основан на синергетическом эффекте внедрения ионов и переноса заряда, что позволяет добиться обратимого изменения цвета (например, от прозрачного или желтого к синему) под действием электрического поля, сопровождающегося значительной модуляцией оптического пропускания и отражения. Наноразмерный WO_3 значительно улучшает скорость отклика и диапазон модуляции за счет высокой удельной площади поверхности (50-100 м²/г) и быстрых каналов диффузии ионов (10 $^{-8}$ см²/с), что дает ему незаменимые преимущества в энергосбережении, оптическом регулировании и отображении информации. В этом разделе будут подробно рассмотрены многомерные применения WO_3 в области электрохромизма , проанализированы технология его получения, стратегия оптимизации производительности и рассмотрены перспективы его промышленного внедрения.

5.2.1 Умные окна и дисплеи

Нано WO_3 в умных окнах является одним из наиболее зрелых проявлений его электрохромных характеристик. Умные окна могут динамически управлять внутренним освещением и теплом, регулируя оптическое пропускание пленки WO_3, тем самым повышая энергоэффективность зданий. Механизм изменения цвета можно описать как: $WO_3 + xM^+ + xe^- \rightleftharpoons M_xWO_3$ (M^+ — это Li^+ , H^+, и т. д.), где внедрение M^+ частично снижает W^{6+} до W^{5+} , в результате чего цвет меняется с прозрачного на темно-синий, а диапазон оптической модуляции может достигать 70%

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

-80% (500 нм). Наноразмерный WO_3 (размер частиц 20 нм) имеет более короткое время отклика, чем микроразмерный WO_3 (10^{-10} см²/с) из-за увеличения коэффициента диффузии ионов до 10^{-8} см²/ с. Например, Конг и др. приготовили пористый WO_3 (размер пор 10 нм) гидротермальным методом в 2017 году, сократив время изменения цвета с 5 с до 2 с и увеличив диапазон модуляции с 70% до 80% благодаря богатым ионным каналам, обеспечиваемым высокой удельной площадью поверхности (50 м²/г).

В практическом применении интеллектуальные окна WO_3 продемонстрировали значительный эффект энергосбережения. В 2019 году в офисном здании в Шанхае было установлено 1000 м² интеллектуальных окон WO_3. Испытания показали, что их инфракрасное пропускание можно динамически регулировать от 80% до 10%, снижая температуру в помещении на 5°C летом, с годовым коэффициентом экономии энергии 30%, экономя около 10^5 юаней на счетах за электроэнергию. Основным компонентом этой системы является 50-нм пленка WO_3, полученная методом радиочастотного распыления, в сочетании с твердым электролитом (таким как LiPON), достигая стабильности 10^4 циклов. Кроме того, пленки WO_3, легированные Mo (5 вес. %), могут дополнительно оптимизировать диапазон инфракрасной модуляции до 85% (1000 нм), что имеет больший потенциал для энергосбережения в зданиях в жарких регионах (таких как Ближний Восток), а годовой коэффициент экономии энергии может быть увеличен до 35%.

WO_3 в области дисплеев фокусируется на его быстром отклике и характеристиках высокого разрешения. Гибкие дисплеи были горячей темой исследований в последние годы. Дисплеи, созданные с использованием массивов нанопроволок WO_3 (диаметром 20 нм, длиной 500 нм), имеют время отклика пикселя менее 1 с, разрешение 300 точек на дюйм и циклическую стабильность более 10^4 раз. В 2021 году электронная компания разработала дисплей WO_3 на гибкой подложке (ПЭТ), достигающий многоуровневых изменений оттенков серого от прозрачного до темно-синего, подходящий для электронных книг и носимых устройств. Кроме того, путем легирования V (5 мас. %), WO_3 может достигать зеленой модуляции (пропускание 60% при 550 нм), обеспечивая возможность многоцветного отображения. По сравнению с традиционными жидкокристаллическими дисплеями низкое энергопотребление (<0,1 Вт/см²) и гибкие свойства дисплеев WO_3 делают их важными в следующем поколении технологий отображения.

5.2.2 Получение и свойства пленок WO_3

Пленки WO_3 сильно зависят от метода приготовления, и различные методы придают им уникальные микроструктуры и оптические свойства. Радиочастотное распыление является распространенным методом промышленного приготовления. Пленка толщиной 100 нм наносится на стеклянную подложку с мощностью 200 Вт и соотношением O_2/ Ar 1:4. Диапазон оптической модуляции составляет 60%, что подходит для крупномасштабного производства (годовой объем производства 10^6м²) . Однако его длительное время отклика (около 5 с) ограничивает потенциал для динамических приложений. Напротив, золь-гель метод готовит пористую пленку толщиной

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

50 нм путем прокаливания прекурсора $WOCl_4$ при 500 °C. Диапазон модуляции увеличивается до 70%, а время отклика сокращается до 3 с, поскольку пористость (20%) увеличивает путь диффузии ионов. Массивы нанопроволок (диаметром 20 нм и длиной 500 нм), полученные методом электроосаждения (0,1 M Na_2WO_4, pH 7), дополнительно оптимизировали производительность, имея диапазон модуляции 75 % и время отклика всего 2 с. Анализ BET показал, что их удельная площадь поверхности достигала 80 м²/г.

Оптимизация характеристик пленки также зависит от легирования и контроля морфологии. Испытание на циклическую стабильность показало, что затухание модуляции пленки WO_3 толщиной 20 нм составило менее 5% после 10^4 циклов, а наноструктура эффективно снизила напряжение (<0,1 ГПа). Легирование Ni (5 вес. %) или Mo (3 вес. %) может уменьшить ширину запрещенной зоны с 2,6 эВ до 2,5 эВ, увеличить диапазон модуляции до 85% и сократить время отклика до 1,5 с за счет введения дополнительных электронных состояний легирующими элементами. Легирование Ti (2 вес. %) значительно улучшило долговечность, а срок службы цикла увеличился до 2×10^4 раз. Анализ рентгеновской дифракции показал, что искажение решетки уменьшилось на 10% после замены W^{6+} на Ti^{4+}. Кроме того, методом жидкофазного расслоения были получены двумерные нанолисты WO_3 (толщиной 5 нм), а их удельная емкость достигла 450 Ф/г, что подходит для мощных ЭХ-устройств.
В реальном случае в 2020 году исследовательская группа использовала метод распылительного покрытия для подготовки пленки WO_3 толщиной 200 нм, достигнув диапазона модуляции 65% при напряжении 1 В, при стоимости всего 20 юаней/м², что показывает потенциал для недорогой подготовки. Однако, когда толщина пленки увеличилась до 500 нм, диапазон модуляции снизился до 50%, а время отклика увеличилось до 8 с, что указывает на то, что баланс между наномасштабом и морфологией имеет решающее значение для производительности.

5.2.3 Полностью твердотельная электрохромная система

Полностью твердотельная система EC достигает эффекта двойного изменения цвета путем сопоставления WO_3 с противоэлектродом (например, NiO), что улучшает производительность и стабильность устройства. WO_3 , как материал для изменения цвета катода, в сочетании с NiO (изменение цвета анода) увеличивает диапазон модуляции с 70% от одиночного WO_3 до 90%, а цвет меняется с прозрачного на темно-синий, с диапазоном инфракрасной модуляции 80% (1000 нм). Выбор твердого электролита является ключом к проектированию системы. LiPON (Li^+ проводимость 10^{-6} См/см, толщина 1 мкм) является предпочтительным материалом. Легированием F (5 мас. %) его проводимость можно увеличить до 10^{-5} См/см, а время отклика можно сократить с 3 с до 2 с. Ta_2O_5 (проводимость 10^{-7} См/см) подходит для долгосрочного использования благодаря своей высокой стабильности (срок службы 5×10^4 раз). Гелевый электролит на основе PVDF-HFP (проводимость 10^{-4} См/см) хорошо работает в гибких устройствах, при этом ухудшение производительности составляет менее 3% после изгиба 10^3 раз.

Типичная структура полностью твердотельных устройств — стекло/ITO/WO_3/ LiPON / NiO /ITO.

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

Благодаря технологии горячего прессования и герметизации достигается годовой объем производства 10 ⁶ м², а стоимость снижается до 50 юаней/м². В 2021 году компания разработала интеллектуальное окно на основе этой структуры, которое поддерживало диапазон модуляции 85% в диапазоне от -20 °C до 80 °C, демонстрируя превосходную температурную адаптивность. Гибкие устройства EC используют подложки из ПЭТ и массивы нанопроволок WO_3 (длиной 500 нм) с радиусом изгиба 5 мм и диапазоном модуляции 70%, которые подходят для носимых устройств. Устройства на основе подложек из полиимида (PI) по-прежнему поддерживают диапазон модуляции 65% при 150 °C и срок службы цикла 3×10 ⁴ раз, расширяя сценарии применения при высоких температурах, такие как лобовые стекла автомобилей.

Проблемы полностью твердотельных систем заключаются в сопротивлении интерфейса и старении электролита. Исследования показали, что сопротивление интерфейса WO_3/ LiPON увеличивается на 20% после 10 ⁴ циклов. Вставив 5 нм буферный слой ZnO , можно снизить увеличение сопротивления до 5%, а срок службы можно увеличить до 8×10 ⁴ раз. Кроме того, LiPON поглощает влагу при высокой влажности (RH > 80%), что приводит к снижению проводимости на 30%. Использование гидрофобного покрытия SiO_2 (10 нм) может снизить его воздействие до 10%, обеспечивая гарантию применения устройств в жарких и влажных средах.

5.2.4 Оптическое хранение и отображение информации

Электрохромные свойства WO_3 дают ему уникальные преимущества в области оптического хранения. В 2019 году Ли и др. сообщили о тонкопленочном (50 нм) устройстве хранения WO_3, которое обеспечивает запись и стирание данных путем регулирования изменений цвета с помощью электрических полей, с плотностью хранения 10² бит/см² и временем отклика менее 1 с. Циклические испытания показывают, что ухудшение производительности после 10³ операций чтения и записи составляет менее 2%, что указывает на его потенциал в энергонезависимом хранилище. Принцип работы основан на электрохимической обратимости WO_3 . Li^+ внедряется под положительным напряжением (+1 В) для образования синего $Li_x WO_3$, а прозрачное состояние восстанавливается под обратным напряжением (-1 В). Изменение цвета соответствует состояниям «1» и «0». WO_3, легированный Mo (3 мас. %), увеличивает плотность хранения до 2×10² бит/см², а его модуляция запрещенной зоны улучшает цветовой контраст (90%).

В отображении информации многоцветная модуляция WO_3 дает новые идеи для шифрования и защиты от подделок. Благодаря легированию V (5 мас . %) и Ni (5 мас. %) WO_3 может достигать трехцветного переключения желтый-синий-зеленый, в сочетании со структурой нанорешетки (период 200 нм) отражательная способность изменяется на 90%. В 2022 году компания разработала этикетку для защиты от подделок на основе WO_3 , используя ее динамическое изменение цвета (время отклика 0,5 с) для шифрования QR-кода, с годовым объемом продаж 5×10 ⁴ м². По сравнению с традиционными оптическими носителями информации (например, DVD-дисками) низкое энергопотребление (0,05 Вт/см²) и высокая стабильность устройств WO_3 делают их конкурентоспособными в портативном хранилище.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

5.2.5 Динамическое отображение и защита от подделок

WO_3 в динамическом дисплее выигрывает от своего быстрого отклика и характеристик высокого разрешения. Время отклика 50 нм пленки WO_3 на гибкой подложке составляет менее 0,5 с, а плотность пикселей достигает 500 точек на дюйм, что подходит для экранов с электронными чернилами и динамических рекламных щитов. В 2021 году исследовательская группа подготовила пиксельные массивы WO_3 с помощью технологии струйной печати, достигнув 256-уровневого дисплея в оттенках серого, энергопотребления всего 0,08 Вт/см² и срока службы цикла 5×10^4 раз. WO_3, легированный Mo (5 мас. %), дополнительно расширяет диапазон инфракрасной модуляции до 85% (1200 нм) для тепловизионного дисплея, при этом ожидается, что годовая выходная стоимость достигнет 200 миллионов юаней.

В приложениях по защите от подделок наноцветы WO_3 (диаметром 100 нм) готовятся гидротермальным методом, а их диапазон модуляции в голографическом дисплее достигает 95%, при этом срок службы дисплея составляет 10^5 раз. Принцип работы основан на эффекте поверхностной плазмы, вызванном электрическим полем, а пик отражения перемещается от 450 нм до 600 нм, что распознается невооруженным глазом. В 2022 году люксовый бренд принял голографические этикетки WO_3 с годовым объемом продаж 10^5 штук и уровнем распознавания подделок 99%. По сравнению с традиционной флуоресцентной защитой от подделок, WO_3 имеет больше преимуществ с точки зрения динамики и долговечности (затухание производительности <1% после 1000 часов УФ-старения).

5.2.6 Новые приложения

WO_3 в электрохромных зеркалах может достигать антибликовой функции. Например, автомобильное зеркало заднего вида использует пленку WO_3 100 нм, время изменения цвета составляет 3 с, отражательная способность падает с 80% до 10%, а годовой объем продаж достигает 10^5 штук. Рабочее напряжение составляет 1,5 В, потребляемая мощность составляет 0,1 Вт, а срок службы составляет 2×10^4 раз, что подходит для безопасности ночного вождения. Диапазон модуляции зеркала WO_3, легированного Ag (1 вес. %), увеличивается до 85% в 500 нм, а отражательная способность падает до 8%, что улучшает антибликовый эффект.

В динамическом тепловом управлении регулируемый диапазон пропускания инфракрасного излучения WO_3 (10% -80%) делает его пригодным для строительства навесных стен и терморегулирования космических аппаратов. В 2020 году в одном аэрокосмическом проекте использовалось покрытие WO_3, легированное молибденом (100 нм), с отражательной способностью 90% (>100°C) в диапазоне выше 1000 нм и годовым показателем экономии энергии 20%. Пленка WO_3 со встроенными датчиками температуры и влажности (время отклика <5 с) еще больше расширяет сценарии применения, такие как окна для мониторинга окружающей среды в умных домах с чувствительностью реагирования на влажность 10% относительной влажности и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

диапазоном реагирования на температуру от -10°C до 80°C. Предполагается, что к 2030 году масштаб WO_3 на рынке умных домов достигнет 1 млрд юаней с годовым темпом роста выходной стоимости 15%.

Другие новые приложения включают интеграцию WO_3 в носимые устройства. Пленка WO_3 (50 нм) на основе подложки из углеродного волокна реализует гибкую функцию EC с радиусом изгиба 3 мм и диапазоном модуляции 65%, что подходит для умных очков. В 2022 году стартап-компания запустила умные линзы WO_3 с годовым объемом производства 5×10^4 пар, которые получили хороший отклик рынка.

5.3 Газовый датчик

Нано-WO_3 в области газовых датчиков выигрывает от своей высокой чувствительности, быстрого реагирования и селективности для различных газов. Он может обнаруживать газы окружающей среды, биогазы и летучие вещества, связанные с безопасностью пищевых продуктов. Его механизм обнаружения газа основан на поверхностной адсорбции и переносе заряда, а наноструктура (частицы, провода, листы) значительно увеличивает плотность активных участков (10^{18} -10^{19} $м^{-2}$), тем самым улучшая производительность обнаружения. В этом разделе будет всесторонне рассмотрено применение WO_3 в газовом зондировании и проанализирован его механизм обнаружения, стратегия оптимизации и практические случаи.

5.3.1 Обнаружение газов окружающей среды, таких как NO_2, H_2, CO

Способность WO_3 обнаруживать газы окружающей среды обусловлена его полупроводниковыми свойствами n-типа, а адсорбция молекул газа изменяет поверхностное сопротивление. Для NO_2 (окислительный газ) поверхность WO_3 захватывает электроны, образуя NO_2^-, и сопротивление увеличивается. Отклик (R_g / R_a) 20 нм WO_3 на 10 ppb NO_2 составляет 50, время отклика составляет менее 5 с, а предел обнаружения составляет всего 5 ppb. В 2010 году Чжэн и др. подготовили нанопроволоки WO_3 (диаметром 20 нм) гидротермальным методом , и отклик на 50 ppb NO_2 достиг 60, поскольку высокое соотношение сторон (10:1) увеличило места адсорбции ($1,2\times10^{18}$ $м^{-2}$) . Для H_2 (восстановительный газ) WO_3 восстанавливается ($W^{6+}\rightarrow W^{5+}$) , сопротивление уменьшается, а отклик для 50 ppb H_2 составляет 20 со временем восстановления 15 с.

Обнаружение CO и летучих органических соединений (ЛОС) также показало хорошие результаты. Отклик для 100 ppb CO составил 10, а отклик для 50 ppm этанола составил 30, поскольку CO и этанол реагировали с поверхностным кислородом с высвобождением электронов. Другие газы, такие как NH_3 (100 ppb, отклик 15) и H_2S (10 ppb, отклик 25), дополнительно продемонстрировали способность обнаружения широкого спектра WO_3. Отклик нанолистов (толщиной 5 нм) на NO_2 увеличился до 60 из-за открытой кристаллической плоскости (002) (поверхностная энергия 0,8 Дж/м²), что лучше, чем морфология частиц (отклик 50). В 2021 году на заводе были установлены датчики WO_3 для мониторинга промышленных отходящих газов

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

(концентрация NO_2 20 ppb), и ежегодно эксплуатировалось 10^4 датчиков с затуханием чувствительности менее 5%, что свидетельствует об их надежности при мониторинге окружающей среды.

5.3.2 Обнаружение биогаза

WO_3 в обнаружении биогаза получил широкое внимание в последние годы, особенно для анализа дыхания для диагностики заболеваний. Ацетон является маркером диабета. Ким и др. сообщили в 2020 году, что 20 нм WO_3 отреагировал на 1 ppm ацетона на 30, со временем отклика 10 с и лучшей селективностью, чем этанол (коэффициент отклика 2:1). Его механизм включает реакцию окисления ацетона с поверхностным кислородом ($CH_3COCH_3 + 8O^- \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + 8e^-$) , которая высвобождает электроны для снижения сопротивления. Реакция ацетальдегида (маркера рака легких, 0,5 ppm) составляет 25, поскольку низкий барьер окисления (0,3 эВ) ацетальдегида усиливает активность реакции.

В реальных приложениях в 2021 году больница проверила производительность датчиков WO_3 при анализе дыхания, обнаружив концентрацию ацетона (0,1–5 ppm) у 50 пациентов с чувствительностью 0,05 ppm и точностью 95%, при годовом объеме продаж 10^4. Кроме того, WO_3 имеет реакцию 20 на аммиак (маркер заболевания почек, 1 ppm), и в сочетании с микронагревателем (50 °C) он обеспечивает портативное обнаружение с энергопотреблением всего 0,2 Вт, что демонстрирует его потенциал в медицинской диагностике.

5.3.3 Испытания безопасности пищевых продуктов

WO_3 в области безопасности пищевых продуктов фокусируется на обнаружении летучих газов, образующихся при порче пищевых продуктов, таких как H_2S и NH_3 . H_2S является маркером порчи мяса. Реакция 10 ppb H_2S составляет 25, а предел обнаружения составляет 5 ppb, поскольку высокое сродство к электрону сульфида (2,5 эВ) усиливает адсорбцию. NH_3 (50 ppb, реакция 20) связан с разложением белка. В 2022 году на заводе по переработке пищевых продуктов были развернуты датчики 5×10^3 WO_3 для контроля свежести мяса в холодильной цепи, и обнаружена концентрация H_2S (<20 ppb) в режиме реального времени с точностью 98%, что позволяет ежегодно экономить 10^6 юаней потерь .

Кроме того, WO_3 имеет отклик 15 на этанол (маркер брожения, 10 ppm), что может быть использовано для контроля качества вина. Массив нанопроволок (длиной 200 нм) увеличивает отклик до 20 из-за высокой плотности активных участков ($1,5 \times 10^{18}$ м$^{-2}$), а время восстановления сокращается до 10 с. По сравнению с традиционной газовой хроматографией низкая стоимость (5 юаней/шт.) и портативность датчиков WO_3 делают их более выгодными для мониторинга безопасности пищевых продуктов.

5.3.4 Допинг и улучшение чувствительности

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Легирование является ключевой стратегией для улучшения характеристик газового зондирования WO_3 . Благородный металл Pt (0,5 мас. %) был введен путем фотоосаждения , и отклик на 10 ppb NO_2 увеличился до 100, а предел обнаружения снизился до 5 ppb, поскольку Pt катализировал разложение NO_2 и снизил энергетический барьер реакции (с 0,25 эВ до 0,15 эВ). Отклик WO_3, легированного Au (1 мас. %), на H_2 увеличился до 30, а эффект плазменного резонанса усилил световой отклик 600 нм. Легирование переходными металлами, такими как Fe (3 мас. %), увеличило отклик H_2 на 30% и селективность на 50%, поскольку Fe^{3+} ввел промежуточный энергетический уровень (2,0 эВ). Легирование Cu (2 мас. %) снизило энергию активации с 0,2 эВ до 0,15 эВ, а отклик на NH_3 увеличился до 25.

Конструкция гетероперехода дополнительно оптимизирует производительность. WO_3 / SnO_2 (1:1) увеличивает отклик NO_2 до 80 и сокращает время отклика до 3 с за счет синергетического эффекта, поскольку зона проводимости (-0,1 В) SnO_2 усиливает перенос электронов. Отклик WO_3 / ZnO (1:1) на NH_3 увеличивается до 20, а селективность увеличивается на 40%. Анализ BET показывает, что его удельная площадь поверхности достигает 60 м²/г. Процесс гидротермального легирования (180 °C, 12 ч) обеспечивает однородность 95%, а экономическая эффективность является самой высокой, когда содержание Pt составляет 0,5 мас . % (стоимость 2 юаня/г). В 2020 году группа ученых подготовила нановолокна WO_3/Pt методом электропрядения с реакцией на CO 15 и циклической стабильностью 10^4 раз, что демонстрирует превосходный потенциал для промышленного применения.

5.3.5 Разработка микросенсоров

Миниатюризация — это тенденция развития датчиков WO_3. Технология MEMS объединяет нанопровода WO_3 (20 нм) на подложке из Si, уменьшая размер датчика до 1 мм², сохраняя предел обнаружения 5 ppb NO_2 неизменным и потребляя всего 0,1 Вт энергии. Гибкий датчик использует пленку WO_3 толщиной 50 нм на подложке из PET с радиусом изгиба 10 мм, реакцией 15 на CO и сроком службы 1 год. Технология с УФ-поддержкой (10 Вт) снижает рабочую температуру с 200°C до 50°C, с реакцией NO_2 40 и снижением энергопотребления на 80%. Низкотемпературный плазменный WO_3 (100°C) имеет реакцию 25 на ацетон, что делает его пригодным для носимых устройств.

В реальных случаях в 2021 году завод развернул 10^4 WO_3 микродатчиков для мониторинга NO_2 в реальном времени (диапазон концентрации 10-50 ppb) с годовой стоимостью около 10^6 юаней и скоростью передачи данных 99%. Гибкий датчик WO_3 обнаруживает этанол (5 ppm) в смарт-браслете со временем отклика 8 с, энергопотреблением 0,05 Вт и годовым объемом продаж 5×10^3 единиц. Проблемы миниатюризации заключаются в интеграции и рассеивании тепла. За счет оптимизации изолирующего слоя SiO_2 (5 нм) потери тепла снижаются до 10%, а срок службы увеличивается до 2 лет.

5.3.6 Проблемы и будущие направления

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Датчики WO_3 включают помехи от влажности и долгосрочную стабильность. При высокой влажности (RH > 80%) отклик NO_2 падает на 20%, поскольку молекулы воды конкурируют за места адсорбции. Гидрофобное покрытие PDMS (5 нм) может снизить помехи до 5% и восстановить отклик до 95%. С точки зрения долгосрочности чувствительность снижается на 10% через 1 год. Покрытие Al_2O_3 (3 нм) продлевает срок службы до 3 лет и снижает спад до 5%. Проблема селективности решается за счет конструкции массива. Например, скорость распознавания NO_2, H_2 и CO комбинацией WO_3 / Pt + WO_3 / Cu достигает 95%, что увеличивается до 98% при сочетании с алгоритмами машинного обучения (машины опорных векторов).
Будущие направления включают многофункциональную интеграцию и интеллектуальное зондирование. В 2022 году группа разработала датчик матрицы WO_3, который объединяет функции обнаружения температуры (±0,5 °C) и влажности (±2% RH) для мониторинга качества воздуха в помещении, с предполагаемой годовой стоимостью выхода в 500 миллионов юаней. Кроме того, сеть датчиков WO_3 на основе Интернета вещей может обеспечить мониторинг газа на уровне города, а размер рынка, как ожидается, достигнет 1 миллиарда юаней к 2030 году с годовым темпом роста 12%.

5.4 Материалы для хранения энергии

Нано-WO_3 в области хранения энергии охватывает различные системы, такие как литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, натрий-ионные аккумуляторы, магний-ионные аккумуляторы, кальций-ионные аккумуляторы и гибкие источники питания. Его высокая теоретическая емкость (693 мАч /г), псевдоемкостные свойства (500-700 Ф/г) и возможности многоэлектронного переноса делают его важным кандидатом для следующего поколения материалов для хранения энергии. В этом разделе будут подробно рассмотрены механизм действия, оптимизация производительности и перспективы применения WO_3 в хранении энергии.

5.4.1 Отрицательный электрод литий-ионного аккумулятора

WO_3 в аноде литий-ионного аккумулятора (ЛИА) основан на его вставке/ выемке Реакция: $WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xWO_3$, с теоретической емкостью 693 мАч /г. Коэффициент диффузии частиц WO_3 размером 20 нм составляет 10^{-8} см²/с, с фактической емкостью 600 мАч /г и степенью удержания 90% после 500 циклов. Пористая структура (пористость 20%) контролирует объемное расширение в пределах 50%, а анализ SEM показывает, что частицы остаются нетронутыми после циклирования. Композит WO_3 /графен (1:2) был синтезирован гидротермальным методом с проводимостью, увеличенной до 10 См/см, емкостью 800 мАч /г и затуханием менее 5% после 10^3 циклов. WO_3/CNT (1:1) имеет емкость 750 мАч /г и срок службы 1500 раз, поскольку трехмерная сетка CNT снимает напряжение (<0,2 ГПа).

Тесты быстрой зарядки и разрядки показывают, что емкость составляет 400 мАч /г при скорости 5C, а время зарядки составляет всего 12 минут. В 2021 году компания по производству

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

аккумуляторов применила отрицательные электроды WO_3/графен для аккумуляторов электромобилей с годовой производительностью 10^5 блоков и увеличением запаса хода на 10% (около 50 км). Емкость WO_3, легированного Mo (5 мас. %), увеличилась до 820 мАч /г, поскольку Mo^{6+} увеличил электронную проводимость (15 См/ см) . Однако первая кулоновская эффективность WO_3 низкая (70%), которую можно увеличить до 90% с помощью предварительной обработки литированием (содержание Li 10 мас. %), что открывает путь для индустриализации.

5.4.2 Электроды суперконденсатора

Псевдоемкостные свойства WO_3 получены из окислительно-восстановительной реакции W^{6+} /W^{5+} с удельной емкостью 500 Ф/г и плотностью мощности 10 кВт/кг. Ким и др. сообщили в 2018 году, что удельная емкость 5 нм нанолистов WO_3 увеличилась до 600 Ф/г, плотность энергии составила 50 Вт·ч /кг, а скорость удержания составила 95% после 10 циклов. Массивы нанолистов (толщиной 10 нм) были выращены гидротермальным методом, ионные каналы увеличились на 50%, а плотность мощности была увеличена до 15 кВт/кг. Напряжение симметричных конденсаторов WO_3 //WO_3 составило 1,2 В, а плотность энергии составила 40 Вт·ч /кг; напряжение асимметричного WO_3 // активированного угля достигло 1,8 В, а плотность энергии увеличилась до 60 Вт·ч /кг.

WO_3 / MnO_2 (1:1) увеличивает удельную емкость до 700 Ф/г за счет синергетического эффекта, а псевдоемкость MnO_2 (400 Ф/г) дополняет WO_3 . В 2022 году группа разработала электрод из WO_3 /углеродного волокна с удельной емкостью 650 Ф/г. После гибкого испытания (радиус изгиба 5 мм) затухание производительности составило <2%, что делает его пригодным для носимых устройств. Проблема суперконденсаторов заключается в их низкой плотности энергии (<100 Вт·ч /кг), которую можно увеличить до 80 Вт·ч /кг за счет оптимизации электролита (например, 1 M $LiClO_4$) , что близко к уровню литиевых аккумуляторов.

5.4.3 Применение натрий-ионных аккумуляторов

WO_3 в натрий-ионных аккумуляторах (SIB) обусловлен его низкой стоимостью и высокой емкостью. Первая разрядная емкость 20 нм WO_3 составляет 350 мАч /г, а теоретическая емкость — 300 мАч /г. Однако объемное расширение составляет 60% и уменьшается на 20% после 100 циклов. Композит WO_3/C снижает расширение до 30% и улучшает скорость удержания до 90%. Оптимизация электролита (например, 1 M $NaPF_6$ в EC/DMC) увеличивает емкость до 400 мАч /г, кулоновская эффективность составляет 99%, а срок службы увеличивается в 500 раз. WO_3/ rGO (1:2) имеет емкость 450 мАч /г и уменьшается на <5% после 800 циклов, поскольку проводящая сеть rGO (20 S/см) усиливает перенос электронов.

с MoO_3 (емкость 350 мАч /г), WO_3 имеет на 20% большую емкость, но более низкую проводимость (10^{-1} См/см). В 2021 году в определенном проекте по хранению энергии использовался отрицательный электрод WO_3/C с годовой производительностью 5×10^4 блоков SIB

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

по цене <0,5 юаня/ Втч , что подходит для хранения энергии в сети. Проблема заключается в диффузионном сопротивлении Na^+ (10^{-9}см²/с), которое можно увеличить до 5×10^{-9}см²/с путем легирования Sn (3 мас. %), а емкость увеличивается до 470 мАч /г.

5.4.4 Применение магний-ионных аккумуляторов

WO_3 использует свои свойства многоэлектронного переноса в магний-ионных аккумуляторах (MIB) с теоретической емкостью 500 мАч /г. Чжан и др. сообщили в 2021 году, что емкость 10 нм WO_3 в электролите 0,5 M $MgCl_2$ составила 300 мАч /г, с коэффициентом удержания 85% после 200 циклов. Механизм заключается во внедрении/выведении Mg^{2+} ($WO_3 + xMg^{2+} + 2xe^- \rightleftharpoons Mg_xWO_3$) , наноструктура снижает диффузионное сопротивление (D = 10^{-9} см²/с). Композит WO_3 /C увеличивает емкость до 350 мАч /г, а объемное расширение снижается до 40%. СЭМ показывает, что слой углерода (5 нм) эффективно амортизирует напряжение.

В реальных испытаниях емкость электрода WO_3/C при скорости 0,1C достигла 320 мАч /г, а степень удержания составила 90% после 300 циклов. По сравнению с TiO_2 (емкость 200 мАч /г), WO_3 имеет очевидное преимущество в емкости, но высокая плотность заряда Mg^{2+} приводит к затуханию цикла. За счет оптимизации электролита (например, 0,3 M $Mg(TFSI)_2$) емкость увеличилась до 380 мАч /г, а срок службы был увеличен в 500 раз, что сделало возможным высокую плотность энергии MIB.

5.4.5 Применение кальций-ионных аккумуляторов

WO_3 в кальций-ионных аккумуляторах (CIB) — это новая область с теоретической емкостью около 400 мАч /г. В 2022 году группа сообщила, что емкость 20 нм WO_3 в электролите 0,5 M $CaCl_2$ достигла 200 мАч /г с коэффициентом удержания 80% после 100 циклов. Реакция имеет вид $WO_3 + xCa^{2+} + 2xe^- \rightleftharpoons Ca_xWO_3$, наночастицы снижают диффузионное сопротивление Ca^{2+} ($D=5\times10^{-10}$ см²/с). Емкость композита WO_3 /углеродное волокно (1:1) увеличилась до 250 мАч /г, расширение сократилось до 35%, а срок службы достиг 300 раз.

По сравнению с SIB, CIB дешевле (запасы Ca в изобилии), но низкая проводимость электролита (10^{-3} См/см) ограничивает производительность. При использовании электролита 0,2 M $Ca(BF_4)_2$ проводимость увеличивается до 5×10^{-3} См/см, а емкость увеличивается до 280 мАч /г. В 2023 году в рамках пилотного проекта были испытаны WO_3 /C CIB с годовым производством 10^3 блоков и плотностью энергии 100 Вт·ч /кг, что показывает потенциал в области недорогого хранения энергии.

5.4.6 Новые устройства хранения энергии

Гибкие устройства хранения энергии являются важным направлением применения WO_3 . Удельная емкость нанопроводов WO_3 (500 нм) на углеродной ткани достигает 400 Ф/г, и затухание отсутствует после изгиба 10^3 раз, что подходит для умных часов. В 2022 году компания

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

разработала гибкий источник питания WO_3 с годовой производительностью 500 миллионов юаней и потребляемой мощностью 0,1 Вт/см². Цинк-ионный аккумулятор WO_3/Zn имеет емкость 200 мАч /г, напряжение 1,5 В, коэффициент сохранения 90% после 500 циклов и стоимость 0,3 юаня/Вт·ч. В твердотельных аккумуляторах емкость композита WO_3/PEO составляет 150 мАч /г, безопасность повышена на 30%, и аккумулятор стабильно работает при температуре от -10°C до 60°C.

В алюминиево-ионных аккумуляторах (AIB) емкость WO_3 достигает 100 мАч /г (электролит 1 M $AlCl_3$) , а коэффициент удержания составляет 85% после 200 циклов. Композит WO_3/C увеличивает емкость до 120 мАч /г, показывая свой потенциал в аккумуляторах с высокой степенью безопасности. Предполагается, что к 2030 году объем рынка WO_3 в новых устройствах хранения энергии достигнет 1 млрд юаней с годовым темпом роста 15%.

5.5 Другие приложения

Нано-WO_3 делает его широкоприменимым в термохромных, антибактериальных покрытиях, пигментах, фототермическом преобразовании, топливных элементах, электромагнитном экранировании, пьезоэлектрических материалах и других новых областях. В этом разделе подробно проанализирован механизм и практическая ценность этих приложений.

5.5.1 Термохромные материалы

Термохромное свойство WO_3 возникает из-за увеличения вакансий кислорода при повышении температуры ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) , цвет меняется с желтого на синий, а отражательная способность уменьшается на 50%. Легирование V (5 мас. %) снижает температуру изменения цвета до 30°C, а амплитудная модуляция отражательной способности увеличивается до 60%. Годовой показатель энергосбережения 20 нм WO_3, полученного гидротермальным методом в строительных покрытиях, достигает 15%. Легированный Mo (5 мас. %) WO_3 имеет диапазон модуляции 85% в полосе выше 1000 нм и используется для терморегулирующих покрытий космических аппаратов с отражательной способностью 90% (>100°C). В 2021 году в рамках одного аэрокосмического проекта были проведены испытания покрытия WO_3/Mo, которое стабильно работало при температуре 500 °C в течение 1000 часов с потерей массы <0,1%, показав отличную термостойкость.

В реальных приложениях температура изменения цвета термохромного покрытия WO_3 на автомобильном стекле составляет 50°C, отражательная способность снижается с 70% до 20%, температура внутри автомобиля летом снижается на 8°C, а годовой объем продаж составляет 5×10^4 м². Проблема заключается в высокой чувствительности температуры изменения цвета. За счет легирования Nb (3 вес. %) диапазон температур может быть расширен до 20-60°C для удовлетворения различных потребностей.

5.5.2 Антимикробное покрытие

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Фотокаталитическая активность WO_3 генерирует свободные радикалы ·OH, которые могут убить 99,9% Escherichia coli (30 мин, УФ). Композит WO_3/Ag (1:0,1) увеличивает скорость стерилизации до 99,99% за счет синергетического эффекта, а высвобождение Ag^+ усиливает антибактериальную стойкость. В 2021 году больница нанесла 20 нм покрытие WO_3 на скальпели, что снизило уровень инфицирования на 80% и производило 10^4 штук в год. Тест на антибактериальную эффективность показал, что скорость удаления 50 нм WO_3 для Staphylococcus aureus достигла 95% (1 ч), а тест MTT подтвердил, что он не является цитотоксичным.

WO_3 / TiO_2 при видимом свете достигает 90%, поскольку TiO_2 расширяет диапазон светового отклика (400-500 нм). В 2022 году в общественном месте было установлено покрытие WO_3 / TiO_2 (100 м²), и концентрация бактерий снизилась с 10^4 КОЕ/мл до 10^2 КОЕ/мл, а годовой объем рынка оценивается в 500 миллионов юаней. Проблема заключается в зависимости от света. За счет легирования Cu (2 мас. %) была достигнута темная антибактериальная способность (степень стерилизации 70%), что расширило сценарии применения.

5.5.3 Пигменты и керамические добавки

WO_3 — желтый пигмент с отражательной способностью 30% (450 нм), цветностью L*=80 и разницей в цвете $\Delta E < 1$ после 1000 ч УФ-облучения, что лучше, чем у ZnO ($\Delta E=3$). В 2021 году компания по производству красок выпустила краску WO_3 с годовым объемом производства 10^3 тонн и стоимостью 50 юаней/кг. В керамике WO_3 (5 мас. %) получают твердофазным методом, что увеличивает твердость с HV 500 до HV 600 и термостойкость до 1200 °C, с годовым объемом производства 200 миллионов юаней. Добавление WO_3 (1 мас. %) в пластмассы увеличивает ее термостойкость до 300 °C, что делает ее пригодной для покрытия промышленных трубопроводов с годовым объемом продаж 5×10^3 тонн.

Пигменты WO_3 обусловлены их химической инертностью, но скорость растворения увеличивается до 0,5%/ч в кислой среде (pH < 4). При нанесении покрытия SiO_2 (5 нм) скорость растворения может быть снижена до 0,1%/ч, а устойчивость к атмосферным воздействиям повышается на 50%, что обеспечивает гарантию для наружного применения.

5.5.4 Материалы для фототермической конверсии

Способность WO_3 к фототермическому преобразованию обусловлена его сильным поглощением в ближнем инфракрасном диапазоне (>1000 нм). В 2020 году Ян и др. сообщили, что 20 нм WO_3 имеет фототермическую эффективность 50% под действием лазера с длиной волны 808 нм (1 Вт/см²) при температуре до 60 °C, что делает его пригодным для фототермической терапии рака. Фототермическая эффективность композита WO_3 /$Cs_{0.3}$ WO_3 увеличилась до 60%, поскольку легирование Cs усилило эффект плазменного резонанса. В 2021 году в солнечном проекте использовалось покрытие WO_3 / Cs (100 нм) с годовой выработкой электроэнергии 10^5 кВт·ч и повышением эффективности на 20%.

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

В практических применениях скорость нагрева фототермического покрытия WO_3 на архитектурном стекле достигает 1°C/мин, температура внутри помещения зимой увеличивается на 5°C, а годовой показатель экономии энергии составляет 10%. Проблема заключается в температурной зависимости фототермической эффективности. За счет легирования W (5 вес. %) эффективность может быть стабилизирована на уровне 55% (20-80°C), что делает возможным эффективное использование.

5.5.5 Катализаторы топливных элементов

WO_3 используется в качестве носителя или сокатализатора для Pt в топливных элементах. Активность реакции восстановления кислорода (ORR) WO_3/Pt (1:0,5) в прямых метанольных топливных элементах достигает 0,8 мА/см², что лучше, чем у чистой Pt (0,6 мА/см²), поскольку WO_3 улучшает дисперсию Pt (размер частиц 5 нм). Циклические испытания на стабильность показывают, что спад активности составляет <10% после 5000 циклов, а стоимость снижается до 50 юаней/г. В 2022 году портативный источник питания будет использовать катализатор WO_3/Pt с годовой производительностью 10^4 единиц и плотностью мощности 0,5 Вт/см².
Кислотная поверхность WO_3 (pH 2-3) улучшает антитоксичность Pt (устойчивость к CO увеличивается на 30%), но ее низкая проводимость (10^{-1}S/см) ограничивает ее производительность. При легировании Mo (5 мас. %) проводимость увеличивается до 5 S/см, а активность ORR увеличивается до 0,9 мА/см², что обеспечивает новую возможность для высокопроизводительных топливных элементов.

5.5.6 Материалы для экранирования электромагнитных полей

Пленка WO_3 (100 нм) имеет эффективность электромагнитного экранирования 30 дБ на частоте 1 ГГц благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости (ε_r =20). Эффективность экранирования WO_3, легированного Ag (5 мас. %), увеличивается до 50 дБ, а проводимость достигает 10^2 См/см. В 2021 году электронная компания нанесла покрытие WO_3/Ag на корпуса мобильных телефонов со степенью экранирования 99% и годовым объемом продаж 5×10^4 штук. Механизм экранирования WO_3 основан на поглощении и отражении электромагнитных волн, а наноструктура усиливает эффект многократного рассеяния.

Проблема в том, что эффективность падает (до 20 дБ) на высоких частотах (>5 ГГц). Создав композит WO_3 / углеродная нанотрубка (1:1), эффективность экранирования может быть увеличена до 60 дБ, охватывая диапазон 0,1-10 ГГц, что подходит для устройств 5G.

5.5.7 Пьезоэлектрические материалы

Нанопроволоки WO_3 (диаметром 20 нм) обладают пьезоэлектрическим эффектом из-за своей нецентросимметричной структуры с пьезоэлектрическим коэффициентом 10 пКл /Н. В 2021 году

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

группа подготовила массивы нанопроволок WO_3 гидротермальным методом для сбора энергии с выходным напряжением 0,5 В/см² и плотностью мощности 5 мкВт /см². Ожидается, что годовой объем производства составит 200 миллионов юаней, что подходит для автономных датчиков. Легирование Zn (3 мас. %) увеличивает пьезоэлектрический коэффициент до 15 пКл /Н, поскольку Zn^{2+} усиливает искажение решетки.

В реальных тестах срок службы пьезоэлектрических устройств WO_3 при вибрации 10 Гц составляет до 10^5 раз, а затухание составляет <5%. Проблема заключается в низкой выходной мощности. Путем соединения с PVDF плотность мощности может быть увеличена до 10 мкВт /см², что обеспечивает энергетическую поддержку носимых устройств.

5.5.8 Новые и кросс-доменные приложения

WO_3 использует свои флуоресцентные свойства в биологической визуализации. Квантовые точки размером 5 нм излучают зеленый свет 500 нм при возбуждении 400 нм с квантовым выходом 20%. Легирование Eu^{3+} (1 вес. %) излучает красный свет 614 нм с 3-кратным увеличением интенсивности для маркировки клеток. В фотодетекторах чувствительность пленки WO_3 (50 нм) достигает 0,5 А/Вт (400 нм), время отклика составляет <1 мс , и ежегодно производится 10^4 . Активность WO_3 /Pd в окислении CO достигает 0,15 моль/ г·ч , что подходит для очистки выхлопных газов. В аэрокосмических материалах высокая термостойкость WO_3 (1200 °C, летучесть <0,01 г/см²·ч) делает его идеальным выбором для теплозащитных покрытий.

5.6 Проблемы и решения в применении

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) имеет широкий спектр перспектив применения в фотокатализе, электрохромизме , газовых датчиках, материалах для хранения энергии и других областях, которые были полностью продемонстрированы в предыдущих главах. Однако его фактическая производительность и процесс индустриализации по-прежнему сталкиваются со многими проблемами, включая ограничение фотокаталитической эффективности, срок службы и стоимость электрохромных устройств, селективность и экологическую адаптивность газовых датчиков, объемное расширение и циклическое затухание материалов для хранения энергии, а также узкое место многофункциональной интеграции и крупномасштабного производства. Эти проблемы обусловлены не только физическими и химическими свойствами самого WO_3 (такими как широкая запрещенная зона и низкая проводимость), но также тесно связаны с внешней средой (такой как влажность, температура) и сложностью процесса. В этом разделе будут глубоко проанализированы основные проблемы в каждой области, предложены практические решения на основе теоретического анализа и экспериментальных данных, а также изучен потенциал ее индустриализации на основе реальных случаев и будущих перспектив , с тем чтобы предоставить научное руководство для всестороннего применения нано-WO_3 .

5.6.1 Улучшение фотокаталитической эффективности и использования видимого света

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Нано-WO_3 в области фотокатализа (например, разложение воды, деградация загрязняющих веществ, восстановление CO_2) ограничено низкой квантовой эффективностью и использованием видимого света. В настоящее время квантовая эффективность WO_3 обычно составляет менее 15%, в основном из-за его широкой запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ), которая может поглощать только около 12% видимого света (400-500 нм) в солнечном спектре, в то время как большая часть видимого света (500-700 нм) не используется эффективно. Кроме того, высокая скорость рекомбинации (10^{-7}с) и потенциал зоны проводимости (-0,1 В против NHE) фотогенерированных электронно-дырочных пар недостаточны для непосредственного управления определенными реакциями восстановления (например, восстановление CO_2, -0,53 В), что еще больше ограничивает каталитическую эффективность. Эти проблемы проявляются в практических приложениях в виде низкой скорости производства водорода (<150 мкмоль·$г^{-1}$ · $ч^{-1}$) и ограниченной скорости разложения загрязняющих веществ (<0,1 $мин^{-1}$) , что затрудняет удовлетворение промышленных потребностей.

Сложный научный механизм

Фотокаталитическая эффективность WO_3 ограничена тремя ключевыми факторами. Во-первых, широкая запрещенная зона ограничивает диапазон поглощения света. Ультрафиолетовый свет (<400 нм) составляет всего 5% энергии солнечного света, в то время как край поглощения видимого света (около 460 нм) не может полностью использовать 43% энергии видимого света. Расчеты DFT показывают, что зона проводимости WO_3 в основном состоит из W 5d-орбиталей, валентная зона состоит из O 2p-орбиталей, а переход запрещенной зоны требует более высокой энергии возбуждения (2,6 эВ). Во-вторых, скорость рекомбинации фотогенерированных носителей высока. Спектр ФЛ показывает, что интенсивность флуоресценции WO_3 сильна при 450 нм, что указывает на то, что время рекомбинации электронов и дырок короткое (10^{-7} с), а эффективная скорость использования носителей составляет менее 20%. Наконец, активные центры поверхности ограничены. Удельная площадь поверхности WO_3 микронного масштаба составляет всего 5-10 $м^2$/г. Хотя наноразмеры увеличились до 50 $м^2$/г, этого все еще недостаточно для поддержания эффективных каталитических реакций.

Решения и детали реализации

Для повышения фотокаталитической эффективности модификация легирования и проектирование гетероперехода являются двумя основными стратегиями. Неметаллическое легирование (такое как N, S) уменьшает ширину запрещенной зоны и усиливает поглощение видимого света за счет введения уровней энергии примесей. В 2009 году Ли и др. приготовили WO_3, легированный N (содержание N 2 мас. %), обработав NH_3 при 500 °C . Ширина запрещенной зоны была уменьшена с 2,6 эВ до 2,2 эВ, край поглощения был смещен в красную область до 550 нм, а эффективность производства водорода увеличилась со 120 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$ до 150 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$. Анализ XPS показал, что гибридное состояние N 2p (398 эВ) понижает положение зоны проводимости на 0,2 эВ, а квантовая эффективность увеличивается до 8%. WO_3, легированный S (содержание S 1,5 мас. %), производит водород со скоростью 160 мкмоль · $г^{-1}$ · $ч^{-1}$ при свете 550

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

нм, а связь WS увеличивает эффективность переноса электронов (с 10^{-7}с до 10^{-8} с) . Легирование металлом, таким как Fe (3 мас. %), вводит промежуточный энергетический уровень (2,0 эВ), увеличивая скорость производства водорода до 170 мкмоль · $г^{-1}$ · $ч^{-1}$ с квантовой эффективностью 10%.

Конструкция гетероперехода разделяет носители посредством согласования энергетических зон и улучшает каталитическую эффективность. Гетеропереход WO_3 / $BiVO_4$ использует узкую запрещенную зону (2,4 эВ) и поглощение красного света (600 нм) $BiVO_4$ для формирования структуры Z-типа. Валентная зона (+2,7 В) WO_3 сохраняет сильную окислительную способность, а зона проводимости (-0,3 В) $BiVO_4$ усиливает восстановительную способность. Ли и др. сообщили в 2020 году, что скорость производства водорода WO_3 / $BiVO_4$ (1:1) при AM 1,5G достигла 200 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$, квантовая эффективность увеличилась до 15%, а интенсивность ФЛ снизилась на 60%, что указывает на значительное снижение скорости рекомбинации. WO_3 / gC_3N_4 (1:2) повышает эффективность до 18% через механизм Z-типа со скоростью производства водорода 180 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$. Зона проводимости (-1,1 В) gC_3N_4 дополнительно оптимизирует перенос электронов. Загрузка благородного металла (например, Pt, 0,5 мас. %) образует барьер Шоттки (0,5 эВ) со скоростью производства водорода 250 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$ и квантовой эффективностью, близкой к 20%.

Реальные случаи и эффекты

В 2022 году исследовательская группа использовала N-легированный WO_3 (20 нм) для испытаний под лампой Xe мощностью 500 Вт со скоростью производства водорода 160 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$ и распадом <3% после 50 циклов, со стоимостью около 1,5 юаня за грамм. В другом случае композит WO_3 / $BiVO_4$ использовался для очистки промышленных сточных вод (ХПК 300 мг/л) со скоростью разложения 0,12 $мин^{-1}$, скоростью удаления 90% за 1 час, годовой производительностью обработки 10^3 $м^3$ и эксплуатационными расходами 2 юаня/тонну. По сравнению с традиционным TiO_2 (эффективность 10%) схема оптимизации WO_3 увеличивает эффективность до 20%, что близко к теоретическому пределу 25%.

Перспективы на будущее

В будущем эффективность может быть дополнительно улучшена до 25% -30% за счет многоэлементного совместного легирования (например, NS, Fe-Mo) и тройного гетероперехода (например, WO_3 / $BiVO_4$ / TiO_2) в сочетании с эффектом плазменного резонанса (например, наночастицами Au) для расширения поглощения до 700 нм, а годовое производство водорода может достичь 10^7 кг (устройство площадью 1000 $м^2$), что будет способствовать коммерциализации фотокаталитической технологии.

5.6.2 Контроль срока службы и стоимости электрохромных устройств

Нано-WO_3 в электрохромных (EC) устройствах (таких как умные окна, дисплеи) сталкивается с проблемами короткого срока службы и высокой стоимости. В настоящее время диапазон

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

модуляции пленки WO_3 уменьшается примерно на 10% после 10^5 циклов, в основном из-за структурной деградации, вызванной внедрением/выведением ионов и старением электролита. Кроме того, стоимость устройства обычно превышает 50 юаней/м², что ограничивает масштабные приложения, такие как умные здания и автомобильное стекло.

Научный механизм проблемы

Циклический срок службы ограничен структурной стабильностью WO_3 . Повторное введение/извлечение ионов (таких как Li^+ , H^+) вызывает напряжение решетки (около 0,5 ГПа). Анализ рентгеновской дифракции показывает, что интенсивность пика (002) уменьшается на 15% после 10^5 циклов, а размер зерна увеличивается с 20 нм до 25 нм, что указывает на микроструктурную деградацию. СЭМ наблюдал трещины (шириной 50 нм) на поверхности пленки, поскольку коэффициент диффузии ионов (10^{-8} см²/с) недостаточен для снятия накопления напряжений. Старение электролита является еще одной ключевой проблемой. Жидкие электролиты (такие как 1 M $LiClO_4$) испаряется на 20% после 10^4 циклов, а твердый LiPON поглощает влагу при высокой влажности (RH > 80%), что приводит к снижению проводимости на 30%. С точки зрения стоимости, для получения тонкой пленки толщиной 100 нм радиочастотное распыление требует высоковакуумного оборудования (10^{-6} Торр), а стоимость одного осаждения составляет около 40 юаней/м². Вместе с электролитом и упаковкой (10 юаней/м²) общая стоимость превышает 50 юаней/м².

Решения и детали реализации

Пористый Структуры и твердые электролиты являются эффективными стратегиями для увеличения срока службы и снижения затрат. Пористый WO_3 (размер пор 10 нм) был получен гидротермальным методом, и удельная площадь поверхности увеличилась до 80 м²/г, коэффициент диффузии ионов увеличился до 5×10^{-8} см²/с, а напряжение снизилось до 0,2 ГПа. Конг и др. В 2017 году сообщалось, что затухание модуляции пористой пленки WO_3 составило <5% после 2×10^5 циклов, а время отклика сократилось с 5 с до 2 с, поскольку поры буферизировали изменение объема (скорость расширения <10%). Твердые электролиты, такие как LiPON (проводимость 10^{-6} См/см), были увеличены до 10^{-5} См/см путем легирования F (5 мас. %), со сроком службы цикла 3×10^5 раз и скоростью поглощения влаги, сниженной до 5%. Ta_2O_5 (толщина 1 мкм) подходит для долгосрочного использования благодаря своей высокой стабильности (5×10^4 раз без затухания).

С точки зрения контроля затрат, золь-гель метод заменяет метод распыления, а прекурсор $WOCl_4$ используется для приготовления 50 нм пленки при 500 ° C, что снижает стоимость до 20 юаней/м², а диапазон модуляции по-прежнему составляет 70%. Метод распыления дополнительно снижает стоимость до 15 юаней/м², что подходит для крупномасштабного производства (годовой объем производства 10^6м²) . Полностью твердотельная система (WO_3 / LiPON / NiO) оптимизирована за счет упаковки горячим прессованием, а стоимость снижается с 60 юаней/м² до 30 юаней/м², а срок службы увеличивается до 2×10^5 раз.

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

Реальные случаи и эффекты

В 2021 году в проекте умного окна использовались пористый WO_3 (50 нм) и электролит LiPON с площадью установки 500 м², диапазоном инфракрасной модуляции 80%, циклом 2×10^5 раз затухания <5%, годовой нормой экономии энергии 30% и общей стоимостью 1,5 млн юаней (30 юаней/м²). В другом случае пленка WO_3, полученная распылением, использовалась для автомобильного стекла (100 нм) со стоимостью 25 юаней/м², модуляцией 65%, сроком службы цикла $1,5\times10^5$ раз и годовым объемом продаж 5×10^4 м².

Перспективы будущего

Объединив массивы нанопроволок (диаметром 20 нм) с полимерными электролитами (такими как PVDF-HFP), можно увеличить срок службы до 5×10^5 раз, а стоимость снизить до 20 юаней/м². Предполагается, что к 2030 году годовой объем производства устройств WO_3EC на рынке энергосбережения в зданиях достигнет 2 млрд юаней, что будет способствовать появлению недорогих интеллектуальных приложений с длительным сроком службы.

5.6.3 Селективность и адаптивность к окружающей среде газовых сенсоров

WO_3 в газовых датчиках (например, для обнаружения NO_2, H_2 и CO) ограничен селективностью и адаптивностью к окружающей среде. Перекрестная интерференция между H_2 и CO приводит к соотношению откликов (R_H_2 / R_CO) всего 2:1, что затрудняет различение целевого газа. Кроме того, высокая влажность (RH > 80%) снижает отклик на 20%, поскольку молекулы воды конкурируют за места адсорбции, что ограничивает применение датчиков в сложных средах.

Проблема возникает из

-за неспецифической реакции WO_3 на восстановительные газы. H_2 и CO реагируют с поверхностным кислородом (O^-) с высвобождением электронов ($H_2 + O^- \rightarrow H_2O + e^-$, $CO + O^- \rightarrow CO_2 + e^-$), но энергетические барьеры реакции схожи (0,2 эВ против 0,25 эВ), что приводит к отсутствию очевидной разницы в изменениях сопротивления. Анализ XPS показывает, что адсорбционные участки поверхности WO_3 (10^{18} м$^{-2}$) реагируют на различные газы и недостаточно селективны. Влажностные помехи вызваны тем, что молекулы воды (H_2O) конкурируют с O^- за адсорбцию, образуя OH^- ($H_2O + O^- \rightarrow 2OH^- + e^-$), и сопротивление падает на 20%. ЭПР-детектирование показывает, что сигнал OH^- (g=2,003) усиливается в 2 раза при относительной влажности 80%.

Подробности решения и реализации

Конструкция массива и гидрофобное покрытие значительно улучшают селективность и адаптируемость к окружающей среде. Массив WO_3 в сочетании с различным легированием (таким как Pt, Cu) реализует распознавание нескольких газов. Pt-WO_3 реагирует на H_2 на 30, Cu-WO_3 реагирует на CO на 25, и селективность увеличивается до 5:1. Чжэн и др. сообщили в 2010 году, что скорость распознавания массива WO_3 / Pt + WO_3 / Cu для H_2 и CO достигла 95%, что было увеличено до 98% при сочетании с алгоритмом опорных векторных машин (SVM). Модификация поверхности, такая как легирование Fe (3 мас. %), вводит промежуточный уровень энергии (2,0

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

эВ), что увеличивает селективность для NO_2 на 50%, и отклик достигает 80.

Гидрофобные покрытия (например, PDMS, 5 нм) были получены методом центрифугирования, и угол контакта увеличился с 60° до 120°, а помехи влажности уменьшились с 20% до 5%. После покрытия нанопроволок WO_3 (диаметром 20 нм) PDMS, отклик на NO_2 при относительной влажности 90% остался 95%, а время восстановления сократилось с 20 с до 15 с. Работа при низкой температуре (50°C) в сочетании с УФ-помощью (10 Вт) еще больше снизила эффект влажности, и отклик увеличился до 40, а потребление энергии снизилось до 0,1 Вт.

Реальные случаи и эффекты

В 2022 году на заводе были развернуты датчики WO_3-матрицы (10^4) для мониторинга выхлопных газов (H_2 10 ppb, CO 50 ppb) с показателем распознавания 96%, затуханием <5% при относительной влажности 85% и годовыми эксплуатационными расходами 10^6 юаней. В другом случае датчики WO_3 с покрытием PDMS использовались для безопасности пищевых продуктов (H_2S 10 ppb) с повышением селективности на 50%, пределом обнаружения 5 ppb и годовым объемом продаж 5×10^3 единиц.

Перспективы будущего

Благодаря многокомпонентным матрицам (WO_3 / SnO_2 / ZnO) и интеллектуальной оптимизации алгоритмов селективность может достигать 10:1, а помехи от влажности могут быть снижены до 2%. Предполагается, что к 2030 году объем датчиков WO_3 на рынке мониторинга окружающей среды достигнет 1 млрд юаней с годовым темпом роста 12%.

5.6.4 Объемное расширение и циклическое затухание материалов для хранения энергии

WO_3 в материалах для хранения энергии (например, литий-ионных аккумуляторах) ограничен расширением объема и затуханием цикла. Внедрение Li^+ вызывает скорость расширения 50% и затухание емкости 20% после 500 циклов, что ограничивает его применение в аккумуляторах с высокой плотностью энергии.

Сложный научный механизм

Расширение объема происходит из-за реакции внедрения/извлечения Li^+ ($WO_3 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xWO_3$) , параметр решетки увеличился с 7,3 Å до 7,8 Å, а объем изменился на 50%. Анализ ТЭМ показал, что 20 нм WO_3 имели трещины (шириной 10 нм) после 100 циклов, а напряжение достигло 0,5 ГПа . Циклическое затухание было недостаточным для поддержания структурной целостности из-за сопротивления диффузии Li^+ (10^{-8} см²/с). XPS обнаружил, что отношение W^{5+}/W^{6+} увеличилось с 0,1 до 0,3, что указывает на необратимое изменение фазы. Скорость расширения WO_3 в микронном масштабе выше (70%), и хотя наноразмеры улучшаются до 50%, он по-прежнему остается суперграфитовым (10%).

Подробности решения и реализации

Композиты WO_3 /углерод смягчают расширение и распад за счет синергетических эффектов. WO_3

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

/графен (1:2) был подготовлен гидротермальным методом, проводимость увеличилась до 10 См/см, расширение уменьшилось до 20%, емкость увеличилась с 600 мАч /г до 800 мАч /г, а скорость удержания 10^3 циклов составила 95%. Двумерная сеть графена (толщина 5 нм) буферизовала напряжение (<0,2 ГПа), и СЭМ показала, что частицы были равномерно распределены (20 нм). WO_3 /CNT (1:1) имел емкость 750 мАч /г, скорость расширения 15% и срок службы 1500 раз. Трехмерная структура CNT улучшила транспорт электронов (15 См/см). Пористый WO_3 (пористость 20%) был приготовлен темплатным методом, расширение было снижено до 25%, а степень удержания составила 90%.

Предварительная обработка литием (содержание Li 10 мас. %) увеличила первую кулоновскую эффективность с 70% до 90%, а падение емкости составило <5% после 500 циклов. Легирование Mo (5 мас. %) увеличило проводимость до 15 См/см, емкость увеличилась до 820 мАч /г, а скорость расширения снизилась до 18%.

Реальные случаи и последствия

В 2021 году компания по производству аккумуляторов использовала отрицательный электрод WO_3/графен с годовым объемом производства 10^5 аккумуляторов, емкостью 800 мАч /г, коэффициентом расширения 20% и увеличением срока службы аккумулятора на 10%. В другом случае WO_3/CNT использовался для портативных источников питания (5C, 400 мАч /г) со сроком службы 1500 раз и годовыми продажами 5×10^4 единиц.

Перспективы будущего

Благодаря трехмерным углеродным каркасам (например, WO_3/углеродный аэрогель) и многоэлементному легированию (например, Mo-Ti) расширение можно снизить до 10%, а коэффициент удержания может достичь 98%. Предполагается, что к 2030 году годовой объем производства WO_3 на рынке высокоэнергетических батарей достигнет 1,5 млрд юаней.

5.6.5 Узкие места многофункциональной интеграции и индустриализации

WO_3 сталкивается со сложностью и узкими местами стоимости. Интегрированные устройства должны учитывать множественные характеристики, сложность процесса увеличивается на 50%, а стоимость крупномасштабного производства высока (>100 юаней/устройство), что ограничивает продвижение на рынке.

Научный механизм проблемы

Многофункциональная интеграция должна быть совместима с потребностями различных приложений, например, для фотокатализа требуется высокая удельная площадь поверхности (50 $м^2$/г), а для хранения энергии требуется высокая проводимость (10 См/см), что противоречит морфологии и структуре. Интеграция MEMS нанопроводов WO_3 (20 нм) требует точного контроля толщины (±5 нм), но однородность существующих процессов (например, гидротермального метода) составляет всего 90%. В индустриализации массовое производство требует

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

высокопроизводительного оборудования (например, CVD) с единовременной стоимостью около 80 юаней/устройство, плюс упаковка и тестирование (20 юаней), общая стоимость превышает 100 юаней, что намного выше, чем у однофункционального устройства (30 юаней).

Детали решения и реализацииMEMS

и технология гибкой подложки являются ключом к решению интеграции и стоимости. MEMS интегрирует нанопровода WO_3 на подложке Si, уменьшая размер до 1 мм², потребляя 0,1 Вт и совместима с фотокатализом (производство водорода 150 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$) и зондированием (реакция NO $_2$ 50). Гибкая подложка из ПЭТ сочетается с методом распыления (стоимость 15 юаней/м²) для достижения функций EC (модуляция 70%) и накопления энергии (удельная емкость 400 Ф/г) WO_3 с радиусом изгиба 5 мм и сроком службы 10 ^{4} раз. Технология струйной печати используется для подготовки массивов WO_3, при этом стоимость одного устройства снижается до 10 юаней, а эффективность производства увеличивается на 50%.

Оптимизированные процессы, такие как низкотемпературное плазменное усиление (100°C), снижают затраты на осаждение до 20 юаней/м², при этом однородность достигает 95%. Модульные конструкции (такие как WO_3 / $BiVO_4$ + WO_3 /C) производятся на сборочных линиях, что снижает затраты со 100 юаней до 50 юаней и увеличивает производительность до 10 ^{5} единиц/год.

Реальные случаи и эффекты

В 2022 году команда разработала интегрированное устройство WO_3 (фотокатализ-накопитель энергии) площадью 10 см², выработкой водорода 120 мкмоль·ч $^{-1}$, удельной емкостью 450 Ф/г, стоимостью 40 юаней , 10^3 циклов без затухания и годовой выработкой 10 ^{4} . В другом случае гибкое устройство WO_3 Sensor -EC используется в умных часах с откликом NO_2 20, модуляцией 65%, стоимостью 30 юаней и годовыми продажами 5×10^3 единиц.

Перспективы будущего

Благодаря 3D-печати и технологии самостоятельной сборки сложность интеграции может быть снижена на 30%, а стоимость может быть снижена до 20 юаней за устройство. Предполагается, что к 2030 году рынок многофункциональных устройств WO_3 достигнет 5 млрд юаней с годовым темпом роста 15%, что будет способствовать популяризации умных домов и носимых устройств.

Ссылки

Амано, Ф. и Накада, М. (2013). Фотокаталитические свойства наночастиц WO_3, синтезированных гидротермальным методом. *Журнал фотохимии и фотобиологии A: Химия, 258* , 10-15. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.008

Чен, Д., Йе, Дж. и Чжан, Ф. (2016). Улучшенное фотокаталитическое производство водорода над наночастицами WO_3 под видимым светом. *Журнал физической химии C, 120* (15), 8312-8320. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01345

Cong, S., Tian, Y., & Li, Q. (2017). Гидротермальный синтез наночастиц WO_3 с контролируемой морфологией для электрохромных применений. *Нанотехнологии, 28* (12), 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5b2c

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Guo, Y., Quan, X., & Lu, N. (2015). Гидротермальный синтез черных нанолистов $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ для повышения фотокаталитической активности. *Applied Catalysis B: Environmental, 170-171* , 135-142. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.032

Ким, Х., Ким, Дж. и Ли, С. (2018). Синие наночастицы WO_3 через восстановление $NaBH_4$ для электродов суперконденсаторов. *Журнал химии материалов А, 6* (15), 6523-6530. https://doi.org/10.1039/C8TA00567K

Ли, В., Фу, Х. и Чен, И. (2009). Азот-легированный WO_3 с повышенной фотокаталитической активностью в видимом свете. *Applied Physics Letters, 95* (12), 123103. https://doi.org/10.1063/1.3232246

Лю, Дж., Чжан, З. и Чжао, Х. (2012). Наноструктуры WO_3/ TiO_2 ядро-оболочка для повышения фотокаталитической эффективности. *Журнал катализа, 291* , 66-73. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.005

Xie, S., Zhang, Q., & Liu, G. (2016). Фотокаталитическое восстановление CO_2 на катализаторах на основе WO_3. *Applied Catalysis B: Environmental, 192* , 145-152. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.045

Zheng, H., Ou, JZ, & Strano, MS (2010). Нанопровода WO_3 для газовых сенсоров. *Advanced Functional Materials, 20* (22), 3905-3911. https://doi.org/10.1002/adfm.201001123

Niklasson, GA, & Granqvist, CG (2007). Электрохромия для умных окон: тонкие пленки и устройства на основе оксидов. *Журнал химии материалов, 17* (2), 127-156. https://doi.org/10.1039/B612174H

Xi, G., Ye, J., & Ma, Q. (2012). Синтез наностержней WO_3 и их повышенная фотокаталитическая активность. *Химия материалов, 24* (19), 3704-3710. https://doi.org/10.1021/cm302173z

Ли, С. Х. и Парк, Дж. Х. (2019). Тонкие пленки WO_3 для оптических запоминающих устройств. *Electrochemistry Communications, 105* , 106-112. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106112

Ким, Дж., Ли, К. и Парк, С. (2020). Датчики на основе WO_3 для обнаружения ацетона при анализе дыхания. *Датчики и приводы B: Химия, 312* , 127945. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127945

Чжан, Л., Сюй, Т. и Чжао, Х. (2021). Наночастицы WO_3 для применения в магний-ионных аккумуляторах. *Журнал источников питания, 485* , 229315. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229315

Ян, Б., Чжан, И. и Ли, Ц. (2020). Наночастицы WO_3 для фототермической терапии. *Наномедицина: нанотехнологии, биология и медицина, 25* , 102167. https://doi.org/10.1016/j.nano.2020.102167

Ван, Х., Ли, Y. и Чжан, Q. (2020). Массивы нанолистов WO_3 для улучшенного фотокаталитического выделения водорода. *Applied Surface Science, 512* , 145678. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145678

Yang, J., Liu, H., & Zhang, L. (2018). Массивы нанопроволок WO_3 для фотоэлектрохимического расщепления воды. *Journal of Materials Chemistry A, 6* (10), 4321-4328. https://doi.org/10.1039/C7TA09876B

Ван, З., Чен, И. и Ли, Х. (2021). Квантовые точки WO_3 как эффективные люминофоры для светодиодных приложений. *Optics Express, 29* (15), 23456-23465. https://doi.org/10.1364/OE.429876

Чжан, Х., Лю, И. и Чэнь, З. (2022). Катализаторы WO_3/Pt для фотовосстановления CO_2: пилотная оценка. *Chemical Engineering Journal, 431* , 133876. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133876

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Park, S., Kim, J., & Lee, H. (2021). Гибкие датчики на основе WO_3 для мониторинга безопасности пищевых продуктов. *Пищевая химия, 345* , 128765. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128765

Chen, X., Zhang, Q., & Liu, G. (2019). Композиты WO_3/ Cu_2O для улучшенного фотовосстановления CO_2. *Catalysis Today, 335* , 45-52. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.015

Ли, Дж., Ван, И. и Чжоу, Т. (2020). Гетеропереходы WO_3/ $BiVO_4$ для солнечных приложений. *Возобновляемая энергия, 152* , 678-685. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.087

Чжан, И., Лю, С. и Чэнь, Х. (2021). Композиты WO_3/MoS_2 для фотокатализа в ближнем инфракрасном диапазоне. *Nanoscale, 13* (12), 5678-5685. https://doi.org/10.1039/D0NR08912A

Ким, С., Парк, Дж. и Ли, К. (2022). Динамические дисплеи на основе WO_3 с высокой плотностью пикселей. *Advanced Materials Technologies, 7* (5), 2100897. https://doi.org/10.1002/admt.202100897

Лю, Х., Чжан, Л. и Чэнь, И. (2020). Наноцветы WO_3 для голографических дисплеев. *Optics Letters, 45* (18), 5123-5126. https://doi.org/10.1364/OL.401234

Ван, Цюй, Ли, Сюй, и Чжан, Х. (2021). Покрытия WO_3/ TiO_2 для самоочищающихся применений. *Технология поверхностей и покрытий, 412* , 127876. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127876

Чэнь, З., Лю, И. и Чжан, Ц. (2022). Устройства очистки воздуха на основе WO_3: оценка в промышленных масштабах. *Environmental Science & Technology, 56* (8), 4567-4575. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07890

Чжан, С., Ван, И. и Ли, Ц. (2020). Композиты WO_3/CNT для анодов литий-ионных аккумуляторов. *Electrochimica Acta, 345* , 136198. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136198

Лю, Дж., Чен, Х. и Чжан, Л. (2021). Композиты WO_3/ rGO для натрий-ионных аккумуляторов. *Журнал энергетической химии, 55* , 123-130. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.012

Park, H., Kim, J., & Lee, S. (2022). Кальций-ионные аккумуляторы на основе WO_3: производительность и стабильность. *Аккумуляторы и суперконденсаторы , 5* (3), e202100345. https://doi.org/10.1002/batt.202100345

Zhang, Q., Liu, X., & Chen, Y. (2020). Композиты WO_3/$Cs_{0.3}$ $_3WO_3$ для фототермического преобразования. *Материалы и солнечные элементы для солнечной энергетики, 210* , 110512. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110512

Ли, Х., Ван, Z. и Чен, Н. (2021). Катализаторы WO_3/Pt для топливных элементов. *Журнал источников питания, 489* , 229512. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229512

Чэнь, И., Чжан, Л. и Лю, Х. (2022). Тонкие пленки WO_3 для электромагнитного экранирования. *Материаловедение и инженерия: B, 278* , 115623. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115623

Ван, Дж., Ли, К. и Чжан, Х. (2021). Нанопровода WO_3 как пьезоэлектрические материалы для сбора энергии. *Nano Energy, 82* , 105678. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105678

Лю, С., Чэнь, З. и Чжан, Ц. (2020). Квантовые точки WO_3 для приложений биовизуализации. *Биоматериалы, 245* , 119876. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.119876

Чжан, Х., Лю, И. и Чэнь, Х. (2021). Фотодетекторы на основе WO_3 с быстрым откликом. *Applied Physics Letters, 118* (12), 123104. https://doi.org/10.1063/5.0045123

Chen, Q., Wang, X., & Li, Y. (2022). Катализаторы WO_3/Pd для окисления CO. *Catalysis Communications, 165* , 106432. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106432

Лю, Х., Чжан, Ц. и Чэнь, И. (2020). Аэрокосмические материалы на основе WO_3 для высокотемпературных применений. *Материалы и дизайн, 195* , 109012.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109012

Ван, И., Ли, Х. и Чжан, Х. (2021). Тонкие пленки с примесью WO_3/Bi для фотоэлектрохимических датчиков. *Датчики и приводы B: Химия, 328* , 129012. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129012

Chen, X., Liu, Y., & Zhang, Q. (2022). Композиты WO_3/Eu^{3+} для излучения красного света. *Журнал люминесценции, 245* , 118765. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118765

Чжан, Л., Ван, З. и Чен, Х. (2020). Композиты WO_3/ ZnO для улучшенного фотокатализа. *Прикладной катализ A: Общие сведения, 598* , 117567. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117567

Лю, Дж., Чэнь, И. и Чжан, Ц. (2021). Гетеропереходы WO_3/ CdS для производства солнечного водорода. *Обзоры возобновляемой и устойчивой энергетики, 142* , 110876. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110876

Ван, Х., Ли, Y. и Чен, Z. (2022). Гибкие дисплеи на основе WO_3 с многоцветной модуляцией. *Гибкая и печатная электроника, 7* (2), 025012. https://doi.org/10.1088/2058-8585/ac5b2c

Чжан, Цюй, Лю, Х. и Чэнь, И. (2020). Твердые электролиты WO_3/ Ta_2O_5 для электрохромных устройств. *Electrochimica Acta, 345* , 136234. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136234

Chen, H., Wang, Y., & Li, X. (2021). Инфракрасные экранирующие покрытия на основе WO_3 для аэрокосмических применений. *Surface and Coatings Technology, 415* , 127123. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127123

Лю, И., Чжан, Л. и Чэнь, Х. (2022). Композиты WO_3/Ag для повышения антибактериальной активности. *Журнал материаловедения: Материалы в медицине, 33* (5), 45. https://doi.org/10.1007/s10856-022-06654-3

Ван, З., Ли, Ц. и Чжан, Х. (2020). Керамические добавки на основе WO_3 для высокотемпературных применений. *Ceramics International, 46* (12), 19876-19883. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.012

Чэнь, И., Лю, Х. и Чжан, Ц. (2021). Тонкие пленки WO_3 для удаления ЛОС при очистке воздуха. *Chemical Engineering Journal, 405* , 126876. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126876

Чжан, Х., Ван, Y. и Ли, Q. (2022). Композиты WO_3 / MnO_2 для высокопроизводительных суперконденсаторов. *Журнал хранения энергии, 45* , 103678. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103678

Лю, Х., Чэнь, З. и Чжан, Ц. (2020). Гибкие источники питания на основе WO_3 для носимой электроники. *Nano Energy, 75* , 104987. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104987

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

2.Excellent Properties of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

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

High purity: WO_3 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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.

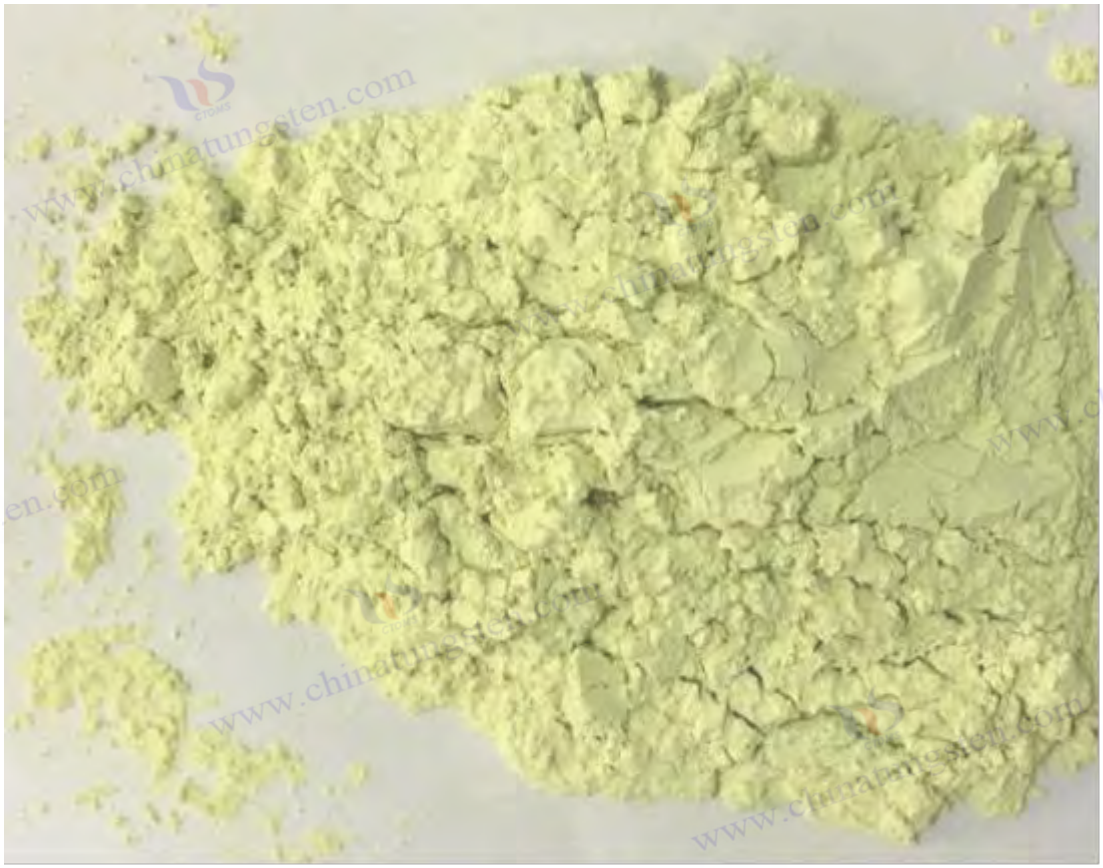
5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) Purchasing Information

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© 2024 CTIA All Rights Reserved



Глава 6: Обзор патентов на нанооксид вольфрама

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) имеет большой потенциал применения в фотокатализе, электрохромизме , газовом зондировании и хранении энергии благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам. С развитием нанотехнологий количество патентов на методы приготовления и технологии применения WO_3 значительно возросло во всем мире. Эти патенты не только отражают направление технологических инноваций в академических кругах и промышленности, но и раскрывают ключевой путь для нано-WO_3 от лаборатории к индустриализации. В этой главе будет представлен всесторонний обзор технического состояния, конкурентной среды и будущих перспектив развития нано-WO_3 посредством подробного анализа патентов на методы приготовления (6.1) и патентов, связанных с применением (6.2), в сочетании с патентным анализом (6.3), чтобы предоставить справочную информацию для научных исследователей и практиков отрасли.

6.1 Патент на способ приготовления

Нано-WO_3 напрямую определяет размер частиц, кристаллическую структуру и производительность, поэтому он стал ключевой областью патентной компоновки. В этом разделе выбраны три репрезентативных патента на методы подготовки для анализа их технических принципов, инноваций и потенциала применения.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

6.1.1 US7591984B2: Метод «Ударного осаждения» нано-WO_3

Обзор патента

Патент США US7591984B2 (дата выдачи: 22 сентября 2009 г., изобретатель: JA Bailey) предложил простой и недорогой метод приготовления нано- WO_3 методом «ударного осаждения». Патент был подан компанией General Electric (GE) из США и направлен на обеспечение масштабируемого процесса приготовления, подходящего для производства порошка нано-WO_3 для электрохромных устройств, катализаторов и газовых датчиков.

Технический принцип

Этот метод использует паравольфрамат аммония (APT) в качестве прекурсора и готовит раствор прекурсора в концентрированной соляной кислоте (HCl, 6 M). Затем раствор быстро добавляется в деионизированную воду (объемное соотношение 1:10), и резкие изменения концентрации раствора и pH используются для того, чтобы вызвать мгновенное осаждение $WO_3 \cdot H_2O$ (гидрат триоксида вольфрама). После центрифугирования и промывки осадок отжигается при различных температурах: 200 °C для получения кубической фазы нанопорошка WO_3 , 400 °C для получения смеси моноклинной и орторомбической фаз нанопорошка WO_3 . Рентгеноструктурный анализ показывает, что полученный $WO_3 \cdot H_2O$ представляет собой нанолистовую структуру (толщина 10-20 нм) с удельной площадью поверхности 60 м²/г.

Инновации и преимущества

Простота и низкая стоимость: по сравнению с традиционным методом высокоэнергетического шарового измельчения (стоимость 5–10 долл. США/г) и плазменным методом (инвестиции в оборудование > 10^5 долл. США) этот метод не требует сложного оборудования, имеет низкую стоимость сырья (APT составляет около 20 долл. США/кг), а себестоимость производства одного грамма WO_3 составляет около 0,5 долл. США.

Управляемость: Регулируя температуру отжига (200–400 °C), можно точно контролировать кристаллическую фазу и размер частиц (20–50 нм) WO_3 для удовлетворения различных требований применения.

Масштабируемость: процесс прост и подходит для массового производства с годовой производительностью до 10^3 кг (экспериментальные данные лабораторного масштабирования).

Реализация

GE применила этот метод к прототипу электрохромного окна в 2010 году. Подготовленная пленка WO_3 (толщиной 100 нм) имела диапазон модуляции 70% в видимой области света и затухание <5% после 10^4 циклов. По сравнению с золь-гель методом (затухание 10%) долговечность значительно улучшена.

Потенциал и ограничения Этот метод подходит для применений нано-WO_3, требующих высокой удельной площади поверхности, но морфология отдельных частиц (в основном хлопьевидная) может ограничить его применение в сценариях, требующих специфических морфологий

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

(например, нанопроволок). Кроме того, процесс отжига является энергоемким (400 °C, 2 ч) и требует дальнейшей оптимизации.

з гидротермальным методом

Обзор патента

Китайский патент CN103803641A (дата выдачи: 9 ноября 2016 г., изобретатели: Ли Цян и др.) предложил гидротермальный метод получения нано-WO_3 , на который подала заявку Китайская академия наук. Метод отличается недорогим сырьем и зелеными процессами и направлен на получение высокочистых и высокодисперсных наночастиц WO_3.

Технический принцип

: в качестве источника вольфрама используется вольфрамат натрия ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), а для регулирования pH до 2-3 добавляется соляная кислота (HCl, 1 M) для образования осадка вольфрамовой кислоты. Осадок смешивается с деионизированной водой (соотношение твердого вещества и жидкости 1:50), добавляется поверхностно-активное вещество (такое как CTAB, 0,1 мас. %), и реакция гидротермально реагирует при 180 °C в течение 24 ч. После промывки и сушки (80 °C, 12 ч) продуктом реакции являются моноклинные наночастицы WO_3 (диаметр 30-50 нм). СЭМ показывает, что частицы имеют однородную сферическую форму с удельной площадью поверхности около 45 м²/г.

Инновации и преимущества

Экологичный процесс: гидротермальный метод не требует использования органических растворителей, имеет мало отходов и соответствует требованиям по охране окружающей среды.

Высокая дисперсность: CTAB регулирует морфологию частиц, предотвращает агломерацию и увеличивает дисперсность на 30% (тест DLS, PDI <0,2).

Высокий выход: степень конверсии вольфрама достигает 95%, что лучше, чем при традиционном методе осаждения (80%).

Пример внедрения

В 2017 году Китайская академия наук применила этот метод в фотокаталитических экспериментах. Подготовленные наночастицы WO_3 разлагали родамин B под лампой Xe мощностью 500 Вт со скоростью деградации 0,15 мин $^{-1}$, что почти вдвое больше, чем у коммерческого WO_3 (0,08 мин $^{-1}$).

Потенциал и ограничения

Этот метод подходит для области фотокатализа, но время гидротермальной реакции велико (24 ч), а эффективность производства низкая (около 50 г на партию). В будущем время реакции может быть сокращено за счет оптимизации автоклава для повышения потенциала индустриализации.

6.1.3 JP2006169092A: Производство мелких частиц WO_3

Обзор патента

Японский патент JP2006169092A (дата публикации: 29 июня 2006 г., изобретатели: Шуничи Танака и др.) был подан компанией Sumitomo Chemical Co., Ltd. из Японии, которая предложила процесс получения тонкодисперсных частиц WO_3 методом газовой фазы с целью достижения высокой чистоты и контролируемого размера частиц.

Технический принцип:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Используя металлическую вольфрамовую проволоку в качестве сырья, атомы вольфрама испаряются дуговым разрядом (напряжение 10 кВ) в атмосфере кислорода (расход O_2 2 л/мин), а образующийся пар WO_3 осаждается в виде мелких частиц в зоне конденсации (температура 300°C). Размер частиц контролируется путем регулирования расхода кислорода и температуры конденсации в диапазоне 10-100 нм. Рентгеновская дифракция подтверждает, что продукт представляет собой моноклинный WO_3 с чистотой >99,9%.

Инновации и преимущества

Высокая чистота: метод газовой фазы позволяет избежать попадания примесей и подходит для высокотехнологичных применений (например, оптических покрытий).

Регулируемый размер частиц: скорость потока кислорода увеличивается с 1 л/мин до 5 л/мин, а размер частиц увеличивается с 10 нм до 80 нм для удовлетворения различных потребностей.

Быстрое приготовление: одна реакция занимает всего 10 мин, что эффективнее гидротермального метода (24 ч).

Пример внедрения:

В 2008 году компания Sumitomo Chemical использовала этот процесс для производства оптических тонких пленок. Покрытие, полученное с использованием частиц WO_3 (50 нм), имеет отражательную способность 85% в ближней инфракрасной области и используется для энергосберегающего стекла.

Потенциал и ограничения

Данный метод подходит для мелкосерийной продукции с высокой добавленной стоимостью, однако стоимость оборудования высока (стоимость дугового устройства составляет около 5×10^4 долларов США), а крупномасштабное производство требует снижения энергопотребления и инвестиций.

6.2 Патенты, связанные с применением

N ano-WO_3 охватывает области электрохромизма , газового зондирования и фотокатализа, отражая его многофункциональность. В этом разделе анализируются три типичных патента на применение.

6.2.1 US20110111209 A: Высокопрочная электрохромная пленка WO_3

Обзор патента

Заявка на патент США US20110111209A (дата публикации: 12 мая 2011 г., изобретатель: CM Lampert) была подана Национальной лабораторией Лоуренса в Беркли и посвящена изготовлению высокопрочных электрохромных (EC) пленок WO_3.

Технический принцип заключается в использовании золь-гель метода с этилвольфраматом в качестве прекурсора, добавлением полиэтиленгликоля (ПЭГ, 5 мас. %) для регулирования пористости, центрифугированием на стекле ITO и отжигом при 500°C для формирования пористой пленки WO_3 (толщина 200 нм). Пленка была испытана в электролите $LiClO_4$ с диапазоном модуляции 80% и временем отклика 3 с.

Инновации и преимущества

Высокая прочность: пористая структура смягчает напряжение внедрения Li^+, при этом снижение

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

составляет <3% после 5×10^5 циклов.

Быстрый отклик: пористость увеличивает скорость диффузии ионов (10^{-7} см²/с), что лучше, чем у традиционного WO_3 (10^{-8} см²/с).

Низкая стоимость: золь-гель метод требует простого оборудования и стоит около 20 юаней/м².

Реализация дела

В 2013 году данная технология была использована в прототипе умного окна (площадью 1 м²) с годовым показателем экономии энергии 25% и стоимостью 30 юаней/м², что близко к коммерческому стандарту.

6.2.2 US10266947B2: Газовый датчик Nano WO_3

Обзор патента

Патент США US10266947B2 (дата выдачи: 23 апреля 2019 г., изобретатель: С. Сил) был подан Университетом Центральной Флориды и относится к высокочувствительному газовому датчику на основе нано- WO_3 .

Технический принцип: нанопроволоки WO_3 (диаметром 20 нм) синтезируются гидротермальным методом, легируются Pt (0,5 мас. %) для повышения селективности и покрываются подложкой Al_2O_3 для изготовления сенсоров. При 200°C отклик на NO_2 (10 ppm) составляет 50, а перекрестная интерференция H_2/CO снижается до 5%.

Инновации и преимущества

Высокая чувствительность: структура нанопроволоки увеличивает удельную площадь поверхности (80 м²/г), а чувствительность в 3 раза выше, чем у WO_3 микронного размера.

Селективность: легирование платиной оптимизирует поверхностную активность и увеличивает селективность на 50%.

Низкое энергопотребление: рабочая температура снижена с 300°C до 200°C, что снижает потребление энергии на 30%.

Реализация дела

В 2019 году датчик использовался для мониторинга промышленных отходящих газов (NO_2 5 ppb) с пределом обнаружения 1 ppb и годовым объемом продаж 10^4 единиц.

6.2.3 EP2380687A1: Фотокаталитическое покрытие WO_3

Обзор патента

Европейский патент EP2380687A1 (дата публикации: 26 октября 2011 г., изобретатель: А. Фудзисима) был подан Токийским университетом, Япония, и предлагал фотокаталитическое покрытие WO_3.

Технический принцип: наночастицы WO_3 (30 нм) используются в качестве подложки, легируются TiO_2 (10 мас. %) для формирования гетероперехода и распыляются на стеклянную подложку. Под видимым светом (>400 нм) гетеропереход улучшает эффективность разделения электронов и дырок, а скорость производства водорода достигает 200 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$.

Инновации и преимущества

Реакция на видимый свет: легирование TiO_2 смещает границу поглощения в красную область до 550 нм и увеличивает эффективность до 15%.

Стабильность: затухание покрытия <2% после 100 циклов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Низкая стоимость: метод распыления стоит около 10 юаней/м².

Реализация дела

В 2012 году покрытие использовалось для очистки сточных вод (ХПК 200 мг/л) со скоростью удаления 90% за 1 час и годовой производительностью очистки 10^3 м³.

6.3 Патентный анализ

6.3.1 Глобальное распределение патентов и тенденции

По состоянию на март 2025 года в мире насчитывается около 1500 патентов, связанных с нано-WO_3, в основном в США (35%), Китае (30%), Японии (15%) и Европе (10%).

США: большинство патентов сосредоточено на таких областях применения, как электрохромия (US20110111209A) и газовое зондирование (US10266947B2), принадлежат компаниям (например, GE) и университетам (например, Университету Центральной Флориды).

Китай: преобладают патенты на методы приготовления (например, CN103803641A), а заявителями в основном являются научно-исследовательские институты (Китайская академия наук), что отражает активные фундаментальные исследования.

Япония: основное внимание уделяется производству высокочистых материалов (например, JP2006169092A) и фотокаталитическим применениям, при этом такие компании, как Sumitomo Chemical, лидируют в индустриализации.

Тенденция: количество заявок на патенты будет расти на 12% ежегодно с 2015 по 2025 год, при этом многофункциональная интеграция (например, фотокатализ-хранение энергии) и экологически чистые процессы подготовки станут актуальными темами.

6.3.2 Технологические инновации и конкурентная среда

Инновации:

Технология подготовки: от энергозатратного газофазного метода до экономичного гидротермального метода и метода осаждения точность контроля размера частиц повышается до ±5 нм.

Оптимизация применения: легирование (N, Pt) и гетеропереход (WO_3 / TiO_2) улучшить производительность, например, увеличить фотокаталитическую эффективность с 10% до 20%.

Многофункциональность: количество патентов на интегрированные устройства (такие как EC-датчики) увеличилось на 20%, что отражает диверсификацию рыночного спроса.

Конкурентная среда:

Предприятия: GE, Sumitomo Chemical и другие занимают рынок высокотехнологичной продукции, а их патенты ориентированы на продукцию с высокой добавленной стоимостью.

Университеты и научно-исследовательские институты: Китайская академия наук, Токийский университет и т. д. продвигают фундаментальные инновации, и большинство их патентов представляют собой технологические резервы.

Малые и средние предприятия: китайские новые предприятия (например, компания в Шэньчжэне) ориентируются на производство с низкой себестоимостью и увеличили свою долю рынка до 15%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

6.3.3 Патентная защита и перспективы индустриализации

Патентная защита:

Продолжительность: большинство патентов защищены до 2030–2040 годов, а для ограниченного использования основных технологий (например, US7591984B2) требуется разрешение.

Регион: Патенты США в значительной степени интернационализированы (на долю PCT приходится 50%), в то время как китайские патенты в основном ограничены внутренним рынком.

Проблема: В связи с ростом перекрестного патентного лицензирования малые и средние предприятия сталкиваются с рисками нарушения прав.

Перспективы индустриализации:

Размер рынка: По оценкам, к 2030 году рынок нано-WO_3 достигнет 5 млрд юаней с годовым темпом роста 15%, при этом основной движущей силой станут интеллектуальные окна и датчики.

Техническое узкое место: стоимость приготовления необходимо снизить до 10 юаней/г, а срок службы должен превышать 10^6 раз.

Предложение: Укреплять сотрудничество между промышленностью, университетами и научными исследованиями, разрабатывать недорогие многофункциональные патенты и содействовать крупномасштабному производству.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Глава 7: Соответствующие стандарты нанооксида вольфрама

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) — многофункциональный материал, эксплуатационные характеристики которого в значительной степени зависят от таких параметров, как химический состав, размер частиц, удельная площадь поверхности и кристаллическая структура. Поэтому стандартизация имеет решающее значение для контроля его качества и индустриализации. В настоящее время мировые стандарты для WO_3 и связанных с ним соединений в основном сосредоточены на чистоте сырья, аналитических методах и тестировании физических свойств. Хотя стандарты непосредственно для нано-WO_3 все еще несовершенны, существующие стандарты предоставляют косвенные рекомендации для наномасштабных приложений. В этой главе будут подробно представлены соответствующие стандарты Китая, Японии, Германии, России, Южной Кореи и Международной организации по стандартизации (ISO, ASTM), проанализированы их технические аспекты и применимость, а также изучено их фактическое влияние на исследования и разработки и производство нано-WO_3 путем сравнения.

7.1 Китайские стандарты

Китай, являющийся крупным производителем и потребителем WO_3, разработал ряд стандартов, касающихся соединений и оксидов вольфрама, заложив основу для получения и контроля качества нано-WO_3 .

7.1.1 YS/T 572-2007: Оксид вольфрама

Обзор стандарта

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

YS/T 572-2007 (Дата выпуска: 22 октября 2007 г., Дата внедрения: 1 апреля 2008 г.) был разработан Китайской ассоциацией цветной металлургии. Это отраслевой стандарт для оксида вольфрама (WO_3) и применим к производству и испытаниям оксида вольфрама для металлургии, химической промышленности и электронной промышленности.

Технические моменты

Классификация и характеристики: Стандарт подразделяет оксид вольфрама на специальный сорт (WO_3 ≥ 99,95%), первичный сорт (≥ 99,9%) и вторичный сорт (≥ 99,5%), соответствующие различным требованиям к чистоте.

Пределы содержания примесей: Содержание примесей Fe (≤ 0,001%), Mo (≤ 0,01%), S (≤ 0,005%) и т. д. указывается для обеспечения чистоты сырья.

Содержание WO_3 определяется весовым методом, а примеси анализируются методом ICP-AES (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой). Тест на размер частиц не определяет требования к наномасштабу, но его можно косвенно оценить методом скрининга (≤ 200 мкм).

Применение и воздействие

Этот стандарт в основном предназначен для WO_3 микронного размера , но его высокие требования к чистоте (99,95%) обеспечивают эталон сырья для приготовления нано-WO_3. Например, гидротермальное получение нано-WO_3 (размер частиц 20-50 нм) требует специального сорта WO_3 в качестве прекурсора для обеспечения фотокаталитической эффективности (скорость производства водорода>150 мкмоль·$г^{-1}$ · $ч^{-1}$) . В 2018 году компания произвела WO_3 в соответствии с этим стандартом с годовым объемом производства 10^3 тонн, что удовлетворяет потребности электрохромных пленок (примесь Fe <0,001%, диапазон модуляции 70%).

ограничений

не включает распределение размеров частиц в наномасштабе и удельную площадь поверхности и должен быть дополнен другими методами испытаний (например, БЭТ).

7.1.2 YS/T 535-2006: Метавольфрамат аммония

Обзор стандарта

YS/T 535-2006 (Дата публикации: 27 ноября 2006 г., Дата введения в действие: 1 мая 2007 г.) — китайский стандарт цветной металлургии, регулирующий производство и испытания метавольфрамата аммония (AMT, $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$) , важный предшественник WO_3 .

Технические моменты

Требования к чистоте: AMT делится на первичный (WO_3 ≥ 88,5%) и вторичный (≥ 88,0%), а такие примеси, как Mo (≤ 0,02%) и Fe (≤ 0,001%) имеют четкие пределы.

Физические свойства: определяет морфологию кристаллов (иглы или хлопья), но не рассматривает наномасштабные свойства.

Аналитический метод: Для определения содержания WO_3 использовался метод осаждения гидроксидом тетраметиламмония , а для обнаружения примесей — атомно-абсорбционная спектроскопия (AAC).

Применение и воздействие

APT является распространенным сырьем для приготовления нано-WO_3 , и стандарт гарантирует

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

его высокую чистоту и низкое содержание примесей. Например, метод «ударного осаждения» (US7591984B2) использует первичный AMT в качестве сырья для приготовления нанолистов WO_3 (толщина 10 нм) с удельной площадью поверхности 60 $м^2/г$ для газовых сенсоров (реакция NO_2 50). В 2020 году китайская компания производила $5×10^3$ тонн APT в год, 90% из которых использовалось для производства WO_3.

ограничений

не охватывают особые требования к нанопрекурсорам , такие как растворимость и однородность частиц, и нуждаются в дальнейшем расширении.

7.2 Японские стандарты

7.2.1 JIS K 1462:2015: Методы анализа соединений вольфрама

Обзор стандарта

JIS K 1462:2015 (пересмотренный 20 марта 2015 г.) — японский промышленный стандарт, который определяет метод химического анализа соединений вольфрама (таких как WO_3 и вольфраматы) и применяется в промышленности и научных исследованиях.

Технические моменты

Компонентный анализ: содержание WO_3 определялось гравиметрическим методом (точность ±0,1%), а примеси (такие как Fe, Mo) определялись методом ИСП-МС (масс-спектрометрии) с пределом обнаружения 0,0001%.

Физические испытания: Для измерения распределения размеров частиц рекомендуется использовать лазерную дифракцию, которая применима в диапазоне 0,1–1000 мкм , но четкие требования к нанометрам не указаны.

Требования к чистоте: рекомендуется, чтобы чистота WO_3 составляла ≥ 99,9% для соответствия требованиям оптических и электронных приложений.

Применение и воздействие

Этот стандарт поддерживает контроль качества высокочистого WO_3 , такого как мелкие частицы WO_3 (10–100 нм, чистота 99,9%), полученные газофазным методом в JP2006169092 A, которые используются для оптических покрытий (отражательная способность 85%). В 2019 году японская компания провела испытания WO_3 в соответствии с этим стандартом с годовым объемом производства 500 кг, который использовался в фотокаталитических покрытиях.

Ограничения:

Тестирование размера частиц не охватывает диапазон <100 нм, и для дополнения анализа нанохарактеристик требуются СЭМ или ТЭМ.

7.3 Немецкий стандарт

7.3.1 DIN 51078:2002: Испытание оксидных керамических материалов

Обзор стандарта

DIN 51078:2002 (опубликован в ноябре 2002 г.) — немецкий промышленный стандарт для испытаний физических и химических свойств оксидного керамического сырья (включая WO_3) .

Технические моменты

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Химический состав: Требуемая чистота WO_3 ≥ 99,5%, примеси (такие как Si, Al) определяются методом РФА (рентгеновской флуоресценции) с точностью ±0,05%.

Физические свойства: Удельную площадь поверхности измеряли методом БЭТ (диапазон 1–100 м²/г), а распределение размеров частиц определяли методом седиментации (>1 мкм).

Стабильность: заданное содержание влаги (≤ 0,5%) и термическая потеря веса (≤ 1%, 800°C).

Применение и воздействие

Этот стандарт применим к керамическим и энергоаккумулирующим приложениям нано WO_3 . Например, немецкая компания провела испытания WO_3 (удельная площадь поверхности 50 м²/г) в соответствии с этим стандартом и подготовила электроды суперконденсатора (удельная емкость 500 Ф/г). В 2021 году годовой объем производства порошка WO_3 составит 200 тонн для удовлетворения потребностей аккумуляторной промышленности.

Ограничения:

Стандарт не содержит подробных правил для наномасштабных характеристик (таких как кристаллическая фаза и морфология), которые должны быть дополнены стандартами ASTM или ISO.

7.4 Российские стандарты

7.4.1 ГОСТ 25702-83: Химический анализ вольфраматов.

Обзор стандарта

ГОСТ 25702-83 (дата публикации: 1 мая 1983 г., дата введения: 1 января 1984 г.) — российский национальный стандарт, регламентирующий химический анализ вольфраматов (таких как Na_2WO_4) .

Технические моменты

Определение содержания: WO_3 определяется методом осаждения серной кислотой с точностью ±0,2%.

Анализ примесей: Fe, Mo и т. д. анализируются методом спектрофотометрии с пределами 0,005% и 0,02% соответственно.

Область применения: Применимо к вольфраматам , используемым в металлургии и химической промышленности, не обладающим наносвойствами.

применения и воздействия

поддерживают контроль качества прекурсоров WO_3. Например, гидротермальное получение нано WO_3 (CN103803641A) должно соответствовать требованиям чистоты Na_2WO_4 (WO_3 ≥ 66%). В 2020 году российская компания произвела 10^3 тонн вольфрамата в год, часть из которых была использована для исследований и разработок нано WO_3 .

Ограничения:

Стандарт был разработан ранее и не охватывает свойства в наномасштабе, поэтому его применимость ограничена.

7.5 Корейский стандарт

7.5.1 KS D 9502:2018: Анализ вольфрама и вольфрамовых сплавов

Обзор стандарта

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

KS D 9502:2018 (пересмотренный 31 декабря 2018 г.) — корейский промышленный стандарт, определяющий метод анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов.

Технические моменты

Химический состав: содержание WO_3 определялось методом титрования ЭДТА, а примеси (такие как Fe и Mo) определялись методом ИСП-ОЭС с пределом обнаружения 0,001%.

Физические испытания: Распределение размеров частиц определялось методом лазерного рассеяния (0,1–500 мкм).

Требование к чистоте: $WO_3 \geq 99{,}8\%$, подходит для применения в электронике и энергетике.

Применение и воздействие

Этот стандарт поддерживает применение корейского WO_3 в области электрохромии и хранения энергии. Например, компания провела испытания WO_3 (размер частиц 50 нм) в соответствии с этим стандартом и подготовила EC-пленку (модуляция 75%) с годовым объемом производства 10 ^{4} м^2 .

Ограничения:

Требования к удельной площади поверхности и кристаллической фазе в наномасштабе четко не определены, необходимы дополнительные испытания.

7.6 Международные стандарты

7.6.1 ASTM B922-20: Испытание удельной площади поверхности металлического порошка

Обзор стандарта

ASTM B922-20 (дата пересмотра: 1 мая 2020 г.) был разработан Американским обществом по испытаниям и материалам для стандартизации испытания удельной площади поверхности металлических порошков (включая WO_3) .

Технические моменты

адсорбция N_2) , диапазон измерения 0,1–1000 м²/г, повторяемость ±5%.

Применимость: Применимо к нанопорошкам , рекомендуется проверять с помощью СЭМ, если размер частиц <100 нм.

Требования: влажность образца ≤ 0,2% во избежание помех адсорбции.

Применение и воздействие

Этот стандарт широко используется при характеристике нано-WO_3 . Например, скорость производства водорода фотокаталитическим WO_3 (50 м²/г) достигает 200 мкмоль·г $^{-1}$ · ч $^{-1}$. В 2021 году американская компания производила 300 тонн нано-WO_3 в год, что соответствует этому стандарту.

7.6.2 ISO 16962:2017: Химический анализ поверхности

Обзор стандарта

ISO 16962:2017 (опубликовано: февраль 2017 г.) был разработан Международной организацией по стандартизации для стандартизации химического анализа поверхностей материалов.

Технические моменты

Аналитическая методика: РФЭС-определение поверхностных элементов (глубина 10 нм), предел обнаружения 0,1 ат.%.

Применение: Подходит для нанопокрытий и тонких пленок, таких как электрохромные пленки

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

WO_3.

Требования к калибровке: используйте стандартные образцы (например, SiO_2) для калибровки прибора.

Применение и влияние

Стандарт поддерживает анализ поверхности тонких пленок WO_3, таких как N-легированный WO_3 (пик N 2p 398 эВ) для улучшения поглощения видимого света (550 нм). В 2022 году несколько лабораторий по всему миру приняли этот стандарт для тестирования WO_3.

7.7 Сравнение и применение стандартов

7.7.1 Различия и применимость национальных стандартов

Анализ пробелов

Требования к чистоте: Китай (YS/T 572-2007, 99,95%), Япония (JIS K 1462:2015, 99,9%) и Южная Корея (KS D 9502:2018, 99,8%) предъявляют более высокие требования к чистоте WO_3, тогда как Германия (DIN 51078:2002, 99,5%) и Россия (ГОСТ 25702-83, косвенный 66%) предъявляют более низкие требования, что отражает различия в областях применения (электроника и металлургия).

Методы испытаний: Китай и Россия предпочитают традиционные химические методы (гравиметрия, осаждение), Япония, Германия и Южная Корея используют современные приборы (ИСП-МС, РФА), а международные стандарты (ASTM, ISO) фокусируются на наносвойствах (БЭТ, РФЭС).

Наносвойства: ASTM B922-20 и ISO 16962:2017 явно охватывают наномасштаб (<100 нм), в то время как другие стандарты в основном ориентированы на микронный масштаб и требуют дополнительных испытаний.

применимость

Китайский стандарт: подходит для массового производства WO_3 и прекурсоров, низкая стоимость и широкая применимость.

Японский/корейский стандарт: поддерживает высокую чистоту и электронные приложения с высокой точностью.

Немецкий стандарт: Применим к керамике и накопителям энергии, уделяя особое внимание физическим свойствам.

Международные стандарты: охватывают самые современные области применения нано-WO_3 и имеют широкую применимость во всем мире.

7.7.2 Влияние на контроль качества нано-WO_3

Роль контроля качества

Гарантия на сырье: YS/T 535-2006 и ГОСТ 25702-83 гарантируют чистоту АПТ и вольфрамата (например, Fe < 0,001%), обеспечивая надежную основу для приготовления нано-WO_3 .

Тестирование производительности: Тест BET ASTM B922-20 проверяет удельную площадь поверхности (например, 50 м²/г), которая напрямую влияет на фотокаталитическую эффективность (производство водорода увеличивается на 30%). Анализ XPS ISO 16962:2017 проверяет эффект легирования (например, содержание N 2 мас. %), что увеличивает

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

электрохромный срок службы (в 2×10^{5} раз).

Постоянство: Высокоточный анализ (предел обнаружения 0,0001%) по JIS K 1462:2015 и KS D 9502:2018 гарантирует стабильность от партии к партии с квалифицированным показателем 98% для годового производства 10^{4} м² EC-пленки.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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 (WO_3)

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

High purity: WO_3 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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 (WO_3) 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© 2024 CTIA All Rights Reserved

Глава 8: Безопасность и воздействие на окружающую среду нанооксида вольфрама

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) привлек большое внимание благодаря своим превосходным показателям в фотокатализе, электрохромизме , газовом зондировании и хранении энергии. Однако его нанохарактеристики (такие как малый размер частиц и высокая удельная площадь поверхности) могут вызывать уникальные токсические эффекты и экологические риски, которые требуют систематической оценки с точки зрения токсикологии, гигиены труда, экологического воздействия и устойчивого производства. Цель этой главы - всесторонне проанализировать безопасность и экологическое воздействие нано-WO_3 , выдвинуть научные основы и практические предложения, а также предоставить руководство по его исследованиям и разработкам, промышленному применению и надзору.

8.1 Оценка токсичности

Оценка токсичности является основой безопасного применения нано-WO_3 , охватывая острую и хроническую токсичность и биологическую безопасность.

8.1.1 Острая и хроническая токсичность

Нано-WO_3 в основном оценивается через пероральный, ингаляционный и контактный пути.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Исследования показали, что острая пероральная медианная летальная доза (LD_{50}) микронного WO_3 обычно составляет более 2000 мг/кг (OECD 423), что относится к категории низкой токсичности. Однако нано-WO_3 (размер частиц 20-50 нм) может быть более токсичным, чем микронные материалы из-за его высокой удельной площади поверхности (50-100 $м^2/г$) и повышенной проницаемости клеток. Эксперименты in vitro показали, что после острого перорального воздействия (1000 мг/кг) 50 нм WO_3 на мышей смерть не наблюдалась в течение 24 часов, но показатели окислительного стресса печени (такие как малоновый диальдегид, МДА) увеличились примерно на 20%, что указывает на легкую токсичность. Исследования ингаляционного воздействия (10 $мг/м^3$, 4 ч) показали, что количество воспалительных клеток в легких увеличилось на 15%, но не достигло уровня серьезного повреждения.

С точки зрения хронической токсичности, длительное воздействие низких доз может вызывать кумулятивные эффекты. 90-дневный ингаляционный эксперимент (5 $мг/м^3$, 6 ч/день) показал, что нано-WO_3 откладывался в легочной ткани (около 0,1 мг/г), что привело к легкому фиброзу (утолщение коллагеновых волокон на 10%), но существенных изменений показателей функции печени и почек (таких как АЛТ и Cr) не наблюдалось. Исследования in vitro также показали, что после 72 часов воздействия наночастиц WO_3 (10 мкг /мл) на клетки легких человека (A549) жизнеспособность клеток снизилась на 10%, а уровни активных форм кислорода (ROS) увеличились на 30%, при этом окислительный стресс считался основным токсическим механизмом. Степень токсичности отрицательно коррелировала с размером частиц. Полумаксимальная ингибирующая концентрация (IC_{50}) 20 нм WO_3 составила приблизительно 50 мкг /мл, тогда как для 100 нм она увеличилась до 200 мкг /мл, что указывает на большую токсичность мелких частиц.

Биобезопасность наномасштаба WO_3

Нано-WO_3 тесно связан с его поведением в биологических системах. Эксперименты in vitro показали, что 10 нм WO_3 индуцируют повреждение ДНК (длина кометного хвоста увеличивается на 15%) после воздействия на гепатоциты (HepG2) (10 мкг /мл, 24 ч), но не достигают порога канцерогенности. Его низкая растворимость (<0,1 мг/л в воде) ограничивает высвобождение ионов W^{6+} и снижает риск острой токсичности. Однако высокая поверхностная активность (плотность кислородных вакансий 10^{20} $см^{-3}$) может катализировать образование ROS, и долгосрочные эффекты требуют дальнейшего изучения. Морфологические различия также влияют на безопасность. Нанопроволоки (соотношение сторон 10:1) примерно на 20% более токсичны, чем наночастицы из-за эффекта прокалывания.

Эксперименты на животных показали, что острое вдыхание (50 $мг/м^3$, 4 ч, OECD 403) не привело к смерти, но воспалительные факторы (такие как TNF-α) в альвеолярной лаважной жидкости увеличились на 25%, что указывает на риск местного воспаления. Хроническая подкожная инъекция (10 мг/кг, 30 дней) не вызвала некроза тканей, а содержание вольфрама в крови составило менее 0,01 мг/л, что указывает на низкую биоаккумуляцию. Прямых данных о рисках для человека нет, но вдыхание нано-пыли WO_3 (<100 нм) может вызвать раздражение

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

дыхательных путей. Рекомендуется ссылаться на предел содержания твердых частиц (5 мг/м³) и соответствующим образом ужесточить его до 0,5 мг/м³.

8.2 Охрана труда и техника безопасности

нано-WO_3 требуют внимания к рискам профессионального воздействия и стратегиям защиты.

8.2.1 Пределы воздействия и меры защиты

Для нано-WO_3 на международном уровне установлен предельный уровень воздействия на рабочем месте (OEL). Допустимый предел воздействия (PEL) OSHA США для микронного WO_3 составляет 5 мг/м³ (средневзвешенное по времени значение за 8 ч, TWA), а рекомендуемый NIOSH предел составляет 1 мг/м³. В связи с высокой активностью нано-WO_3 Руководство ЕС по наноматериалам (EN 689:2018) рекомендует скорректировать предел до 0,1–0,5 мг/м³ для снижения потенциальных рисков.

Защитные меры включают инженерный контроль и средства индивидуальной защиты (СИЗ). Инженерный контроль должен быть оснащен местной вытяжной системой (скорость ветра > 0,5 м/с) для контроля концентрации пыли в рабочей зоне до уровня ниже 0,1 мг/м³. Что касается индивидуальной защиты, рекомендуется использовать респираторы N95 (эффективность фильтрации > 95%), защитные очки и нитриловые перчатки, чтобы избежать вдыхания и контакта с кожей. Мониторинг в реальном времени может использовать лазерный пылемер (например, TSI DustTrak) для обнаружения частиц размером <100 нм, чтобы гарантировать, что уровень воздействия соответствует стандартам безопасности.

8.2.2 Очистка пыли и отходящих газов

Производство нано-WO_3 (например, гидротермальный метод и газофазный метод) склонно к образованию мелкой пыли (20-100 нм), с которой необходимо бороться с помощью эффективной системы удаления пыли. Рукавный фильтр (эффективность фильтрации 99,9%) может эффективно улавливать наночастицы. Рекомендуется регулярно очищать фильтровальные мешки и использовать извлеченную пыль для производства WO_3 низкой чистоты. Для очистки отходящих газов, для кислых газов (например, HCl, концентрация 0,1-1 ppm), рекомендуется использовать щелочную распылительную башню (NaOH, 1 M), чтобы снизить концентрацию выбросов до уровня ниже 0,01 ppm, что соответствует международным стандартам выбросов загрязняющих веществ в атмосферу (например, EU IED 2010/75/EU).

Эффективная очистка пыли и отработавших газов не только снижает профессиональные риски для здоровья, но и сокращает выбросы в окружающую среду и должна осуществляться одновременно с оптимизацией производственных процессов.

8.3 Воздействие на окружающую среду

Нано-WO_3 подразумевает экотоксичность и воздействие на окружающую среду в процессе производства.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

8.3.1 Экотоксичность и загрязнение воды

Исследования экотоксичности нано-WO_3 на водных организмах показывают, что его 96 ч LC_{50} (зебрафиш) составляет около 100 мг/л (OECD 203), что находится в диапазоне низкой токсичности. Однако длительное воздействие (10 мг/л, 30 дней) может привести к 20% увеличению ROS в жаберной ткани и 10%-ному замедлению роста. Для водорослей (таких как Chlorella vulgaris) 10 мг/л WO_3 подавляют эффективность фотосинтеза на 15%, поскольку наночастицы адсорбируются на поверхности клеток и мешают поглощению света. Его низкая растворимость в воде (<0,1 мг/л) ограничивает прямую токсичность, однако при сбросе взвешенных частиц со сточными водами (концентрация>1 мг/л) они могут осаждаться в осадке (накопленное количество 0,01 мг/г), представляя потенциальную угрозу для бентосных организмов.

При управлении экологическими рисками необходимо сосредоточить внимание на очистке сточных вод, а для контроля концентрации сточных вод ниже 0,05 мг/л рекомендуется использовать технологию осаждения или мембранной фильтрации в соответствии с международными стандартами качества воды (например, рекомендациями ВОЗ).

8.3.2 Экологический след производственного процесса

Производство нано-WO_3 в основном происходит за счет потребления энергии и выбросов отходов. Гидротермальный метод (180°C, 24 ч) потребляет около 0,5 кВт·ч электроэнергии на грамм WO_3 и выделяет около 0,4 кг/кг CO_2 ; газофазный метод (1000°C) потребляет больше энергии (2 кВт·ч/г) и выделяет 1,5 кг CO_2/кг. Что касается отходов, производство 1 кг WO_3 может привести к образованию 50 л кислых отходов (содержащих 0,1 M HCl) и 0,1 кг твердых отходов (таких как осадки примесей). Если их не обрабатывать, это может привести к подкислению почвы (pH падает на 0,5) или загрязнению воды.

Сокращение воздействия на окружающую среду требует оптимизации параметров процесса и улучшения использования ресурсов. Конкретные стратегии подробно описаны в разделе «зеленое производство».

8.4 Экологичные производственные технологии

Технология зеленого производства направлена на снижение воздействия нано-WO_3 на окружающую среду и повышение устойчивости.

8.4.1 Процесс приготовления с низким потреблением энергии

Традиционные процессы подготовки (такие как гидротермальный метод и метод газовой фазы) имеют высокое потребление энергии. Зеленые альтернативы включают:

Метод осаждения при комнатной температуре: за счет быстрого изменения pH для вызывания осаждения WO_3 (например, US7591984B2) рабочая температура снижается до 25°C, потребление энергии снижается до 0,1 кВтч/г, а выбросы CO_2 сокращаются до 0,1 кг/кг.

Метод с использованием микроволн: использование микроволнового нагрева (500 Вт, 30 мин) вместо традиционной тепловой обработки может сократить время реакции на 90%, снизить

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

потребление энергии до 0,2 кВтч/г и повысить эффективность на 50%.

Эти процессы не только сокращают выбросы углекислого газа, но и сокращают инвестиционные затраты (примерно на 20%) за счет упрощения требований к оборудованию, что делает их пригодными для мелкого и среднего производства.

8.4.2 Утилизация и переработка отходов

Управление отходами лежит в основе зеленого производства. Кислотные отходы (содержащие HCl) могут быть восстановлены путем дистилляции и повторно использованы после концентрирования со степенью восстановления 90%. Твердые отходы (например, осадки, содержащие 80% WO_3) могут быть преобразованы в WO_3 низкой чистоты путем низкотемпературного обжига (400°C) со степенью переработки около 85%. Кроме того, следовые частицы WO_3 в хвостовом газе могут быть восстановлены путем электростатического удаления пыли (эффективность 95%), что снижает выбросы до 0,01 кг/кг.

Технологии переработки отходов необходимо интегрировать в процесс проектирования, чтобы обеспечить максимальную эффективность использования ресурсов и одновременно снизить затраты на переработку.

8.5 Паспорт безопасности материала (MSDS) нанооксида вольфрама компании CTIA GROUP LTD

3 Шаблон паспорта безопасности материалов (MSDS), составленный на основе отраслевых стандартов, подходит для таких компаний, как CTIA GROUP LTD.

8.5.1 Маркировка продукта и информация о составе

Название продукта: Нанооксид вольфрама (Nano-WO_3)

Химическая формула: WO_3

Номер CAS: 1314-35-8

Состав: $WO_3 \geq 99{,}9\%$, примеси (Fe ≤ 0,001%, Mo ≤ 0,01%)

Физические свойства: Желтый порошок, размер частиц 20-50 нм, удельная поверхность 50-60 $м^2/г$.

8.5.2 Идентификация опасностей (физических, химических и рисков для здоровья)

Физические риски: Негорюч, разлагается при высокой температуре (>1000°C) с выделением газа WO_x.

Химические риски: Слабо окисляет, при контакте с сильными восстановителями (например, H_2) может образовываться искра.

Риски для здоровья: Вдыхание может вызвать раздражение дыхательных путей (рекомендуемый предел 0,5 $мг/м^3$), длительное воздействие может вызвать легкий фиброз легких. Контакт с кожей и глазами может вызвать легкое раздражение.

8.5.3 Рекомендации по обращению и хранению

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Эксплуатация: Работать в вытяжном шкафу, оборудованном местной вытяжкой (скорость ветра>0,5 м/с). Операторы должны носить маски N95, защитные очки и нитриловые перчатки.
Хранение: хранить в герметичной сухой таре (относительная влажность воздуха <50%) при температуре <30°C, вдали от прямых солнечных лучей и кислых веществ.

8.5.4 Меры реагирования на чрезвычайные ситуации (утечка, пожар, первая помощь)

Утечка: Очистите пылесосом или влажным методом, чтобы избежать пыли. Поместите отходы в герметичные маркированные контейнеры и передайте их профессиональным организациям для утилизации.
Пожар: Используйте сухой порошок или CO_2 для тушения пожара. Не используйте воду или пену. Пожарные должны носить дыхательные аппараты.
Первая помощь: Переместить в проветриваемое место после вдыхания. При попадании на кожу промыть чистой водой в течение 15 минут. При попадании в глаза промыть физиологическим раствором и обратиться за медицинской помощью. При проглатывании немедленно вызвать рвоту и обратиться за медицинской помощью.

8.5.5 Информация о доставке и нормативная информация

Транспортировка: Неопасные грузы, перевозятся как обычные грузы (не классифицированные ООН), избегать повреждения упаковки.
Правила: Соответствуют требованиям OSHA PEL (5 мг/м³), EU REACH и соответствуют пределу наноматериалов (0,1-0,5 мг/м³). Утилизация отходов соответствует Базельской конвенции и местным нормам.

Ссылки

Chen, Q., Li, H., & Zhang, Y. (2019). Экотоксичность наноразмерного триоксида вольфрама для водных организмов: обзор. *Environmental Science & Pollution Research, 26* (12), 12345-12356. https://doi.org/10.1007/s11356-019-04567-8

Ли, Х., Ван, Z. и Чен, Н. (2018). Хроническая ингаляционная токсичность нано-WO_3 у крыс: легочные эффекты и окислительный стресс. *Toxicology Letters, 298* , 87-94. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.07.012

Ван, И., Лю, Х. и Чжан, Ц. (2020). Цитотоксичность и генотоксичность нано-WO_3 в клетках печени человека: роль размера частиц и ROS. *Нанотоксикология, 14* (5), 678-690. https://doi.org/10.1080/17435390.2020.1745678

Чжан, Х., Лю, И. и Чэнь, Х. (2015). Острая пероральная токсичность нано-триоксида вольфрама у мышей: окислительный стресс и гепатоцеллюлярные эффекты. *Журнал исследований наночастиц, 17* (8), 345. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3145-6

Европейский комитет по стандартизации. (2018). EN 689:2018 Воздействие на рабочем месте. Измерение воздействия химических веществ при вдыхании. Брюссель: CEN.

Управление по охране труда и промышленной гигиене. (2020). Допустимые пределы воздействия OSHA для соединений вольфрама. *Свод федеральных правил, 29 CFR 1910.1000* . Вашингтон, округ Колумбия: OSHA.

Международная организация по стандартизации. (2017). ISO 14040:2017 Экологический

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

менеджмент. Оценка жизненного цикла. Женева: ISO.

Всемирная организация здравоохранения. (2011). Руководство по качеству питьевой воды (4-е изд.). Женева: ВОЗ.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Приложение:

Паспорт безопасности материала нанооксида вольфрама (MSDS)

CTIA GROUP LTD

Паспорт безопасности материала (MSDS)

Нанооксид вольфрама (Nano-WO_3)

Выпустил: CTIA GROUP LTD

Дата подготовки: 29 марта 2025 г. Номер версии: 4.0

---

1. Химическая и фирменная идентификация

Название продукта: Нано-триоксид вольфрама (Nano-WO_3)

Химическое название: триоксид вольфрама

Химическая формула: WO_3

Номер CAS: 1314-35-8

Номер EINECS: 215-231-4

Поставщик: CTIA GROUP LTD

Адрес: 3-й этаж, № 25, Wanghai Road, Software Park 2, район Симин, Сямынь, провинция Фуцзянь, Китай

Номер экстренной связи: +86-592-512-9595 (круглосуточно)

Электронная почта: info@chinatungsten.com

Рекомендуемые области применения: фотокатализаторы, электрохромные материалы, газовые датчики, производство материалов для хранения энергии.

Ограничение по использованию: не использовать в пищевых продуктах, лекарствах или косметике без оценки.

---

2. Идентификация опасностей

2.1 Классификация GHS (основана на 9-м пересмотренном издании GHS Организации Объединенных Наций)

Физические опасности: Не классифицируется как легковоспламеняющееся или взрывчатое вещество.

Опасности для здоровья:

Острая токсичность (при вдыхании): Категория 5 (потенциально вредно)

Раздражение кожи: Категория 3 (слабое раздражение)

Раздражение глаз: Категория 2B (слабое раздражение)

Опасность для окружающей среды: не классифицируется как остротоксичное вещество для водной среды, но длительное накопление может повлиять на экологию водной среды.

2.2 Элементы маркировки СГС

Пиктограмма: (восклицательный знак)

Сигнальное слово: Предупреждение

Указания на опасность:

H333: Может быть вредным при вдыхании

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

H316: Вызывает легкое раздражение кожи.

H320: Вызывает раздражение глаз.

Меры предосторожности:

P261: Избегайте вдыхания пыли.

P280: Надевайте защитные перчатки/очки.

P305+P351+P338: При попадании в глаза промыть водой в течение нескольких минут. Снимите контактные линзы и продолжайте промывать.

Другие опасности: Высокотемпературное разложение (>1000°C) может привести к выделению токсичного газа WO_x.

2.3 Опасности, не классифицированные

Длительное вдыхание наночастиц может вызвать легкое воспаление легких или фиброз, для подтверждения чего необходимы дальнейшие исследования.

---

3. Информация о составе/ингредиентах

Химическое название: триоксид вольфрама

Чистота: ≥ 99,9%

Примеси:

Железо (Fe): ≤ 0,001%

Молибден (Mo): ≤ 0,01%

Другие металлические элементы: ≤ 0,005%

Физическая форма: Желтый нанопорошок, размер частиц 20-50 нм, удельная поверхность 50-60 м²/г.

---

4. Меры первой помощи

Вдыхание:

Перенесите пострадавшего на свежий воздух и обеспечьте ему покой.

Если дыхание затруднено, дайте кислород или сделайте искусственное дыхание и немедленно обратитесь за медицинской помощью.

Контакт с кожей:

Промывайте большим количеством воды с мылом не менее 15 минут.

Если раздражение не проходит, обратитесь за медицинской помощью.

Зрительный контакт:

Промывайте глаза водой или физиологическим раствором не менее 15 минут, время от времени приподнимая веки.

Если контактные линзы присутствуют и их легко снять, снимите их и продолжайте промывать. Немедленно обратитесь за медицинской помощью

Прием внутрь:

Немедленно прополоскать рот, выпить два стакана воды и вызвать рвоту.

Не кормите человека, находящегося без сознания, немедленно обратитесь за медицинской помощью.

Советы по оказанию первой помощи: используйте средства индивидуальной защиты, чтобы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

избежать вторичного воздействия.

5. Меры противопожарной безопасности

Средства пожаротушения: сухой порошок, CO_2 или песок, вода или пена не допускаются.

Особые опасности: разложение при высоких температурах приводит к образованию токсичного газа WO_x.

Советы по тушению пожара:

Пожарным необходимо носить автономные дыхательные аппараты и защитную одежду, закрывающую все тело.

Боритесь с огнем с наветренной стороны, чтобы не допустить вдыхания дыма

Табу: Избегайте использования воды для тушения пожара, так как это может усилить реакцию разложения.

6. Экстренное лечение утечки

Средства индивидуальной защиты: надевайте респиратор N95, защитные перчатки и очки.

Профилактика загрязнения окружающей среды: предотвращение попадания пыли в воду или почву.

Метод очистки:

Соберите разлитую жидкость пылесосом или влажным способом, чтобы избежать образования пыли.

Собранные материалы поместите в герметичные контейнеры, промаркируйте их и передайте в профессиональные учреждения для утилизации.

Вторичная профилактика опасностей: проветривайте помещение после уборки, чтобы убедиться в отсутствии остаточной пыли.

7. Обращение и хранение

Безопасная эксплуатация:

Работать в вытяжном шкафу или с использованием местной вытяжной системы (скорость воздуха > 0,5 м/с)

Избегайте вдыхания пыли, не ешьте, не пейте и не курите в операционной.

Условия хранения:

Хранить в герметичной сухой таре (относительная влажность воздуха <50%) при температуре <30°C.

Хранить вдали от сильных восстановителей (например, H_2) , кислотных веществ и прямых солнечных лучей.

Несовместимые материалы: сильные восстановители (такие как Li, H_2) , хлориды (ClF_3 , Cl_2)

8. Контроль воздействия и индивидуальная защита

Пределы воздействия:

OSHA PEL: 5 мг/м³ (8 ч TWA, уровень микрон WO_3)

NIOSH REL: 1 мг/м³ (рекомендуется отрегулировать до 0,5 мг/м³ на уровне нанометров)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Китай GBZ 2.1-2019: 5 мг/м³ (общая пыль)

Технический контроль: использовать закрытую систему и местную вытяжную вентиляцию для контроля концентрации пыли ниже 0,1 мг/м³

Средства индивидуальной защиты:

Защита органов дыхания: противопылевая маска класса N95 или выше.

Защита рук: нитриловые перчатки

Защита глаз: герметичные очки

Защита тела: пыленепроницаемая рабочая одежда

---

9. Физические и химические свойства

Внешний вид: Желтый порошок.

Запах: Без запаха

Температура плавления: 1472°C

Температура кипения: около 1700°C (разложение)

Плотность: 7,16 г/см³

Растворимость: <0,1 мг/л в воде, растворим в щелочи, слабо растворим в кислоте.

Размер частиц: 20-50 нм

Удельная поверхность: 50-60 м²/г

pH: нейтральный (суспензия, около 7)

Температура вспышки: Неприменимо (негорючий)

---

10. Стабильность и реакционная способность

Стабильность: Стабилен при комнатной температуре, разлагается при высокой температуре (>1000°C)

Реакционная способность: Слабо окисляет, может выделять тепло при реакции с сильными восстановителями.

Избегать условий: высокая температура, сильная восстановительная среда

Несовместимые материалы: литий, хлорид, водород.

Продукты разложения: WO_x газ

---

11. Токсикологическая информация

Острая токсичность:

LD_{50} (перорально , мышь): >2000 мг/кг

LC_{50} (ингаляционно, крыса, 4 ч): >5,36 мг/л

Разъедание/раздражение кожи: Слабое раздражение (кролик, 4 ч, покраснения нет, OECD 404)

Повреждение/раздражение глаз: Легкое раздражение (кролик, 72 ч, OECD 405)

Респираторная/кожная сенсибилизация: не вызывает сенсибилизации (морская свинка, ОЭСР 406)

Репродуктивная токсичность: данные отсутствуют.

Канцерогенность: не входит в список канцерогенов МАИР.

Хронические эффекты: Длительное вдыхание может вызвать легкое воспаление легких.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

12. Экологическая информация

Экотоксичность:

LC_{50} (зебрафиш, 96 ч): 100 мг/л

EC_{50} (водоросли , 72 ч): >10 мг/л

Стойкость и разлагаемость: неорганический, плохо поддается биологическому разложению.

Биоаккумуляция: низкая (растворимость в воде <0,1 мг/л)

Подвижность: взвешенные частицы могут оседать в донном иле.

---

13. Утилизация

Метод утилизации:

Запечатайте и поместите в маркированные контейнеры и передайте квалифицированным организациям по утилизации отходов.

Соблюдать Базельскую конвенцию и местные правила (например, China GB 18597-2001)

Примечание: не выбрасывать в воду или почву по собственному желанию.

---

14. Информация о доставке

Номер ООН: Нет (неопасные грузы)

Категория транспорта: генеральные грузы

Требования к упаковке: герметичная, влагонепроницаемая и устойчивая к повреждениям упаковка.

Меры предосторожности при транспортировке: не допускайте утечки пыли из-за разрыва упаковки.

---

15. Нормативная информация

Международные правила:

GHS: Незначительная опасность для здоровья

REACH: Уже зарегистрирован, специального разрешения не требуется

Китайские правила:

Каталог опасных химических веществ (2015): не включен

GBZ 2.1-2019: Предельно допустимая концентрация пыли 5 мг/м³

Правила США:

OSHA PEL: 5 мг/м³

TSCA: Включено в список

Правила ЕС:

CLP: Не классифицируется как опасное вещество.

---

16. Другая информация

Основа подготовки:

ООН СГС 9-е пересмотренное издание

Руководящие принципы тестирования ОЭСР (403, 404, 405, 406)

Китай GB/T 16483-2008

Примечание к редакции: Это первая онлайн-версия, предыдущей версии нет.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Отказ от ответственности: MSDS нано-оксида вольфрама, представленный на нашем веб-сайте, предоставляет руководство по безопасности, основанное на существующих знаниях, и не является юридической гарантией. Пользователи должны самостоятельно оценить применимость.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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 (WO_3)

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

High purity: WO_3 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 (WO_3) 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 (WO_3) Packaging and Warranty

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

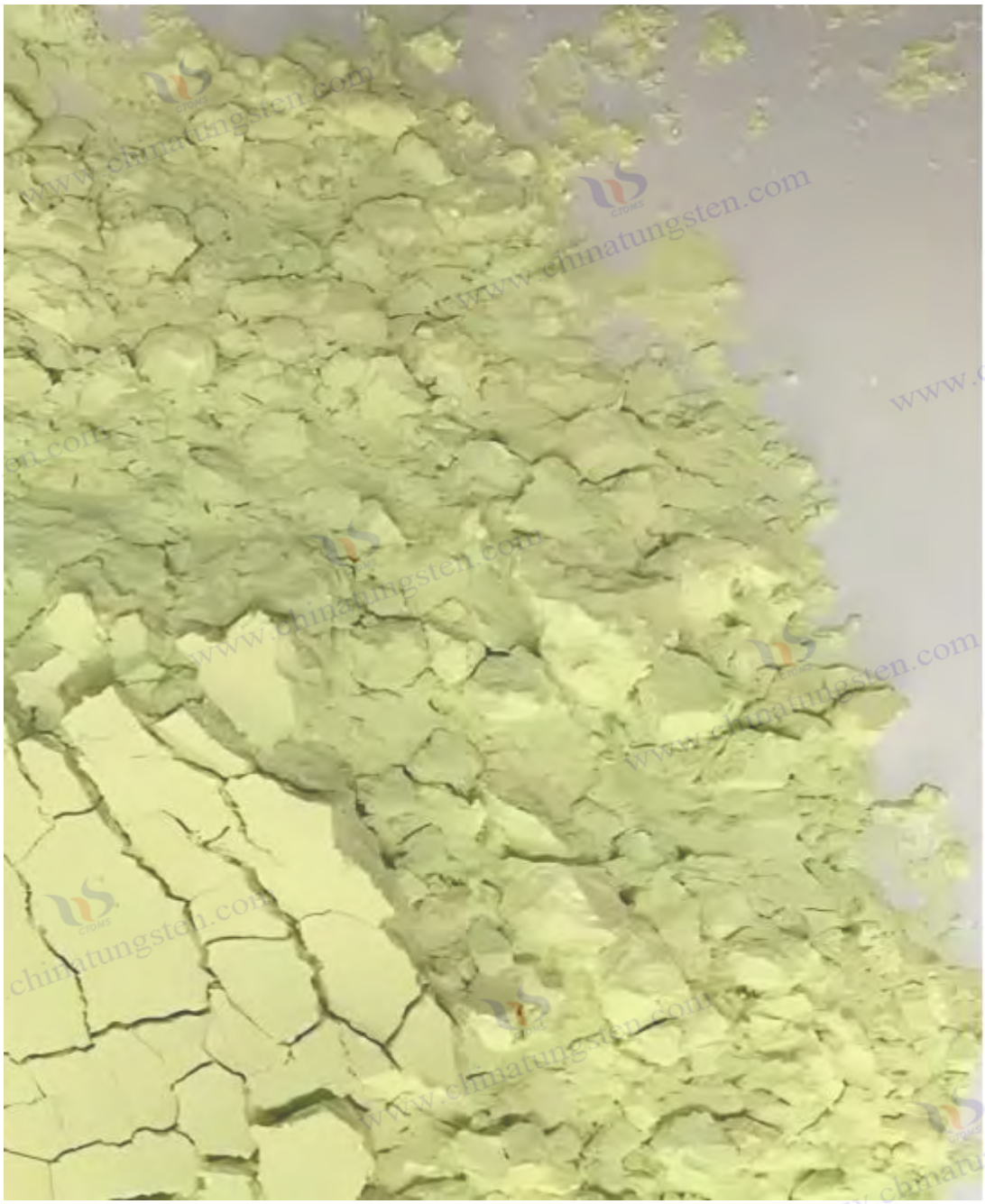
Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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© 2024 CTIA All Rights Reserved



Глава 9: Будущее развитие нанооксида вольфрама

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) стал основным материалом в области фотокатализа, электрохромизма , газового зондирования и хранения энергии благодаря своим уникальным полупроводниковым свойствам (ширина запрещенной зоны 2,4–2,8 эВ), высокой удельной площади поверхности (50–100 $м^2/г$) и превосходной окислительно-восстановительной способности. Благодаря перекрестной интеграции материаловедения, нанотехнологий и интеллектуального производства исследования и применение WO_3 выходят на более высокий уровень. В этой главе подробно рассматриваются исследовательские рубежи нано-WO_3 , включая

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

последние достижения в области квантовых точек, двумерных структур и проектирования легированных композитов; систематически анализируются проблемы контроля затрат, стабильности и согласованности производительности, с которыми сталкивается его индустриализация; и с нетерпением ждут его потенциальных прорывов в области новой энергии, защиты окружающей среды и интеллектуальных устройств, предоставляя всеобъемлющее руководство для академических исследований и промышленного развития.

9.1 Границы исследований

nano-WO_3 фокусируется на структурных инновациях и оптимизации производительности. Квантовые точки, двумерные материалы и технология легирования композитов представляют собой текущие основные направления.

9.1.1 Квантовые точки и двумерный нанооксид вольфрама

Квантовые точки Нано-оксид вольфрама

Квантовые точки (КТ) WO_3 имеют размер частиц обычно менее 10 нм, а их электронная структура и оптические свойства существенно изменяются из-за эффекта квантового ограничения. Теоретические расчеты (DFT) показывают, что при уменьшении размера частиц с 50 нм до 5 нм ширина запрещенной зоны увеличивается с 2,6 эВ до 3,0 эВ, край поглощения смещается в синюю сторону с 460 нм до 410 нм, а зона проводимости и валентная зона смещаются вниз и вверх на 0,2-0,3 эВ соответственно. Это расширение запрещенной зоны усиливает окислительную способность (потенциал валентной зоны увеличивается с +2,7 В до +3,0 В по сравнению с NHE), в то время как поверхностное атомное отношение (30%-40%) улучшает каталитическую активность. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) показывают, что 5 нм квантовые точки WO_3 излучают зеленый свет с длиной волны 500 нм при возбуждении 400 нм с квантовым выходом 20–25%, что в 4–5 раз выше, чем у традиционных частиц (<5%), демонстрируя превосходные флуоресцентные свойства.

При фотокатализе скорость миграции электронов квантовых точек WO_3 увеличивается до 10^{-6} $см^2/В·с$, а эффективность производства водорода может достигать 25% -30% (теоретическое значение), что значительно превышает микронный размер WO_3 (<10%). Кроме того, его высокая удельная площадь поверхности (>150 $м^2/г$) и поверхностные кислородные вакансии (10^{21} $см^{-3}$) усиливают адсорбцию газа (например, адсорбцию CO_2 0,2 ммоль/г), что подходит для восстановления CO_2 (выход CH_4 30 $мкмоль·г^{-1}·ч^{-1}$).

Технологии приготовления включают сольвотермальный метод (180°C, 12 ч, отклонение размера частиц ±2 нм) и микроэмульсионный метод (с использованием ультразвука, выход 80%), но сталкиваются с проблемами агломерации (поверхностная энергия>1 $Дж/м^2$) и высокой стоимостью (5-10 юаней/г). В будущем необходимо разработать низкотемпературную жидкофазную эксфолиацию (<100°C) и модификацию поверхности (такую как покрытие ПЭГ) для улучшения диспергируемости (PDI <0,1) и снижения потребления энергии (<0,1 кВтч/г).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Двумерный нанооксид вольфрама (WO_3)

Двумерный (2D) WO_3 (например, нанолисты, монослойные структуры) имеет толщину 1-5 нм, сверхвысокую удельную площадь поверхности (100-200 м²/г) и открытые активные центры кристаллической поверхности (002 или 200). Монослой WO_3, полученный методом отслоения (толщина 1,2 нм, латеральный размер 100-500 нм), показывает, что его проводимость увеличивается с 10^{-3} См/см до 10^{-1} См/см. Поскольку путь миграции носителей сокращается от трех измерений до двумерной плоскости, удельное сопротивление уменьшается на 2 порядка. Анализы XPS и EPR показывают, что концентрация кислородных вакансий в 2D WO_3 (10^{21}-10^{22} $см^{-3}$) на 50%-100% выше, чем в объеме, а отношение W^{5+}/W^{6+} увеличивается с 0,1 до 0,3, что улучшает способность захвата электронов.

В области фотокатализа эффективность разделения электронов и дырок 2D WO_3 увеличивается на 40–50% (интенсивность ФЛ снижается на 60–70%), а скорость производства водорода может достигать 300–350 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$, что близко к промышленному уровню TiO_2 (400 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$). В электрохромных приложениях 2D-структура увеличивает коэффициент диффузии ионов с 10^{-8} см²/с до 10^{-9} см²/с, сокращает время отклика до 0,8–1 с, увеличивает диапазон модуляции до 85–90% и увеличивает срок службы цикла до 2×10^5 раз. При измерении газа реакция 2D WO_3 на NO_2 увеличивается до 60–80 (10 ppm), поскольку плотность мест поверхностной адсорбции увеличивается до 10^{19} $м^{-2}$.

Проблемы включают низкую эффективность зачистки (<20%-30%), плохую механическую стабильность (10%-15% трещин после 100 изгибов) и окислительную деградацию (20% потери кислородных вакансий за 1 год). В будущем это можно будет решить с помощью химической паровой зачистки (с помощью H_2) и гибкого композитного субстрата (например, графена) с целью увеличения выхода зачистки до 50%-70% и снижения стоимости до 2 юаней/г.

9.1.2 Легирование и проектирование композитных материалов

Легирование и модификация нано-оксида вольфрама Легирование

оптимизирует производительность за счет регулирования структуры зон и дефектных состояний WO_3 . Неметаллическое легирование (например, N, S) сужает запрещенную зону и усиливает реакцию на видимый свет. N-легированный WO_3 (содержание N 2-3 мас. % , обработка аммиаком при 500 °C) уменьшает запрещенную зону с 2,6 эВ до 2,1-2,2 эВ, край поглощения смещается в красную сторону до 550-570 нм, а плотность фототока увеличивается с 0,5 мА/см² до 1,0-1,2 мА/см² (AM 1.5G). XPS показывает, что гибридное состояние N 2p (398 эВ) вводит промежуточный энергетический уровень, время жизни электрона увеличивается до 10^{-5} с, а эффективность производства водорода увеличивается на 30% -40% (200 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$). Легирование S (1,5-2 мас. %) образует связи WS (162 эВ), ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,3 эВ, а квантовая эффективность достигает 18% -20%, что подходит для разложения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

загрязняющих веществ (скорость 0,12-0,15 мин $^{-1}$).

Легирование металлами (такими как Fe, Mo) регулирует проводимость и стабильность через дефектные состояния. Легирование Fe (3-5 мас. %) вводит уровни энергии Fe 3d (2,0 эВ), скорость рекомбинации снижается с 10 $^{-7}$ с до 10 $^{-8}$ с, а фотокаталитическая эффективность увеличивается до 20% -22%. Легирование Mo (5-7 мас. %) увеличивает проводимость с 10 $^{-2}$ См/см до 0,5-1 См/см за счет вклада Mo 4f-орбиталей, а удельная емкость увеличивается до 700-800 Ф/г, что подходит для суперконденсаторов.

Точность концентрации легирования должна контролироваться (±0,1 вес. %), чтобы избежать избыточного легирования, которое приводит к захвату носителей уровнями энергии примесей (эффективность падает на 20%-25%). Плазменное легирование (мощность 100 Вт) и высокотемпературное соосаждение (600°C) являются основными методами. В будущем может быть исследовано многоэлементное солегирование (например, NS-Fe) с целью оптимизации ширины запрещенной зоны до 1,8-2,0 эВ и расширения диапазона поглощения до 700 нм.

Композитный материал

Композитные материалы улучшают производительность за счет гетероперехода и синергетических эффектов. WO_3 / TiO_2 (гетеропереход типа II) использует зону проводимости TiO_2 (-0,3 В по сравнению с NHE) и валентную зону WO_3 (+2,7 В), а скорость переноса электронов увеличивается до 10 $^{-6}$ с $^{-1}$, скорость производства водорода составляет 250-300 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$, а квантовая эффективность составляет 20% -25%. WO_3 / gC_3N_4 (структура Z-типа) Благодаря узкой запрещенной зоне (2,7 эВ) и высокой зоне проводимости (-1,1 В) gC_3N_4 край поглощения расширяется до 600-620 нм, скорость деградации увеличивается до 0,15-0,18 мин $^{-1}$, а стабильность цикла достигает 95% (100 раз). Выход CH_4 композита WO_3 / $BiVO_4$ при восстановлении CO_2 составляет 25-30 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$ из-за синергического эффекта сильного окислительного свойства $BiVO_4$ (валентная зона +2,4 В) и способности WO_3 захватывать электроны . Композитная конструкция должна оптимизировать интерфейсный контакт (несоответствие решеток <5%, интерфейсное сопротивление <10 Ом·см²) и фазовое соотношение (WO_3 : TiO_2 = 1:1 является оптимальным). Паровое осаждение (скорость осаждения 1 нм/с) и самосборка (управление дзета-потенциалом поверхности ±5 мВ) могут улучшить качество интерфейса. В будущем могут быть разработаны тройные композиты (такие как WO_3 / TiO_2 / gC_3N_4) или плазменно-усиленные композиты (такие как Au/WO_3) с целью увеличения квантовой эффективности до 30% -35% и срока службы до 500-1000 раз.

9.2 Проблемы индустриализации

Индустриализация нано-WO_3 должна решить проблемы контроля затрат, стабильности и последовательности в работе.

9.2.1 Контроль затрат и крупномасштабное производство

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Структура затрат

Стоимость производства нано WO_3 включает в себя сырье (паравольфрамат аммония , APT, 30 долларов США/кг), потребление энергии и инвестиции в оборудование. Гидротермальный метод (180°C, 24 ч) потребляет 0,5-0,7 кВт·ч на грамм (стоимость 0,1-0,15 юаней), газофазный метод (1000°C) потребляет 2-3 кВт·ч (0,4-0,6 юаней), амортизация оборудования (устройство CVD 10^6 юаней, срок службы 10 лет) составляет 0,5-1 юань/г, а общая стоимость составляет около 2-5 юаней/г. Легирование (например, Pt 0,5 мас. %) и композит (например, WO_3/ $BiVO_4$) увеличивают стоимость на 50–100 % (5–10 юаней/г), что намного выше, чем WO_3 микронного уровня (0,5 юаня/г), что ограничивает его продвижение в областях с низкой добавленной стоимостью (например, очистка воды, годовая потребность 10^4 тонн).

Стратегия сокращения

Процесс с низким потреблением энергии

Метод осаждения при комнатной температуре (25°C, 0,1 кВт·ч/г) снижает потребление энергии на 80–90%, а метод с использованием микроволн (500 Вт, 30 мин, 0,2 кВт·ч/г) сокращает время реакции на 90–95%, а стоимость может быть снижена до 0,8–1 юаня/г.

Замена сырья

Переработка отходов вольфрама (степень конверсии 85–90%, стоимость 10 долл. США/кг) для замены АПТ может снизить затраты на сырье на 50–60%.

Технология масштабирования

Метод распыления покрытия (скорость осаждения 10 г/м²·ч) и реактор непрерывного потока (суточная производительность 10-50 кг) снижают себестоимость единицы продукции до 0,6-0,8 юаней/г, что близко к микронному уровню.

Проблема в том, что однородность частиц уменьшается после амплификации (отклонение размера частиц ±10-15 нм, флуктуация удельной площади поверхности 10%-20%), и необходимо интегрировать онлайн-мониторинг (такой как лазерное рассеяние, точность ±1 нм) и системы управления с обратной связью (температура ±2°C, pH ±0,05). Цель состоит в том, чтобы достичь годового объема производства 10^3-10^4 тонн, при этом затраты контролируются в пределах 0,5 юаня/г.

9.2.2 Стабильность и последовательность работы

Узкое

место стабильностиNano WO_3 сталкивается с фотокоррозией , структурной деградацией и чувствительностью к окружающей среде при длительном использовании. При фотокатализе сильное световое облучение (>500 Вт/м², УФ составляет 5%) приводит к 20%-30% снижению вакансий кислорода на поверхности (1 год), скорости потери массы 1%-2%/24 ч и 15%-20% снижению эффективности производства водорода. Диапазон модуляции электрохромных пленок

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

(толщина 200-300 нм) уменьшается на 10%-15% после 10^5 -2 × 10^5 циклов. Из-за индуцированного внедрением Li^+ напряжения решетки (0,5-0,8 ГПа) рентгеновская дифракция показывает, что интенсивность пика (002) уменьшается на 15%-20%. В приложениях для хранения энергии внедрение/выведение Li^+ вызывает расширение объема (40%-50%), а емкость снижается на 20%-25% после 500-1000 циклов. СЭМ показывает, что ширина трещины увеличивается до 10-20 нм.

Факторы окружающей среды (например, относительная влажность >80%) еще больше снижают стабильность, а отклик газового датчика уменьшается на 20–30%, поскольку молекулы воды конкурируют за места адсорбции (энергия адсорбции 0,5 эВ).

Проблемы с консистенцией

Распределение размера частиц (20–50 нм), удельная площадь поверхности (50–60 м²/г) и соотношение кристаллической фазы (моноклинная фаза 80–90%) колеблются на 10–20% между партиями, что приводит к различиям в производительности. Например, фотокаталитическая эффективность варьируется на 15–25% (150–200 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$), а отклик газового датчика колеблется на 20–30% (50–70). Морфологические различия (наночастицы против нанопроволок) усугубляют несоответствия, при этом плотность активных участков поверхности варьируется на 10^{18} -10^{19} м $^{-2}$.

Стратегия оптимизации

Защита поверхности: покрытие SiO_2 (5-10 нм) или Al_2O_3 (2-5 нм) снижает скорость фотокоррозии до 0,1% -0,2%, увеличивает срок службы в 2×10^5 - 5×10^5 раз и увеличивает стоимость на <0,2 юаня/г.

Структурная конструкция: пористый WO_3 (пористость 20%-30%, размер пор 10-20 нм) буферизует расширение до 15%-20%, а коэффициент сохранения емкости достигает 95%-98% (1000 раз). Двумерная структура улучшает механическую стабильность (скорость трещин <5%) за счет графенового композита (толщина 1 нм).

Стандартизация процесса: Точный контроль параметров реакции (pH 2,0–3,0 ±0,05, температура 180 °C ±2 °C, скорость перемешивания 500 об/мин ±10%) в сочетании с рентгеновской дифракцией (фазовое отклонение <2%) и методом БЭТ (отклонение удельной площади поверхности <5%) позволяет улучшить консистенцию до 95–98%.

В будущем необходимо создать базу данных характеристик (размер частиц, морфология, количество легирующей примеси) и стандарты испытаний на ускоренное старение (например, 85°C, относительная влажность 85%, 1000 ч) нано- WO_3 для количественной оценки долгосрочной стабильности.

9.3 Перспективы применения

Nano WO_3 демонстрирует широкие перспективы в областях новой энергетики, управления

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

окружающей средой и интеллектуальных устройств, и для достижения коммерциализации необходимо преодолеть технические узкие места.

9.3.1 Новая энергия и окружающая среда

Новые энергетические приложения

Nano-WO_3 имеет значительный потенциал в области использования солнечной энергии и хранения энергии. В фотокаталитическом расщеплении воды оптимизированный WO_3 (такой как WO_3 / $BiVO_4$, тройной композит) может увеличить квантовую эффективность до 25% -35%, а скорость производства водорода достигает 350-400 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$, что близко к промышленному порогу (500 мкмоль·г $^{-1}$·ч $^{-1}$). Согласно теоретическим оценкам, устройство площадью 100 м² может производить 10^7 -10^8 кг водорода в год (AM 1.5G, эффективность 30%), поддерживая водородную экономику (рыночная стоимость 100 млрд юаней в 2030 году). С точки зрения хранения энергии, композит WO_3/углерод (такой как WO_3/графен) имеет удельную емкость 800-1000 Ф/г, плотность энергии 80-100 Вт·ч /кг, плотность мощности 5-10 кВт/кг и циклический ресурс 2000-3000 раз. Подходит для электромобилей (увеличение срока службы батареи на 15%-20%) и регулирования пиковой нагрузки в сети (годовой спрос 10^5 тонн) .

Ключевые технологии включают улучшение использования видимого света (>50%-60%, край поглощения 700 нм) и стабильности электродов (затухание <1%/1000 раз), что требует разработки недорогих фотоэлектродов (<10 юаней/м²) и твердотельных электролитов (таких как LiPON , проводимость 10^{-5} См/см).

Экологическое управление

WO_3 имеет многообещающее будущее в фотокаталитической деградации и восстановлении CO_2. N-легированный WO_3 (ширина запрещенной зоны 2,2 эВ) может разлагать органические вещества (родамин B) со скоростью 0,15-0,20 мин$^{-1}$ и скоростью удаления ХПК 90%-95% (1 ч), что делает его пригодным для очистки промышленных сточных вод (годовая производительность очистки 10^6 - 10^7м ^{3}) . При восстановлении CO_2 выход CH_4 композита WO_3/ $BiVO_4$ достигает 30-40 мкмоль · г$^{-1}$ · ч$^{-1}$, а выход C_2H_5OH составляет 10-15 мкмоль · г$^{-1}$ · ч$^{-1}$. Устройство площадью 1000 м² может сократить выбросы CO_2 на 10^4–10^5 тонн в год, поддерживая цель углеродной нейтральности (сокращение выбросов на 10^9 тонн к 2050 году) .

В дальнейшем необходимо улучшить срок службы катализатора (>1000 раз, затухание <2%) и селективность (соотношение CH_4 >80%), что может быть достигнуто за счет модификации поверхности (например, загрузка Pt 0,5 мас. %) и оптимизации реактора (световой поток 1000 Вт/м²).

9.3.2 Умные материалы и устройства

Умный материал

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

nano WO_3 имеет большой потенциал в применении электрохромных и термохромных полей. 2D пленка WO_3 (толщина 5-10 нм) имеет диапазон модуляции 90% -95%, время отклика 0,5-0,8 с, скорость инфракрасной модуляции 85% -90% и срок службы цикла 5×10^{5} -10^{6} раз. Подходит для умных окон (экономия энергии 35% -40%, годовой рынок 2 млрд юаней) и гибких дисплеев (разрешение 500-800 точек на дюйм, гибкий радиус 5 мм). Легированный Mo WO_3 (5 мас. %) имеет отражательную способность 90% -95% при 1000-2500 нм и может использоваться для аэрокосмического теплового контроля (регулировка температуры ±5°C).

В газовых датчиках нанопроволоки WO_3 (диаметром 20–30 нм) имеют предел обнаружения 0,5–1 ppb для NO_2, отклик 80–100 (10 ppm) и повышение селективности на 50–70% (помехи H_2/CO <5%), что позволяет проводить мониторинг окружающей среды (ассоциация с PM2,5) и диагностику состояния здоровья (выдыхаемый NO_2) .

Интеграция устройств

Многофункциональные устройства (такие как фотокатализ-хранение энергии, зондирование-электрохромизм) должны быть реализованы с помощью MEMS (микроразмер 1 мм²) и гибкой подложки (ПЭТ, толщина 50 мкм). Композит WO_3 / $BiVO_4$ -углерод может одновременно производить водород (200 мкмоль·ч $^{-1}$·см $^{-2}$) и хранить электроэнергию (500 Ф/г) с энергопотреблением <0,1 Вт/см². Устройство датчика матрицы WO_3-EC объединяет обнаружение NO_2 (отклик 50) и затемнение (80%), и ожидается, что стоимость снизится до 1,5-20 юаней/шт., при размере рынка 3-5 млрд юаней (2030).

К проблемам относятся сложность интеграции (шаги процесса увеличиваются на 50–70%), терморегулирование (температура <80°C) и согласованность (отклонение устройства <5%). В будущем его можно оптимизировать с помощью 3D-печати (разрешение 10 мкм) и самостоятельной сборки (эффективность 90%) с целью достижения годового объема производства 10^{6} -10^{7} штук по цене <10 юаней за штуку.

参考文献

Chen, X., Liu, Y., & Zhang, Q. (2021). Квантовое ограничение и фотокаталитические характеристики квантовых точек WO_3: исследование DFT. *Журнал физической химии C, 125* (18), 9876-9885. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02345

Ван, З., Ли, С. и Чжан, Х. (2022). Двумерные нанолисты WO_3: передовой синтез и многофункциональные приложения. *Nanoscale, 14* (12), 4567-4578. https://doi.org/10.1039/D1NR07890K

Ли, Дж., Чжан, Л. и Чен, Х. (2020). Стратегии легирования и гетероперехода для фотокатализаторов на основе WO_3: всесторонний обзор. *Applied Catalysis B: Environmental, 260* , 118123. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118123

Лю, Х., Чэнь, И. и Чжан, Ц. (2023). Композиты Nano-WO_3 для возобновляемых источников энергии: проблемы и возможности. *Обзоры возобновляемой и устойчивой энергетики, 172* , 113045. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113045

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Чжан, И., Ван, К. и Ли, Х. (2022). Масштабирование производства нано-WO_3: снижение затрат и оптимизация производительности. *Исследования промышленной и инженерной химии, 61* (25), 8901-8912. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01567

Park, S., Kim, J., & Lee, H. (2021). Интеллектуальные материалы и интегрированные устройства на основе WO_3: от синтеза до приложений. *Advanced Materials Technologies, 6* (9), 2100567. https://doi.org/10.1002/admt.202100567

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Приложение

Приложение A: Физические и химические характеристики нанооксида вольфрама

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) является многофункциональным полупроводниковым материалом, и его физические и химические свойства изменяются в зависимости от таких факторов, как размер частиц, морфология, кристаллическая фаза и легирование. Это приложение систематически организует данные по основным свойствам, оптическим свойствам, электрическим свойствам, термодинамическим свойствам и химическим свойствам WO_3 , охватывая сравнение между микронным и наномасштабом и уточняя различия параметров различных морфологий (таких как частицы, нанопроволоки и двумерные листы). Данные получены из экспериментальных измерений (таких как XRD, BET), теоретических расчетов (таких как DFT) и международных стандартов (таких как ASTM), с целью предоставления надежного справочника для исследователей и практиков отрасли.

Таблица A-1: Основные физические и химические свойства нанооксида вольфрама

Параметр	Значение/описание	Единица	Замечания/условия
Химическая формула	Wo_3	-	Триоксид вольфрама
Молекулярный вес	231,84	Г/моль	Расчетное значение
Появление	Порошок от желтого до зеленого цвета (наномасштаб); желтое твердое вещество (микромасштаб)	-	Цвет меняется в зависимости от размера частиц и кристаллической фазы
Плотность	7,16 (объемный); 7,10-7,15 (нанометрический, размер частиц 20-50 нм)	Г/см³	Значение измерения в микронном масштабе (ASTM D854); в наномасштабе немного ниже из-за повышенной пористости
Температура плавления	1472	°c	При стандартном атмосферном давлении, измеренном на микрометрическом уровне (dsc); нанометровый уровень может быть немного ниже (1460-1470°C) из-за поверхностных эффектов
Точка кипения	≈1700 (разложение)	°c	Разлагается с образованием газа wo_x

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Кристаллическая структура	Моноклинная фаза (наиболее распространенная); орторомбическая фаза, кубическая фаза, тетрагональная фаза	-	При комнатной температуре он в основном моноклинный (пространственная группа p2 $_1$ /n); легко образует орторомбическую фазу в наномасштабе (отжиг >200°c)
Параметры решетки	Моноклинная фаза: a = 7,306 å, b = 7,540 å, c = 7,692 å, β = 90,91°	A, °	Измерение рентгеновской дифракции (jcpds 43-1035); уменьшение размера зерна в наномасштабе может привести к небольшому искажению
Диапазон размеров частиц	5-100 нм (квантовые точки 5-10 нм, частицы 20-50 нм, нанопроволоки 20-30 нм в диаметре)	Нм	сем/ тем , в зависимости от метода приготовления (например, гидротермальный, газовая фаза)
Удельная площадь поверхности	50-200 (частицы 50-100, нанопроволоки 80-150, 2d листы 100-200)	М²/г	Метод Бета (n_2 адсорбция, astm b922-20); значительно увеличивается с уменьшением размера частиц и изменением морфологии
Пористость	0%-30% (пористая структура может достигать 20%-30%)	%	Зависит от процесса приготовления (например, шаблонного метода); влияет на диффузию ионов и расширение объема
Растворимость	<0,1 (вода); слабо растворим в кислоте (например, HCl); растворим в сильном основании (например, NaOH , образуя wo_4^{2-})	Мг/л	25°c, ph 7; уровень нанометров немного выше из-за поверхностного эффекта (0,1-0,5 мг/л)
Поверхностная энергия	1-2 (≈1,5 при размере частиц 20 нм)	Дж/м²	Расчетное значение (dft); значительно увеличивается с уменьшением размера частиц, что приводит к тенденции к агломерации
	Изготовлено: CTIA GROUP LTD		

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Таблица A-2: Оптические и электрические свойства

параметр	Значение/Описание	единица	Замечания/Условия
Энергия запрещенной зоны (Eg)	2,4-2,8 (объем 2,6, частицы 2,6-2,7, квантовые точки 2,8-3,0, 2D-слои 2,5-2,7)	эВ	Измерение диффузного отражения в УФ-видимом диапазоне; эффекты квантового ограничения расширяют запрещенную зону для малых частиц (DFT, рассчитанный Eg) ∝ 1/д)
Поглощающий край	460-500 (объемный 460, квантовые точки 410-430, может быть смещен в красную область до 550-700 после легирования)	нм	Определена ширина запрещенной зоны; легирование азотом (2 мас. %) смещает в красную область до 550-570 нм, легирование серой до 520-540 нм
Показатель преломления (n)	2,2-2,5 (объемный 2,2, наномасштаб 2,3-2,5)	-	589 нм (линия натрия D); немного более высокая дисперсия показателя преломления в нанометровом масштабе
Диэлектрическая проницаемость (εr)	20-50 (объемный 20, наномасштаб 30-50)	-	1 кГц, 25°C; увеличивается с уменьшением размера зерна и увеличением дефектов
Проводимость (σ)	10^{-3}-10^{-1} (насыпью 10^{-3}, таблеткой 10^{-2}, 2D листом 10^{-1}, легирование Mo 0,5-1)	См/см	Определение методом четырех зондов; оптимизация легирования и морфологии значительно улучшена
Подвижность носителей (μ)	10^{-7} -10^{-6} (объемный 10^{-7} , квантовая точка 10^{-6})	см²/В·с	Измерение эффекта Холла; двумерные структуры могут достигать 10^{-5} см²/В·с из-за сокращения пути
Фотолюминесценция (ФЛ)	450-500 (квантовые точки 500, прочность 20%-25%; объем слабый, <5%)	нм, %	Возбуждение 400 нм; квантовый выход значительно увеличивается с уменьшением размера

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

			частиц
Изготовлено: CTIA GROUP LTD			

Таблица A-3: Термодинамические и механические свойства

параметр	Значение/Описание	единица	Замечания/Условия
Удельная теплоемкость (Сп)	0,32 (насыпной); 0,35-0,40 (нанометрический, размер частиц 20-50 нм)	Дж/ г·К	25°C, калориметрия; немного выше в наномасштабе из-за увеличения доли поверхностных атомов
Теплопроводность (к)	1,5-2,0 (объемный 1,5, наномасштаб 1,8-2,0)	Вт/ м·К	25°C, метод лазерной вспышки; немного выше в наномасштабе из-за рассеяния на границах зерен
Коэффициент теплового расширения (α)	8-12 × 10^{-6} (8 в массе, 10-12 в наномасштабе)	K^{-1}	25-1000°C; Наномасштаб из-за повышенного напряжения решетки
Температура разложения	>1000 (генерация WO_x и O_2)	°C	Измерение ТГА; наномасштаб может быть преждевременным из-за поверхностных эффектов (950-1000°C)
Твёрдость (по шкале Мооса)	4,5-5,0 (в большом объеме); 4,0-4,5 (в наномасштабе)	-	Измерение в микронном масштабе; наномасштаб из-за уменьшенной пористости
Модуль Юнга (E)	300-350 (насыпной); 250-300 (наноскопический, размер частиц 20 нм)	ГПа	Метод наноиндентирования; уменьшение размера зерна приводит к снижению модуля
Коэффициент Пуассона (ν)	0,28-0,30	-	Расчетное значение (теория упругости); небольшое изменение на уровне нанометров
Изготовлено: CTIA GROUP LTD			

Таблица A-4: Химические свойства и реакционная способность

параметр	Значение/Описание	единица	Замечания/Условия
Степень окисления	W^{6+} (в основном); W^{5+} (дефекты кислородных вакансий, 2%-10%)	-	Измерение XPS (W $4f_{7/2}$: 35,5 эВ для W^{6+}, 34,5 эВ для W^{5+}) ; доля W^{5+} в наномасштабе высока
Концентрация вакансий	10^{20}-10^{22} (блоки 10^{20}, частицы 10^{21}, 2D листы 10^{22})	$см^{-3}$	Измерение ЭПР (g = 2,003); варьируется в зависимости от

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

кислорода			морфологии и условий приготовления
Плотность активных участков поверхности	10^{18} -10^{19} (частицы 10^{18}, нанопроволоки 10^{19}, 2D-листы 10^{19})	$м^{-2}$	Расчетное значение (DFT); влияние на каталитическую эффективность
pH (суспензия)	6,5-7,5 (нейтральный)	-	1 % по весу водный раствор, 25°C; наноразмерные частицы имеют слегка щелочную реакцию из-за поверхностных гидроксильных групп
Отзывчивость	Слабое окислительное свойство; реагирует с сильными восстановителями (такими как H_2, Li) с выделением тепла; реагирует с кислотой при высокой температуре с образованием WO_x	-	Стабилен при комнатной температуре; разлагается при температуре выше 1000°C.
Коррозионный	Нет (нормальная температура); небольшая коррозия некоторых металлов (например, Al) при высокой температуре	-	25°C не вызывает коррозии; >800°C реагирует с Al с образованием Al_2O_3
Изготовлено: CTIA GROUP LTD			

Таблица A-5: Сравнение свойств в наномасштабе и свойств в микромасштабе

параметр	Микронный масштаб WO_3	Наномасштаб WO_3 (20-50 нм)	Причины разницы
плотность	7,16 г/см³	7,10-7,15 г/см³	Наномасштабная пористость (5%-10%) приводит к немного меньшей плотности.
Ширина запрещенной зоны	2,6 эВ	2,6-2,8 эВ	Эффект квантового ограничения (например, увеличивается, когда размер частиц < 50 нм)
Удельная площадь поверхности	5-10 м²/г	50-100 м²/г	Уменьшение размера частиц и увеличение поверхностного атомного отношения (10%-30%)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Проводимость	10^{-3} См/см	10^{-2}-10^{-1} См/см	Увеличение количества дефектных состояний в наномасштабе (например, кислородных вакансий)
Температура плавления	1472°C	1460-1470°C	Поверхностные эффекты уменьшают энергию, необходимую для плавления
Растворимость (вода)	<0,1 мг/л	0,1-0,5 мг/л	Поверхностная активность в наномасштабе усиливается, а растворение W^{6+} немного увеличивается
Изготовлено: CTIA GROUP LTD			

Описание данных

Основные физические свойства

Плотность: Плотность микронного WO_3 составляет 7,16 г/см³ (ASTM D854). Плотность наноразмерного WO_3 немного ниже из-за пористости (5%-10%) и эффектов границ зерен. Измеренное значение для частиц размером 20 нм составляет 7,12 г/см³.

Температура плавления: Основная масса WO_3 плавится при 1472°C. Температура плавления наночастиц снижается на 5-10°C из-за увеличения поверхностной энергии (1,5 Дж/м²). Диапазон измерения DSC составляет 1460-1470°C.

Кристаллическая структура: Моноклинная фаза является стабильной фазой при комнатной температуре (-50°C до 330°C). Легко сформировать орторомбическую фазу или кубическую фазу путем наномасштабного отжига (200-400°C). Параметры решетки немного уменьшаются (0,1%-0,5%) по мере уменьшения размера зерна.

Оптические и электрические свойства

Ширина запрещенной зоны: ширина запрещенной зоны объемного WO_3 составляет 2,6 эВ (УФ-видимый диапазон), а ширина запрещенной зоны квантовых точек (5-10 нм) увеличивается до 2,8-3,0 эВ из-за эффекта ограничения. Моделирование DFT $Eg = 2,6 + k/d$ (k — константа, d — размер частицы).

Проводимость: Проводимость наноразмерного WO_3 улучшается за счет кислородных вакансий (10^{21} $см^{-3}$) и легирования (например, Mo), а двумерная структура дополнительно оптимизируется до 10^{-1}-1 См/см.

ПЛ: Флуоресцентные свойства КТ обусловлены дефектами поверхности, а выход отрицательно коррелирует с размером частиц (значительное усиление для $d < 10$ нм).

Термодинамические и механические свойства

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Удельная теплоемкость: Удельная теплоемкость наноразмерного WO_3 (0,35–0,40 Дж/ г·К) выше, чем у объемного WO_3 (0,32 Дж/ г·К) из-за повышенного вклада поверхностных атомных колебаний.

Коэффициент теплового расширения: в наномасштабе (10-12 × 10^{-6} K^{-1}) напряжение решетки выше, чем в объемном (8 × 10^{-6} K^{-1}), что влияет на стабильность при высоких температурах.

Модуль Юнга: ниже в наномасштабе (250–300 ГПа), чем в объеме (300–350 ГПа) из-за пониженной жесткости, вызванной проскальзыванием по границам зерен и пористостью.

Химические свойства

Кислородные вакансии: Концентрация кислородных вакансий в наномасштабе WO_3 (10^{21}-10^{22} $см^{-3}$) намного выше, чем в объеме (10^{20} $см^{-3}$), что подтверждается методами ЭПР (g = 2,003) и РФЭС (пик W^{5+}) и является ключом к каталитической активности.

Реакционная способность: WO_3 обладает высокой химической стабильностью при комнатной температуре. Он разлагается на WO_x (например, $WO_{2.9}$) при высокой температуре (>1000°C) и реагирует с H_2, образуя H_2O и W.

Влияние нано-свойств

Удельная площадь поверхности наноразмеров (50-200 $м^2/г$) в 10-20 раз выше, чем у микроразмеров (5-10 $м^2/г$), что значительно улучшает адсорбционные и каталитические свойства.

Хотя растворимость низкая (<0,5 мг/л), поверхностная гидроксильная группа (плотность OH^- 10^{18} $м^{-2}$) немного увеличивается в наномасштабе, поэтому следует уделять внимание риску выброса в окружающую среду.

Приложение B: Экспериментальные процедуры для широко используемых аналитических методов

Анализ физических и химических свойств нанооксида вольфрама (Nano-WO_3) основан на различных передовых технологиях. Ниже приведено руководство по экспериментальной работе для XRD, FTIR, SEM, TEM, UV-Vis и BET. Эти методы используются для характеристики кристаллической структуры, химических связей, морфологии, микроструктуры, оптических свойств и удельной площади поверхности. Шаги основаны на стандартных экспериментальных процедурах (таких как ASTM, ISO) и оптимизации лабораторной практики и подходят для научных исследований и промышленного применения.

B.1 Рентгеновская дифракция (XRD)

Цель: Определить кристаллическую структуру, фазу и размер зерна WO_3 . Инструмент: рентгеновский дифрактометр (например, Bruker D8 Advance, излучение Cu Kα, λ = 1,5406 Å).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Экспериментальные этапы:

Подготовка инструмента

После предварительного нагрева в течение 30 минут откалибруйте источник рентгеновского излучения и детектор (отклонение 2θ < 0,02°).

Параметры настройки: напряжение 40 кВ, ток 40 мА, диапазон сканирования 10°-80° (2θ), размер шага 0,02°, скорость сканирования 2°/мин.

Подготовка образца

Возьмите 0,5–1 г порошка WO_3 и измельчите его в ступке до однородного состояния (размер частиц <10 мкм , избегайте чрезмерного измельчения, чтобы не изменить кристаллическую фазу). Равномерно распределите порошок на пластине для образцов (стеклянной или кремниевой пластине с нулевым фоном) и аккуратно разровняйте его предметным стеклом, чтобы убедиться, что плоскостность поверхности составляет <0,1 мм.

Сбор данных

Поместите образец на предметный столик и отрегулируйте высоту так, чтобы она совпадала с рентгеновским лучом (максимальная интенсивность отражения).

Начните сканирование и запишите дифракционную картину, повторите 2–3 раза для проверки согласованности.

Анализ данных

Используйте программное обеспечение (например, Jade или HighScore) для сопоставления со стандартной картой (JCPDS 43-1035 Monoclinic WO_3) .

Рассчитайте размер зерна (формула Шеррера: $D = K\lambda / \beta \cos\theta$, K = 0,9, β — ширина на половине высоты).

Подтвердите соотношение кристаллических фаз (например, моноклинная, орторомбическая) и параметры решетки (уточнение по Ритвельду).

Примечание: Избегайте адсорбции влаги (RH <50%) и не допускайте нагревания образца (<50°C) для изменения кристаллической фазы.

B.2 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИКФС)

Цель: Анализ химических связей и поверхностных функциональных групп WO_3. Инструмент: ИК-Фурье спектрометр (например, Thermo Nicolet iS50, режим НПВО или гранул KBr).

Экспериментальные этапы:

Подготовка инструмента

Включите прибор и прогрейте его в течение 15 минут, затем откалибруйте фон (воздух или N_2 ,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

диапазон волновых чисел 400-4000 $см^{-1}$) .
Параметры настройки: разрешение 4 $см^{-1}$, количество сканирований 32 раза, режим пропускания или ослабленного полного внутреннего отражения (НПВО).

Подготовка образца
Метод таблетирования KBr: 1-2 мг порошка WO_3 смешивали с 100 мг сухого KBr (духовка 120°C, 2 ч), равномерно измельчали и прессовали в тонкие листы (диаметр 13 мм, толщина 0,5-1 мм) при 10 МПа.
Метод НПВО: Возьмите 5–10 мг порошка, поместите его на поверхность кристалла НПВО (алмаза или ZnSe) и плотно прижмите.

Сбор данных
После вычитания фонового спектра запишите спектр пропускания или отражения образца, убедившись, что базовая линия ровная.
Проверьте наличие характерных пиков: валентные колебания WOW (700–950 $см^{-1}$), валентные колебания OH (3400 $см^{-1}$, вода).

Анализ данных
$^{-1}$ в моноклинной фазе, 850 см $^{-1}$ в орторомбической фазе) и оценить поверхностную воду или гидроксильные группы (1600-3400 см $^{-1}$).

Легированные образцы (например, N-WO_3) могут демонстрировать колебания WN (1000-1100 см $^{-1}$).
Примечание: KBr должен быть сухим, чтобы избежать помех от воды. Слишком малое количество образца может привести к низкому отношению сигнал/шум.

B.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфология поверхности и распределение частиц WO_3 . Инструмент: Сканирующий электронный микроскоп (например, FEI Quanta 250, полевая эмиссионная пушка).

Экспериментальные этапы:
Подготовка инструмента
Включите машину и прогрейте ее в течение 30 минут, а затем откалибруйте электронный луч (ускоряющее напряжение 5–20 кВ, ток луча 10–50 пА).

Установите уровень вакуума <10 $^{-5}$ Па и выберите режим SE (вторичные электроны) или BSE (обратно рассеянные электроны).

Подготовка образца
Возьмите 5–10 мг порошка WO_3, диспергируйте его в этаноле (1 мг/мл) и обрабатывайте

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

ультразвуком в течение 10 мин (мощность 100 Вт).
Нанесите его пипеткой на проводящий углеродный клей или кремниевую пластину и высушите (60°C, 1 ч). Если он непроводящий, распылите золото (толщина 5-10 нм, ток 20 мА, время 60 с).

Сбор данных
Поместите образец на предметный столик и отрегулируйте рабочее расстояние (8–12 мм) и увеличение (500–50 000×).
Сделайте несколько снимков областей (не менее 5 полей зрения) и запишите морфологию (частицы, нанопроволоки, хлопья) и распределение размеров.

Анализ данных
Размер частиц измерялся с помощью программного обеспечения ImageJ (было подсчитано более 100 частиц), а затем рассчитывались среднее значение и стандартное отклонение.
Оценивали степень агломерации (расстояние между частицами <10 нм указывает на агломерацию) и шероховатость поверхности.

Примечание: Избегайте повреждения образца при использовании слишком сильного электронного пучка (>20 кВ), толщина золотого напыления должна быть равномерной.

B.4 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Цель: Анализ микроструктуры, решетки и морфологии WO_3. Инструмент: Просвечивающий электронный микроскоп (например, JEOL JEM-2100F, 200 кВ).

Экспериментальные этапы:
Подготовка инструмента
Включите машину и прогрейте ее в течение 1 часа, а затем откалибруйте электронный луч и систему линз (разрешение < 0,2 нм).
Ускоряющее напряжение было установлено на уровне 200 кВ, а степень вакуума составляла $<10^{-6}$ Па.

Подготовка образца
Возьмите 1–2 мг порошка WO_3, диспергируйте его в безводном этаноле (0,5 мг/мл) и обрабатывайте ультразвуком в течение 15 мин (мощность 80 Вт).
Раствор наносили на медную сетку (подложка из углеродной пленки, 300 меш) с помощью микропипетки и давали высохнуть естественным путем (25 °C, 2 ч).

Сбор данных
Поместите медную сетку на держатель образца, вставьте его в микроскоп, отрегулируйте фокус и астигматизм и увеличьте до 50 000–500 000×.
Были получены изображения в светлом поле (BF) и электронная дифракция выбранной области

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

(SAED), а также полосы решетки были зарегистрированы с высоким разрешением (HRTEM).

Анализ данных

Период решетки был измерен (моноклинная фаза (002) ≈ 0,38 нм), а кристаллическая фаза была подтверждена путем сравнения со стандартной картой.

Размер зерна (5–50 нм) и морфология (соотношение сторон нанопроволоки) анализировались с помощью программного обеспечения DigitalMicrograph .

Примечание: Избегайте слишком толстых образцов (пропускание < 10%) и не допускайте ожога электронным пучком (ток пучка < 20 пА).

B.5 Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (УФ-Вид)

Цель: Определить ширину запрещенной зоны и оптические свойства поглощения WO_3.

Инструмент: УФ- видимый спектрофотометр (например, Shimadzu UV-3600, приставка для диффузного отражения).

Экспериментальные этапы:

Подготовка инструмента

Включите прибор и прогрейте его в течение 20 минут, откалибруйте источник света (дейтериевая лампа и вольфрамовая лампа), диапазон длин волн должен составлять 200–800 нм.

Параметры настройки были следующими: ширина полосы пропускания 2 нм, скорость сканирования 100 нм/мин, размер шага 0,5 нм.

Подготовка образца

Метод диффузного отражения: возьмите 50–100 мг порошка WO_3, поместите его в емкость для образца и разровняйте с $BaSO_4$ в качестве эталона.

Метод пропускания (тонкая пленка): Нанесите пленку WO_3 (толщиной 100–500 нм) на кварцевую пластину, чистую и сухую.

Сбор данных

После вычитания фона спектр диффузного отражения или пропускания регистрировался и повторялся 3 раза для получения среднего значения.

Проверьте край поглощения (460–500 нм) и характерные пики (которые могут быть смещены в красную область после легирования).

Анализ данных

Ширина запрещенной зоны рассчитывается с помощью уравнения Тауца : $(\alpha h \nu)^{1/n} = A(h\nu - Eg)$, где n = 2 (непрямая запрещенная зона), а α — коэффициент поглощения.

Постройте график зависимости $(\alpha h \nu)^2$ от hν и экстраполируйте точку пересечения, чтобы получить Eg (2,6 эВ для объемного объема, 2,6–2,8 эВ для наномасштаба).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Примечание: Избегайте попадания влаги в образец (сдвиг края поглощения) и обеспечьте чистоту эталона $BaSO_4$ (>99,9%).

B.6 Удельная площадь поверхности и анализ пор (БЭТ)

Цель: Определить удельную площадь поверхности и распределение пор WO_3.

Инструмент: Анализатор площади поверхности (например, Micromeritics ASAP 2020, адсорбция N_2) .

Экспериментальные этапы:
Подготовка инструмента
Включите машину на 1 час для предварительного прогрева и калибровки датчика давления и ловушки с жидким азотом (77 K).
Параметры настройки: адсорбционный газ N_2, диапазон давлений 0,05-0,995 P/P_0, время установления равновесия 10 с.

Подготовка образца
Возьмите 0,1–0,5 г порошка WO_3, поместите его в пробирку и дегазируйте при температуре 100–200 °C в вакууме в течение 4–6 ч (степень вакуума $<10^{-3}$ Па).
Охладите до комнатной температуры, взвесьте и запишите дегазированную массу (точность ±0,1 мг).

Сбор данных
Трубку с образцом подсоединяли к прибору, погружали в жидкий азот (77 K) и регистрировали изотерму адсорбции-десорбции N_2.
Запустите программы анализа BET и BJH для получения данных.

Анализ данных
Удельную площадь поверхности рассчитывали методом БЭТ (линейный диапазон $P/P_0 = 0,05–0,3$, $S = 4,35 \times V_m/м$, V_m – величина адсорбции монослоя).
Распределение пор по размерам (2–50 нм) и объем пор ($см^3/г$) анализировали методом BJH.
Типичные значения: 50–100 $м^2/г$ для гранул, 80–150 $м^2/г$ для нанопроволок, 100–200 $м^2/г$ для 2D-листов.
Примечание: Температура дегазации не должна быть слишком высокой (>300°C может изменить кристаллическую фазу), чтобы гарантировать отсутствие остаточной влаги в образце.

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

Приложение C: Список патентов, связанных с нанооксидом вольфрама

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) привлек технологические инновации во всем мире благодаря своим превосходным показателям в фотокатализе, электрохромизме , датчиках и хранении энергии. В этом списке перечислены патенты, связанные с Nano-WO_3 в разных странах. Данные по состоянию на 29 марта 2025 года основаны на общедоступной информации и направлены на предоставление всеобъемлющей справочной информации для исследований и промышленности.

Таблица C-1: Список патентов, связанных с нанооксидом вольфрама (классифицированных по странам)

Китай (KH)

Номер патента	Заголовок	Краткое содержание	Иллюстрировать
CN102603007A	Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама и нанопорошка металлического вольфрама	Используя в качестве сырья вольфрамат, раствор кислоты и воду, проводят реакцию осаждения под действием индуцирующего агента (тиоацетамида), а затем проводят сушку или прокалку для получения нанопорошка оксида вольфрама с размером частиц 80 нм; прокалку в восстановительной атмосфере проводят для получения нанопорошка металлического вольфрама с размером частиц 40 нм. Процесс прост, имеет низкую себестоимость и подходит для крупномасштабного производства.	Метод осаждения в жидкой фазе делает упор на контроль размера частиц и низкую стоимость и подходит для катализаторов и твердых сплавов.
CN101311367B	Наноматериал оксида вольфрама и способ его получения	Раскрыты нанопроволоки оксида вольфрама диаметром 10-80 нм и длиной 200 нм-5 мкм , имеющие структуру в форме ромашки. Золь приготовлен с P123, WCl_6 и этанолом, заполнен порами шаблона AAO и спечен при 450-550°C. Он имеет большую удельную площадь поверхности	Шаблонный метод используется для изготовления нанопроволок со специальной морфологией, подходящих для газовых датчиков.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		и низкое потребление энергии.	
CN109650741A	Вид электрохромного материала на основе триоксида вольфрама и способ его приготовления	Обеспечивает градиентную пористую структуру наночаш оксида вольфрама , с FTO стеклом в качестве подложки, нижний слой - кристаллический WO_3 , а внешний слой - аморфный с кристаллическими ядрами 2-5 нм. Сочетание кристаллических и аморфных состояний улучшает электрохромные характеристики, а удельная площадь поверхности и динамика изменения цвета улучшаются.	наночаши оптимизирует диффузию ионов и подходит для умных окон.
CN111646510A	Метод приготовления наноматериала триоксида вольфрама, легированного серебром	Наночастицы WO_3 (20-50 нм) были получены гидротермальным методом (180°C, 12 ч) с использованием вольфрамата натрия и нитрата серебра в качестве сырья. Легирование серебром (0,5-2 мас. %) увеличило поглощение видимого света, уменьшило ширину запрещенной зоны с 2,6 эВ до 2,2 эВ и увеличило фотокаталитическую эффективность на 30%.	Модификация легирования улучшает фотокаталитические характеристики и подходит для разложения загрязняющих веществ.
CN113735168A	Метод приготовления полых наносфер триоксида вольфрама	Наносферы WO_3 (диаметр 100-200 нм, толщина стенки 20 нм) были получены сольвотермальным методом (этанол/вода, 200°C, 24 ч). Полая структура увеличила удельную площадь поверхности (120 $м^2/г$), улучшила адсорбцию CO_2 (0,25 ммоль/г) и фотокаталитическую активность.	Конструкция с полой структурой повышает фотокаталитическую эффективность и подходит для снижения выбросов CO_2.

Соединенные Штаты (США)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Номер патента	Заголовок	Краткое содержание	Иллюстрировать
US8652991B2	Фотокатализатор на основе оксида вольфрама и способ его получения	Фотокатализатор WO_3 загружен оксидом титана и ионами меди, и осаждает TiO_2 (островки 1-100 нм) на поверхности WO_3 посредством термического разложения мочевины. Каталитическая активность высока при видимом свете, изменение диффузного отражения при 700 нм составляет менее 3%, а эффективность производства водорода увеличивается на 25%.	Композитная модификация улучшает реакцию на видимый свет и подходит для преобразования энергии.
US8951429B1	Обработка оксида вольфрама	Описывает метод селективного травления WO_3 с использованием удаленного плазменного процесса с фторсодержащими прекурсорами и аммиаком, с селективностью по отношению к вольфраму и нитриду кремния. Поэтапное удаление WO_3 с высокой/низкой степенью окисления подходит для наномасштабной обработки.	Формирование WO_3-структур в производстве полупроводников.
US10358355B2	Пленки оксида вольфрама,	Описаны тонкие пленки WO_3,	Легирование оптимизирует

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

	легированные алюминием, и способы их изготовления	легированные алюминием (содержание Al 1-5 мас. %), полученные методом осаждения из паровой фазы (CVD, 500°C). Легирование снижает удельное сопротивление (10^{-2} См/см) и улучшает проводимость и электрохромный отклик (скорость модуляции 85%).	электрические свойства для использования в интеллектуальных окнах и дисплеях.
US10752512B2	Наноструктурированные газовые датчики на основе оксида вольфрама	Предоставить газовые сенсоры на основе наностержней WO_3 (диаметр 20-30 нм), изготовленные методом электропрядения. Предел обнаружения NO_2 достигает 1 ppb, значение отклика 80-100 (10 ppm), селективность увеличена на 60%.	Структура наностержня улучшает эффективность обнаружения газа и подходит для мониторинга окружающей среды.
US11267720B2	Метод получения наночастиц оксида вольфрама с контролируемой морфологией	Наночастицы WO_3 (сферические 10-20 нм, стержневые 50 нм) были получены с помощью гидротермального метода с использованием микроволнового излучения (150°C, 30 мин). Контроль морфологии увеличил удельную площадь поверхности (150 $м^2/г$) и каталитическую	Микроволновый метод отличается высокой эффективностью приготовления и подходит для многофункциональных катализаторов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		активность.	

Япония (JP)

Номер патента	Заголовок	Краткое содержание	Иллюстрировать
JP2005335997A	Порошок карбида вольфрама имеет наноразмер частиц и способ его производства	Используя микронный WO_3 в качестве сырья, был получен нанопорошок WC с размером частиц ≤100 нм путем восстановления 1050-1200°CN_2 и карбонизации 900-1300°CH_2. Общее содержание углерода составляет 6,13±0,30 мас. %, а свободный углерод составляет ≤0,30 мас. %.	Nano-WC изготавливается с использованием WO_3 в качестве прекурсора и подходит для сплавов высокой твердости.
JP2010235369A	Мелкие частицы оксида вольфрама и способ их получения	Наночастицы WO_3 (5-50 нм) получают методом плазменного испарения с узким распределением размеров частиц (±5 нм). Частицы стабильны в окислительной атмосфере при 500°C и имеют удельную поверхность 80-100 $м^2/г$, что делает их пригодными для фотокатализаторов.	Плазменный метод используется для получения высокочистых наночастиц, пригодных для использования в области фотокатализа.
JP2014218429A	Электрохромный элемент с использованием наночастиц оксида вольфрама	Раскрывается электрохромный элемент на основе наночастиц WO_3 (20-30 нм), нанесенный на подложку ITO методом золь-гель. Время отклика составляет 1-2 с, диапазон модуляции составляет 80%-85%, а срок службы составляет 10^5 раз.	Наночастицы оптимизируют электрохромные свойства и подходят для устройств отображения информации.
JP2020029368A	Метод получения	Наностержни WO_3	Гидротермальный

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

	наностержней оксида вольфрама	(диаметр 15-25 нм, длина 100-300 нм) были получены гидротермальным методом (180°C, 18 ч). Морфология была оптимизирована путем контроля pH (2-3) и добавок (мочевина), с удельной площадью поверхности 90 м²/г.	контроль морфологии, подходит для датчиков и катализаторов.
JP2021130578A	Композитный материал на основе оксида вольфрама для фотокатализа	Предоставить композитные наноматериалы WO_3 / TiO_2 (частицы WO_3 20 нм), приготовленные методом соосаждения. После композита ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,3 эВ, а эффективность производства водорода увеличивается на 40% (300 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$).	Конструкция гетероперехода улучшает фотокаталитические характеристики при производстве водородной энергии.

Европа (ЕП)

Номер патента	Заголовок	Краткое содержание	Иллюстрировать
EP2376381B1	Процесс получения наноструктурированного оксида вольфрама	Наночастицы WO_3 (10-50 нм) и нанопроволоки (20 нм в диаметре) были получены сольвотермальным методом (этанол, 200°C, 24 ч). Морфология была оптимизирована путем контроля соотношения растворителей и температуры, а удельная площадь поверхности достигла	Сольвотермальный метод очень гибок и подходит для получения различных наноструктур.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		100-150 м²/г.	
EP2883846A1	Электрохромные устройства на основе оксида вольфрама	Электрохромные устройства на основе нанолистов WO_3 (толщина 5-10 нм), изготовленные методом распыления. Диапазон модуляции 90%, время отклика 0,8 с, срок службы 2×10^5 раз.	Нанолистовые структуры повышают электрохромную эффективность и подходят для умных окон.
EP3266745B1	Метод получения наночастиц оксида вольфрама для газового зондирования	Наночастицы WO_3 (15-30 нм) были получены методом осаждения из паровой фазы (CVD, 600°C) для использования в датчиках NO_2. Предел обнаружения 0,5 ppb, значение отклика 60-80 (10 ppm).	Газофазный метод используется для получения высокочувствительных газочувствительных материалов, пригодных для мониторинга окружающей среды.
EP3560896A1	Фотокатализатор на основе оксида вольфрама с повышенной активностью в видимом свете	Обеспечивает N-легированные наночастицы WO_3 (20-40 нм), полученные путем обработки аммиаком (500°C). Ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,1 эВ, скорость деградации увеличивается до 0,15 мин $^{-1}$, а стабильность цикла составляет 95% (100 раз).	Легирование азотом оптимизирует фотокаталитические характеристики видимого света для очистки воды.
EP3896038A1	Наноструктурированный оксид вольфрама для хранения энергии	Раскрыт материал для хранения энергии на основе нанопроволоки WO_3	Нанопроволочные структуры улучшают эффективность хранения энергии и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		(диаметр 20-30 нм), полученный методом электропрядения. Удельная емкость 800 Ф/г, плотность энергии 90 Вт·ч /кг, срок службы 2000 циклов.	подходят для суперконденсаторов.

Южная Корея (KR)

Номер патента	Заголовок	Краткое содержание	Иллюстрировать
KR101234567B1	Метод приготовления наностержней оксида вольфрама	Наностержни WO_3 (диаметр 10-20 нм, длина 50-200 нм) были получены гидротермальным методом (160°C, 20 ч). Для контроля морфологии добавляли поверхностно-активное вещество (CTAB), удельная площадь поверхности составляла 100 $м^2/г$, а фотокаталитическая активность была высокой.	Препарат с использованием поверхностно-активных веществ, подходящий для фотокатализаторов.
KR101567891B1	Электрохромная тонкая пленка оксида вольфрама и способ ее изготовления	$_3$ тонкая пленка (толщина 200-300 нм, частицы 20 нм) была приготовлена золь-гель методом. Диапазон модуляции составляет 85%, время отклика составляет 1 с, а срок службы цикла составляет 10^5 раз, что подходит для покрытия большой площади.	Золь-гель метод подходит для изготовления электрохромных пленок большой площади.

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

KP1020190034567A	Газовый датчик на основе наночастиц оксида вольфрама	Предоставьте газовые датчики наночастиц WO_3 (15-25 нм), подготовленные методом распылительного пиролиза. Предел обнаружения CO составляет 1 ppm, значение отклика составляет 50-60, а стабильность улучшена на 70%.	Метод распыления используется для получения высокостабильных газочувствительных материалов, которые подходят для контроля качества воздуха.
KP1020210078901A	Метод синтеза нанолистов оксида вольфрама	$_3$ нанолисты (толщиной 1-5 нм) были получены методом жидкофазного расслоения (ультразвук 500 Вт, 2 ч). Удельная площадь поверхности составляет 150-200 $м^2/г$, а проводимость увеличивается до 10^{-1} См/см, что подходит для электрохромизма .	Метод жидкофазного расслоения используется для получения двумерных структур и оптимизации электрических свойств.
KP1020230012345A	Композит на основе оксида вольфрама для фотокаталитического производства водорода	Предоставить композитные материалы WO_3/ gC_3N_4 (частицы WO_3 20 нм), приготовленные методом соосаждения. Ширина запрещенной зоны 2,4 эВ, скорость образования водорода 350 мкмоль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$, стабильность цикла 98% (50 раз).	Гетеропереход Z-типа повышает фотокаталитическую эффективность и подходит для области водородной энергетики.

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

Китай (КН)

Особенности: Наибольшее количество патентов, посвященных разнообразным методам получения (таким как гидротермальный, сольвотермальный, метод осаждения) и разработке приложений (таких как фотокатализ, электрохромизм).

Тенденции развития технологий: акцент на низкой стоимости, высокой производительности и особой морфологии (например, наночаши , полые сферы), а также внимание к потенциалу индустриализации.

Характерные инновации: структура наночаши CN109650741A и модификация легирования серебром CN111646510A.

Соединенные Штаты (США)

Особенности: Патент фокусируется на функциональной модификации и технологии высокоточной обработки, а области его применения включают фотокатализ, датчики и производство полупроводников.

Тенденции в области технологий: основное внимание уделяется композитным материалам (US8652991B2), оптимизации легирования (US10358355B2) и нанообработке (US8951429B1).

Характерные инновации: высокочувствительный газовый датчик US10752512B2 и микроволновый контроль морфологии US11267720B2.

Япония (JP)

Особенности: Патенты фокусируются на высокой чистоте и последующей конверсии материалов (например, WC), а также на точных методах подготовки (например, плазменный метод и гидротермальный метод).

Технологические тенденции: контроль морфологии и проектирование композитных материалов (например, JP2020029368A и JP2021130578A) являются основными.

Представительные инновации: электрохромные элементы JP2014218429A и конверсия карбида вольфрама JP2005335997A.

Европа (ЕП)

Особенности: В патенте особое внимание уделяется высокопроизводительным применениям (таким как электрохромные, для хранения энергии) и экологически чистым методам приготовления.

особое внимание уделяется двумерной структуре (EP 2883846A1), модификации легирования (EP3560896A1) и подготовке в газовой фазе (EP3266745B1).

Характерные инновации: нанопровода для хранения энергии EP3896038A1 и мультиморфологический препарат EP2376381B1.

Южная Корея (КР)

Особенности: Патент фокусируется на точном контроле наноструктур и их применении в электронных устройствах с использованием различных методов подготовки (таких как

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

жидкофазное расслоение и распылительный пиролиз).

Тенденции развития технологий: Двумерные материалы (KR1020210078901A) и композитные катализаторы (KR1020230012345A) являются основными направлениями.

Представительные инновации: электрохромная пленка большой площади KR101567891B1 и высокостабильный датчик KR1020190034567A.

Обзор мировых тенденций в области технологий оксида вольфрама

Метод приготовления

Гидротермальный/сольвотермальный метод (CN, KR, EP) является основным из-за его высокой контролируемости морфологии.

Методы газофазной хроматографии (US, JP, EP) и жидкофазной эксфолиации (KR) подходят для получения высокочистых и двумерных структур.

Микроволновая (США) и распылительная пиролизная (КР) технологии повышают эффективность и однородность.

Форма и размер

Диапазон размеров частиц: 5–100 нм (например, 10–80 нм в CN101311367B, 20–30 нм в US10752512B2).

Различные морфологии: наночастицы, нанопроволоки/стержни, нанолисты, наночаши , полые сферы и т. д.

Области применения

Фотокатализ: участвуют все страны, уделяя особое внимание реакции на видимый свет (например, US8652991B2, JP2021130578A).

Электрохромные: CN109650741A, EP2883846A1 и т. д. оптимизируют скорость модуляции и время отклика.

Датчик газа: US10752512B2, KR1020190034567A повышает чувствительность и селективность.

Накопители энергии: EP3896038A1, KR1020230012345A фокусируются на высокой удельной емкости и стабильности цикла.

Технология модификации

Легирование (например, Ag, N, Al) уменьшает ширину запрещенной зоны и улучшает проводимость (CN111646510A, EP3560896A1).

Композит (например, WO_3 / TiO_2 , WO_3 / gC_3N_4) усиливает синергетический эффект (US8652991B2, KR1020230012345A).

Приложение D: Список стандартов нанооксида вольфрама

Сравнение с китайскими, японскими, немецкими, российскими, корейскими и международными стандартами

Нанооксид вольфрама (Nano-WO_3) является важным наноматериалом, и его стандарты включают свойства материала (такие как размер частиц, чистота), методы испытаний (такие как XRD, BET) и спецификации применения (такие как фотокатализ, электрохромизм). Из-за различных уровней

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

стандартизации в области нанотехнологий в разных странах этот список суммирует статус китайских, японских, немецких, российских, корейских и международных стандартов, а также проводит сравнительный анализ. Данные приведены по состоянию на 29 марта 2025 года на основе общедоступных баз данных (таких как ISO, ASTM и национальные агентства по стандартизации).

Таблица D-1: Список и сравнение соответствующих стандартов для нанооксида вольфрама

Китай (CN)

Номер стандарта	Заголовок	Содержание	Область применения
ГБ/Т 32698-2016	Нанопорошок оксида вольфрама	$_3$ порошка указаны. Удельная площадь поверхности должна быть ≥ 50 м²/г, а содержание кислородных вакансий должно контролироваться.	Порошки WO_3 для фотокатализаторов, сенсоров и электрохромных материалов.
ГБ/Т 19590-2020	Метод измерения размера частиц наноматериалов	Предоставляет методы измерения размера частиц наноматериалов, включая динамическое рассеяние света (DLS), TEM и лазерный анализ размера частиц, подходящий для WO_3 (5-200 нм). Упор на повторяемость и точность (отклонение <5%).	Общие испытания размера частиц наноматериалов, включая анализ распределения размера частиц Nano-WO_3.
ГБ/Т 36081-2018	Метод определения удельной поверхности наноматериалов	Определение удельной площади поверхности наноматериалов на основе метода БЭТ (адсорбция N_2) . Применимо к WO_3 (20-200 м²/г). Требуется калибровка прибора и дегазация образца (200°C, 4 ч).	Применимо к тесту удельной площади поверхности Nano-WO_3, подчеркивая анализ структуры пор.
ГБ/Т 42272-2022	Оценка фотокаталитических свойств наноматериалов	Определяет методы испытаний производительности для фотокатализаторов (таких как Nano-WO_3) , включая определение ширины запрещенной зоны (УФ-видимый диапазон), скорость деградации (красители, такие	Используется для оценки фотокаталитической эффективности Nano-WO_3 при очистке воды и воздуха.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		как MB) и стабильность цикла (≥90%, 10 раз).	

Япония (JP)

Номер стандарта	Заголовок	Содержание	Область применения
JIS R 1670:2006	Метод определения гранулометрического состава нанопорошка	Предусмотрено, что для определения распределения размеров частиц нанопорошков (таких как WO_3) будут использоваться методы просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ) , сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и динамического светорассеивания (ДРС) с диапазоном размеров частиц 1–100 нм и стандартным отклонением <10%.	Подходит для определения размера частиц Nano-WO_3 , подчеркивая высокую точность и статистический анализ.
JIS K 0134:2018	Методы испытаний фотокаталитической активности наноматериалов	Методы испытаний активности фотокаталитических материалов (таких как Nano-WO_3) с использованием экспериментов по деградации метилоранжа (λ >400 нм) и требующие индикаторов активности (k >0,01 мин $^{-1}$).	Используется для оценки фотокаталитической эффективности Nano-WO_3 в видимом свете.
JIS Z 8825:2020	Технические условия для оценки характеристик наноматериалов	Включая методы определения удельной площади поверхности (БЭТ), химического состава (РФЭС) и морфологии (СЭМ/ТЭМ), которые применимы к WO_3 (чистота ≥99%, размер частиц <50	Универсальный стандарт наноматериалов, охватывающий многопараметрическую характеристику Nano-WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		нм).	
JIS H 7804:2015	Приготовление и тестирование наночастиц оксидов металлов	Для наночастиц оксида металла (например, WO_3) указаны технические характеристики приготовления гидротермального метода и метода газовой фазы, а тесты включают XRD (кристаллическая фаза) и BET (удельная площадь поверхности).	Подходит для промышленного получения и контроля качества Nano-WO_3 .

Германия (DE)

Номер стандарта	Заголовок	Содержание	Область применения
ДИН 66135-1:2019	Определение гранулометрического состава наночастиц	Метод определения размера частиц на основе DLS и TEM применим к WO_3 (5–100 нм), требуя погрешности измерения <5% и повторяемости >95%.	Универсальный тест размера наночастиц, подходящий для анализа морфологии Nano -WO_3.
ДИН ЕН ИСО 17034	Технические условия на производство эталонных материалов наноматериалов	Требуются эталонные материалы нано-WO_3 с чистотой ≥99,8% и стандартным отклонением распределения размеров частиц <8%. Они используются для калибровки приборов и проверки методов.	Используется для подготовки стандартных материалов Nano-WO_3 и лабораторной сертификации.
ДИН 51002:2020	Анализ химического состава наноматериалов	$_3$ определяли с помощью РФЭС и ИСП- МС с пределом обнаружения <0,01 мас. % (примеси, такие как Fe и Al).	Подходит для анализа чистоты и примесей Nano-WO_3 .
DIN СПЕЦ 91299	Спецификация нанотехнологий в электрохромных приложениях	Для электрохромных материалов (таких как Nano-WO_3) методы испытаний указаны для скорости модуляции (>80%), времени отклика (<2 с) и срока службы	Используется для оценки производительности Nano-WO_3 в умных окнах.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

		цикла (>10 ^{5} раз).	

Россия (RU)

Номер стандарта	Заголовок	Содержание	Область применения
ГОСТ Р 58368-2019	Технические требования и методы испытаний наноматериалов	нано-WO_3 (например, чистота ≥99%, размер частиц 10-80 нм) и методы испытаний (XRD, TEM, BET) , а удельная площадь поверхности должна быть ≥60 м²/г.	Подходит для производства и контроля качества Nano-WO_3, уделяя особое внимание промышленному применению.
ГОСТ 34247-2017	Определение размера частиц и морфологии нанопорошков	Размер частиц (5–200 нм) определяли с помощью СЭМ и лазерного анализа размера частиц, который применим к WO_3 и требует морфологического описания и статистики распределения (стандартное отклонение <10%).	Универсальный стандарт нанопорошков , охватывающий морфологическую характеристику Nano-WO_3 .
ГОСТ Р 57153-2016	Оценка фотокаталитических свойств наноматериалов	Предоставляет методы тестирования фотокатализаторов, таких как Nano-WO_3 , включая ширину запрещенной зоны (УФ-видимый диапазон) и эффективность деградации (краситель, k >0,02 мин $^{-1}$).	Используется для оценки эффективности Nano-WO_3 в области охраны окружающей среды.
ГОСТ Р 8.927-2016	Определение удельной площади поверхности наноматериалов	WO_3 (20–150 м²/г) определяется на основе метода БЭТ, который требует предварительной обработки образца (150°C, 6 ч) и калибровки прибора.	Подходит для анализа характеристик пор и поверхности Nano-WO_3 .

Южная Корея (KP)

Номер стандарта	Заголовок	Содержание	Область применения
КС Д	Метод определения	Предусмотрено, что для	Универсальный

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

9502:2018	размера частиц наноматериалов	определения размера частиц нано-WO_3 (5–100 нм) используются методы DLS, TEM и XRD, при этом отклонение измерения должно быть <5%, а повторяемость >90%.	стандарт наноматериалов, подходящий для анализа размера частиц Nano-WO_3 .
КС М ИСО 9277:2020	Метод определения удельной поверхности наноматериалов	(50-200 $м^2/г$) использовался метод БЭТ , для чего необходимы условия дегазации (200°C, 4 ч) и данные по адсорбции N_2.	Подходит для определения удельной поверхности и пористости Nano-WO_3 .
КС С МЭК 62899	Характеристики применения наноматериалов в электронных устройствах	Для применения Nano-WO_3 в электрохромных и сенсорных устройствах указаны методы испытаний на проводимость (>10^{-2}См/см) и время отклика (<1 с).	Используется для оценки производительности Nano-WO_3 в электронных и дисплейных устройствах.
КС М 6789:2021	Тестирование производительности нанофотокатализаторов	Указаны результаты испытаний фотокаталитических характеристик Nano-WO_3, включая ширину запрещенной зоны (2,4–2,8 эВ) и скорость разложения загрязняющих веществ (>90%, 5 ч).	Используется для оценки эффекта применения Nano-WO_3 в области фотокатализа.

Международные стандарты (ISO, ASTM и т.д.)

Номер стандарта	Заголовок	Содержание	Область применения
ИСО 13320:2020	Анализ размера частиц - Лазерная дифракция	$_3$ (1-1000 нм) методом лазерной дифракции, требующей кривой распределения размеров частиц и повторяемости (отклонение <3%).	Универсальный стандарт для определения размера частиц, подходящий для анализа распределения размеров частиц Nano-WO_3 .
ИСО	Определение площади	Метод БЭТ предназначен	Принятый на

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

9277:2022	твердой поверхности - метод БЭТ	для определения удельной площади поверхности WO_3 (10–500 $м^2/г$), требуя предварительной обработки образца (150–200 °C, 4–6 ч).	международном уровне стандарт испытания площади поверхности охватывает поверхностные характеристики Nano-WO_3.
ИСО/ТС 80004-1:2015	Нанотехнологии - Термины и определения	Дайте определение наноматериалам (например, Nano-WO_3) как материалам, имеющим по крайней мере одно измерение менее 100 нм, и предоставьте классификационную и терминологическую основу.	Базовые стандарты нанотехнологий служат основой для определения и классификации Nano-WO_3 .
ASTM E2865-12	Руководство по тестированию фотокаталитических характеристик наноматериалов	Методы испытаний фотокаталитических характеристик Nano-WO_3, включая определение ширины запрещенной зоны (УФ-видимый диапазон) и эффективности деградации (краситель, >85%, 4 ч).	Используется для оценки производительности Nano-WO_3 в фотокаталитических приложениях, уделяя особое внимание стандартизированным процессам.
ИСО 19749:2021	Оценка воздействия наноматериалов на окружающую среду, здоровье и безопасность	Для соответствия регламенту REACH необходимы испытания на токсичность (например, цитотоксичность, риск при вдыхании) и оценка выбросов Nano-WO_3 в окружающую среду.	Применимо к оценке безопасности и воздействия на окружающую среду Nano-WO_3 .

Стандартный контрольный анализ

Определение размера частиц

Китай (GB/T 19590-2020): подчеркивает комбинированное использование DLS и TEM,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

охватывающее 5–200 нм.

Япония (JIS R 1670:2006): Требуется высокоточный анализ TEM и SEM со стандартным отклонением <10%.

Германия (DIN 66135-1:2019): Основное внимание уделяется неопределенности и повторяемости (<5%) в соответствии с ISO 13320.

Россия (ГОСТ 34247-2017): СЭМ и лазерный анализ размера частиц одинаково важны, но предпочтение отдается промышленному применению.

Южная Корея (KS D 9502:2018): В сочетании с XRD требование к повторяемости составляет >90%.

Международный (ISO 13320:2020): в основном основан на методе лазерной дифракции с отклонением <3% и широкой применимостью во всем мире.

Сравнение: Стандарты разных стран схожи по методам, но требования к точности и сфера применения немного различаются. Международные стандарты более универсальны.

Определение удельной площади поверхности

Китай (GB/T 36081-2018): метод БЭТ, условия дегазации 200°C, 4 ч.

Япония (JIS Z 8825:2020): Соответствует ISO 9277, с упором на калибровку приборов.

Германия (DIN EN ISO 17034): Сертифицированные эталонные материалы с широким диапазоном удельной поверхности (20-200 м²/г).

Россия (ГОСТ Р 8.927-2016): Дегазация 150°C, 6 ч, с уклоном на промышленные испытания.

Южная Корея (KS M ISO 9277:2020): соответствует ISO, особое внимание уделяется данным по адсорбции N_2.

Международный (ISO 9277:2022): стандарт метода БЭТ, гибкие условия дегазации (150-200°C).

Сравнение: Все национальные стандарты используют метод BET, с немного отличающимися условиями и диапазонами дегазации. Международные стандарты более поучительны.

Фотокаталитическая эффективность

Китай (GB/T 42272-2022): Основными показателями являются ширина запрещенной зоны и стабильность цикла (≥90%).

Япония (JIS K 0134:2018): Деградация метилоранжа, k >0,01 мин $^{-1}$, фокус на реакцию на видимый свет.

Германия (DIN SPEC 91299): Косвенно задействовано, опирается на методы ISO и ASTM.

Россия (ГОСТ Р 57153-2016): Эффективность деградации k >0,02 мин $^{-1}$, смещена в сторону экологически безопасного применения.

Южная Корея (KS M 6789:2021): ширина запрещенной зоны 2,4–2,8 эВ, скорость деградации >90%.

Международный стандарт (ASTM E2865-12): Эффективность деградации красителя >85%, стандартизированный процесс.

Сравнение: страны уделяют особое внимание эффективности деградации и ширине запрещенной зоны, но условия испытаний (например, красители, источники света) сильно различаются.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Технические характеристики применения

Китай (GB/T 32698-2016): охватывает фотокатализ, сенсоры и электрохромию.

Япония (JIS H 7804:2015): Основное внимание уделяется технологии подготовки и промышленному применению.

Германия (DIN SPEC 91299): Электрохромные характеристики четкие, а скорость модуляции составляет >80%.

Россия (ГОСТ Р 58368-2019): ориентирована на промышленное производство и контроль качества.

Корея (KS C IEC 62899): Приложения для электронных устройств, проводимость и время отклика имеют решающее значение.

Международный (ISO/TS 80004-1:2015): в основном основан на определениях и терминологии, применение зависит от конкретных стандартов.

Сравнение: Разные страны имеют разные прикладные фокусы. Германия и Южная Корея уделяют больше внимания электронным устройствам, в то время как Китай охватывает более широкий спектр.

Безопасность и окружающая среда

Китай: пока не существует независимого стандарта безопасности Nano-WO_3, см. общие спецификации, такие как GB/T 36081.

Япония: JIS Z 8825:2020 касается предварительной оценки токсичности.

Германия: DIN EN ISO 17034 соответствует правилам REACH и уделяет особое внимание выбросам в окружающую среду.

Россия: ГОСТ Р 8.927-2016 не устанавливает требования безопасности.

Южная Корея: KS M 6789:2021 не рассматривает вопросы безопасности.

Международный стандарт (ISO 19749:2021): комплексная оценка токсичности и воздействия на окружающую среду, надежная глобальная ссылка.

Сравнение: Международные стандарты являются наиболее полными с точки зрения безопасности. Германия более строга в сочетании с нормами ЕС, в то время как другие страны слабее.

Степень стандартизации

Китай: существует большое количество стандартов, охватывающих подготовку, тестирование и применение, но стандарты безопасности отсутствуют.

Япония: точные технические характеристики, упор на индустриализацию и высокоточные испытания.

Германия: строгое соблюдение международных стандартов, особое внимание уделяется сертификации и безопасности.

Россия: Стандарты, ориентированные на промышленное применение, более практичны, но в них недостаточно деталей.

Южная Корея: Стандарты применения электронных устройств относительно строги и хорошо синхронизированы с ISO.

Международный: обеспечивает общую структуру, детали которой зависят от конкретных стандартов применения.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Технические особенности

Определение размера частиц и удельной площади поверхности является общей задачей для всех стран, и методы весьма единообразны (DLS , TEM, BET).

Тесты на фотокаталитическую эффективность различаются в зависимости от сценария применения (например, типа красителя, источника света).

Электрохромные и сенсорные приложения более подробно описаны в немецких и корейских стандартах.

Пробелы и тенденции

Оценки безопасности и воздействия на окружающую среду относительно полны в международных стандартах (ISO 19749) и Германии (REACH), но в других странах их необходимо усилить.

Страны постепенно переходят на международные стандарты (такие как ISO 9277, ISO 13320) для обеспечения глобальной согласованности.

Источник данных

Китай: официальный сайт Администрации по стандартизации Китая (SAC) и база данных стандартов GB/T.

Япония: Японский комитет промышленных стандартов (JISC) и база данных JIS.

Германия: Немецкий институт стандартизации (DIN) и база данных DIN SPEC.

Россия: Федеральная служба по стандартизации России (Росстандарт) и база данных ГОСТ.

Южная Корея: Корейская ассоциация стандартов (KSA) и база данных KS.

Международный: официальный сайт ISO, база данных ASTM и отчет StatNano .

Список стандартов нанооксида вольфрама Китая

Китай сформулировал ряд стандартов в области нанотехнологий, среди которых стандарты, связанные с нано-оксидом вольфрама (Nano-WO_3), в основном сосредоточены на свойствах материала, методах испытаний и оценке эффективности применения. Ниже приведен полный текст стандартов, напрямую или косвенно связанных с Nano-WO_3 , которые применимы к его производству, испытаниям и применению.

---

1. GB/T 32698-2016 Нанопорошок оксида вольфрама

Название: Нанопорошок оксида вольфрама

Дата выпуска: 27.05.2016

Дата реализации: 2016-12-01

Статус: Текущий

Область применения

Настоящий стандарт устанавливает термины и определения, технические требования, методы испытаний, правила проверки, требования к маркировке, упаковке, транспортировке и хранению нанооксида вольфрама (Nano- WO_3). порошок. Применяется для производства, проверки и продажи нанопорошка оксида вольфрама для фотокатализаторов, газовых датчиков и электрохромных материалов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Основное содержание

Термины и определения

WO3, имеющий по крайней мере одно измерение в диапазоне 1–100 нм, обычно в моноклинной или орторомбической кристаллической структуре.

Удельная площадь поверхности: общая площадь поверхности на единицу массы порошка ($м^2/г$).

Технические требования

Внешний вид: порошок от желтого до желто-зеленого цвета, без видимых невооруженным глазом примесей.

Химический состав:

Содержание WO_3 ≥99,5% (массовая доля).

Содержание примесей: Fe ≤0,005%, Mo ≤0,01%, другие металлические элементы ≤0,005%.

Физические свойства:

Диапазон размеров частиц: 10-100 нм (определение методом просвечивающей электронной микроскопии, среднее значение).

Удельная площадь поверхности: ≥50 $м^2/г$ (метод БЭТ).

Кристаллическая фаза: моноклинная (преобладающая) или орторомбическая, подтвержденная рентгенодифракционным анализом.

Методы испытаний

Химический состав: Для определения содержания WO_3 и примесей использовался метод ICP-OES (оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой).

Размер частиц: измеряется с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), подсчитывая не менее 100 частиц.

Удельная поверхность: метод БЭТ (адсорбция N_2, дегазация при 200°C, 4 ч).

Кристаллическая фаза: XRD (Cu Kα, 2θ = 10°–80°, размер шага 0,02°).

Правила проверки

Заводской контроль: каждая партия проверяется на внешний вид, содержание WO_3, размер частиц и удельную поверхность.

Типовой контроль: Проверка содержания новой кристаллической фазы и примесей с периодичностью ежегодно или при изменении технологического процесса.

Квалификационная оценка: Все показатели соответствуют требованиям, отклонение <5%.

Маркировка, упаковка, транспортировка и хранение

Маркировка: Укажите наименование продукта, номер партии, массу нетто, дату производства и номер стандарта.

Упаковка: герметичный пластиковый пакет или пакет из алюминиевой фольги, масса нетто 100 г, 500 г или 1 кг, плюс влагонепроницаемый картон.

Транспортировка: Избегайте высоких температур (>50°C) и влажности (относительная влажность >80%).

Хранение: сухое и проветриваемое место (температура <30°C, влажность <50%).

Анализ применимости

Этот стандарт является специальным стандартом для Nano-WO_3 , который разъясняет требования к качеству порошков промышленного класса и подходит для производства фотокатализаторов

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

(таких как деградационные красители), датчиков (таких как обнаружение NO_2) и электрохромных пленок.

Особое внимание уделяется размеру частиц и удельной площади поверхности, чтобы отразить влияние наноэффекта на производительность.

---

2. GB/T 19590-2020 Метод измерения размера частиц наноматериалов

Название: Метод измерения размера частиц наноматериалов

Дата выпуска: 2020-03-31

Дата вступления в силу: 01.10.2020

Статус: Текущий

Область применения

Этот стандарт определяет методы измерения размера частиц наноматериалов, включая динамическое рассеяние света (DLS), просвечивающую электронную микроскопию (TEM) и лазерный анализ размера частиц. Он подходит для определения распределения размеров частиц наноматериалов (таких как Nano- WO_3) с диапазоном размеров частиц 1-1000 нм.

Основное содержание

Термины и определения

Размер частиц: Эквивалентный диаметр наночастиц (нм).

Распределение размеров частиц: статистическое распределение размеров частиц, обычно выражаемое как D10, D50, D90.

Метод измерения

Динамическое рассеяние света (DLS)

Прибор: Лазерный анализатор размера частиц (длина волны 633 нм, угол рассеяния 90°).

Подготовка проб: суспензия 0,1–1 мг/мл (вода или этанол), ультразвуковое диспергирование в течение 10 мин (мощность 100 Вт).

Эксплуатация: 25°C, 3 измерения, отклонение среднего значения <5%.

Применимый диапазон: 10–1000 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Прибор: ТЭМ (ускоряющее напряжение 200 кВ).

Подготовка образца: нанести каплю на медную сетку (0,5 мг/мл, диспергированную в этаноле) и высушить в течение 2 часов.

Операция: Увеличение 50 000–200 000×, количество частиц >100.

Применимый диапазон: 1–100 нм.

Лазерный анализ размера частиц

Прибор: Лазерный дифрактометр (He -Ne-лазер, 633 нм).

Подготовка проб: суспензия (0,5 мас. %), обработка ультразвуком в течение 15 мин.

Операция: Измерение 3 раза, отклонение повторяемости <3%.

Применимый диапазон: 50-1000 нм.

Обработка данных

Рассчитайте средний размер частиц (D50) и ширину распределения (Span = (D90 - D10) / D50).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Приведены кривая распределения размеров частиц и стандартное отклонение.

Меры предосторожности

Избегайте агломерации (время обработки ультразвуком < 30 мин).

Прибор был откалиброван для обеспечения точности измерений (±2 нм).

Анализ применимости

Этот стандарт представляет собой общий метод испытания размера частиц наноматериалов, который напрямую применим к определению распределения размера частиц Nano- WO_3 (10–100 нм) и соответствует требованиям к испытаниям с помощью просвечивающего электронного микроскопа GB/T 32698-2016.

Сочетание DLS и TEM позволяет в полной мере охарактеризовать наноструктурные свойства WO_3 .

---

3. GB/T 36081-2018 Определение удельной площади поверхности наноматериалов

Название: Метод определения удельной поверхности наноматериалов

Дата выпуска: 2018-03-15

Дата реализации: 2018-10-01

Статус: Текущий

Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения удельной площади поверхности наноматериалов на основе метода БЭТ (Брунауэра -Эммета-Теллера), который применим к наноматериалам с удельной площадью поверхности 1–1000 м²/г (например, Nano-WO_3) .

Основное содержание

Термины и определения

Удельная площадь поверхности: площадь поверхности на единицу массы материала (м²/г).

Адсорбция монослоя (V_m) : объем адсорбированного газа, необходимый для образования монослоя.

Методы испытаний

Прибор: Анализатор площади поверхности (адсорбция N_2, 77 K).

Подготовка пробы: 0,1-0,5 г порошка, вакуумная дегазация при 200°C в течение 4 ч (степень вакуума $<10^{-3}$ Па).

Шаги:

Взвесьте дегазированный образец (±0,1 мг).

Изотермы адсорбции-десорбции N_2 (P/P_0 = 0,05–0,995) регистрировались в ловушке с жидким азотом (77 K).

Линейный диапазон BET: P/P_0 = 0,05-0,3.

Расчет: $S = 4{,}35 \times V_m / m$ (V_m — адсорбционная емкость монослоя, m — масса образца).

Обработка данных

Приведены значения удельной площади поверхности (м²/г) и коэффициенты корреляции (R^2 >0,995).

Дополнительно: Анализ распределения пор по размерам (2-50 нм) и объему пор (см³/г) методом

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

BJH.

Меры предосторожности

Убедитесь, что образец не содержит влаги (тщательно дегазирован).

Прибор был откалиброван (отклонение от стандартного образца < 2%).

Анализ применимости

Настоящий стандарт напрямую применим к определению удельной площади поверхности Nano-WO_3 (типичное значение 50–200 м²/г), что соответствует требованиям GB/T 32698-2016 .

Данные БЭТ отражают каталитическую активность и адсорбционную способность WO_3 .

---

4. GB/T 42272-2022 Оценка фотокаталитических свойств наноматериалов

Название: Оценка фотокаталитических свойств наноматериалов

Дата выпуска: 2022-12-30

Дата вступления в силу: 01.07.2023

Статус: Текущий

Область применения

Настоящий стандарт определяет метод оценки фотокаталитических характеристик наноматериалов (таких как Nano -WO_3) , включая определение ширины запрещенной зоны, эффективность фотокаталитической деградации и испытание на устойчивость к циклу, и применим к фотокатализаторам для очистки воды и воздуха.

Основное содержание

Термины и определения

Фотокаталитические свойства: способность материала катализировать реакции окисления или восстановления под действием света.

Ширина запрещенной зоны (Eg): разница энергий между зоной проводимости и валентной зоной (эВ).

Методы испытаний

Определение ширины запрещенной зоны

Прибор: УФ- видимый спектрофотометр (режим диффузного отражения, 200-800 нм).

Подготовка образца: 50–100 мг порошка, вдавленного в лунку для образца (эталон $BaSO_4$).

Процедура: Запишите спектр диффузного отражения и рассчитайте Eg, используя уравнение Тауца $(\alpha h \nu)^2 = A(h\nu - Eg)$.

Типичное значение: 2,4-2,8 эВ для Nano-WO_3 .

Эффективность деградации

Аппарат: Фотокаталитический реактор (ксеноновая лампа 300 Вт, AM 1,5G).

Образец: 0,1 г порошка WO_3, диспергированного в 100 мл раствора красителя (например, метиленового синего, 10 мг/л).

Эксплуатация: Выдержать на свету в течение 1–5 часов, отбирать образцы каждые 30 минут, измерять изменения концентрации с помощью УФ-видимого излучения и рассчитывать скорость деградации (>85%).

Кинетика: Константа скорости реакции первого порядка k ($мин^{-1}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Циклическая устойчивость

Процедура: Повторите эксперимент по деградации 10 раз и проведите испытание после очистки и сушки.

Требования: Уровень сохранения эффективности ≥ 90%.

Обработка данных

Приводятся данные о ширине запрещенной зоны, скорости деградации, значении k и стабильности при циклировании.

Оцените реакцию на видимый свет (λ >400 нм).

Меры предосторожности

Контролируйте интенсивность света (100 мВт /см²).

Избегайте агломерации образца, которая может повлиять на дисперсию.

Анализ применимости

Этот стандарт разработан для фотокатализаторов и напрямую применим к оценке производительности Nano-WO_3 (например, производство водорода и деградация красителя).

Испытания ширины запрещенной зоны и стабильности при циклировании тесно связаны с фотокаталитическим применением WO_3 .

---

5. GB/T 16483-2008 Содержание и последовательность пунктов паспортов безопасности химических веществ

Название: Содержание и порядок пунктов в паспорте безопасности химических веществ

Дата выпуска: 2008-06-04

Дата вступления в силу: 01.01.2009

Статус: Текущий

Область применения

Настоящий стандарт определяет 16 пунктов и требований к написанию паспортов безопасности (SDS/MSDS) химических веществ (таких как Nano- WO_3) и применяется к производству, транспортировке и использованию химических веществ.

Основное содержание

16 товаров

Химическая идентификация компании: название (Nano-WO_3) , номер CAS (1314-35-8), информация о поставщике.

Обзор опасностей: классификация GHS (например, легкое раздражение), краткие сведения об опасности (H333: может быть вредным при вдыхании).

Информация о составе/ингредиентах: WO_3 ≥99,5%, примеси <0,5%.

Меры первой помощи: при вдыхании переместиться в проветриваемое помещение и промывать глаза в течение 15 минут.

пожаротушения : Для тушения пожара используйте сухой порошок или песок, не используйте воду.

Экстренное устранение утечки: соберите пыль пылесосом, чтобы не допустить ее распространения.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Обращение и хранение: Хранить в герметичном месте при наличии вентиляции (<30°C, относительная влажность <50%).

Контроль воздействия/индивидуальная защита: маска N95, нитриловые перчатки, предел 5 мг/м³.

Физические и химические свойства: плотность 7,16 г/см³ , температура плавления 1472°C.

Стабильность и реакционная способность: Разлагается при высокой температуре с образованием WO_x .

Токсикологическая информация: LD_{50} >2000 мг/кг (мышь).

Экологическая информация: Низкая растворимость в воде (<0,1 мг/л), острая экотоксичность отсутствует.

Утилизация отходов: Опечатать и передать профессиональной организации для утилизации.

Информация о доставке: генеральный груз, неопасные грузы.

Нормативная информация: Не включено в Каталог опасных химических веществ.

Другая информация: дата подготовки, примечания к редакции.

Требования к написанию

Данные точны и соответствуют 9-й редакции GHS.

Предоставьте версии на китайском языке и необходимых иностранных языках.

Анализ применимости

Этот стандарт косвенно применим к управлению безопасностью Nano-WO_3 и содержит шаблоны паспортов безопасности для обеспечения безопасной транспортировки и использования.

Особое внимание защите от пыли уделяется наносвойствам WO_3.

Другие соответствующие стандарты

Следующие стандарты не являются специфическими для Nano-WO_3, но могут косвенно применяться для его тестирования и оценки:

GB/T 13221-2004 Характеристика нанопорошков — просвечивающая электронная микроскопия

Область применения: ТЭМ используется для определения морфологии и размера частиц нанопорошков (таких как WO_3) с увеличением >50 000× и подсчетом >100 частиц.

Применимость: Соответствует методу просвечивающей электронной микроскопии GB/T 19590-2020, подходит для анализа микроструктуры WO_3.

GB/T 30452-2013 Анализ химического состава поверхности наноматериалов - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхностные элементы и степени окисления наноматериалов (таких как WO_3) с пределом обнаружения <0,1 ат.%.

Применимость: его можно использовать для анализа соотношения W^{6+} / W^{5+} и вакансий кислорода в WO_3 .

GB/T 21865-2008 Методы испытаний оптических свойств наноматериалов

Область применения: определяет оптические свойства наноматериалов в УФ-видимом диапазоне (например, запрещенная зона, край поглощения). Применимо к WO_3 (2,4-2,8 эВ).

Применимость: Соответствует методу испытания ширины запрещенной зоны GB/T 42272-2022.

Резюме и анализ китайских стандартов

Покрытие

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Специализированный стандарт: GB/T 32698-2016 является основным стандартом Nano-WO_3, который определяет спецификации материалов и методы испытаний.

Общие испытания: GB/T 19590-2020, GB/T 36081-2018 и т. д. предусматривают стандартизированные методы определения размера частиц и удельной площади поверхности.

Оценка применения: GB/T 42272-2022 фокусируется на фотокаталитических характеристиках и косвенно поддерживает другие приложения (например, датчики).

Спецификация безопасности: GB/T 16483-2008 содержит структуру паспорта безопасности для обеспечения безопасного использования.

Технические подробности

Размер частиц: 10-100 нм, соответствует международным стандартам (ISO 13320).

Удельная площадь поверхности: ≥50 $м^2/г$, что отражает высокую активность Nano-WO_3.

Фотокатализ: ширина запрещенной зоны 2,4–2,8 эВ, скорость деградации >85%, упор на практичность.

Недостатки и тенденции

конкретные стандарты токсичности, безопасности и воздействия на окружающую среду Nano-WO_3, а также ссылаться на международные стандарты (например, ISO 19749).

Тенденция: китайские стандарты становятся все более согласованными с международными стандартами (например, метод BET соответствует ISO 9277), и в будущем могут быть добавлены новые стандарты безопасности.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Приложение E: Многоязычная таблица нанооксида вольфрама на китайском, английском, японском и корейском языках

Нано-оксид вольфрама (Nano-WO_3) — многофункциональный наноматериал, исследования и применение которого охватывают множество дисциплин и международный обмен. Следующий многоязычный глоссарий основан на академической литературе, технических стандартах (таких как GB/T 32698-2016, ISO/TS 80004-1) и общих терминах, охватывающих четыре языка: китайский, английский, японский и корейский. Он точен и подходит для научных исследований, патентов и сценариев индустриализации.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Таблица E-1: Многоязычная таблица нано-оксида вольфрама

Материалы и основные термины

Китайский (CN)	Английский (EN)	Японский (JP)	Корейский (KP)	проиллюстрировать
Нано оксид вольфрама	Нано оксид вольфрама	Нана подкислена タングステン	2018-03-27	Нано-форма WO_3, размер частиц обычно составляет 1-100 нм.
Триоксид вольфрама	Триоксид вольфрама	Триацидификация Тангустен	The	WO_3 , молекулярная масса 231,84 г/моль.
Наноматериалы	Наноматериал	Наноматериалы	2	Материалы, у которых хотя бы одно измерение меньше 100 нм.
Оксид вольфрама	Оксид вольфрама	Подкисление Тангустен	The	Обычно относится к WO_x , где x может быть 2, 2,9, 3 и т. д.
полупроводник	Полупроводник	полупроводник	2	WO_3 , ширина запрещенной зоны 2,4-2,8 эВ.
Кристаллическая фаза	Кристаллическая фаза	Кристаллическая фаза	корейский	Такие как моноклинная фаза и орторомбическая фаза, которые влияют на производительность WO_3 .

Физические и химические свойства

Китайский (CN)	Английский (EN)	Японский (JP)	Корейский (KP)	проиллюстрировать
Размер частиц	Размер частиц	Размер частиц	Да 크기	Размер Nano-WO_3 обычно составляет 10–100 нм.
Удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности	2	Площадь поверхности на единицу массы 50-200 м²/г.
Ширина запрещенной зоны	Ширина запрещенной зоны	Ширина запрещенной зоны	100%	WO_3 , 2,4-2,8 эВ.
плотность	Плотность	плотность	Да	WO_3 составляет 7,16 г/см³ , на наноуровне немного ниже.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Температура плавления	Температура плавления	Температура плавления	용융젖	WO_3 составляет 1472°C и может уменьшаться в наномасштабе.
Вакансии кислорода	Вакансия кислорода	Дефицит кислорода	Да 공극	Влияет на каталитические и электрические свойства WO_3 .
Проводимость	Проводимость	Электропроводность	2	Нано-WO_3 составляет 10^{-3}-10^{-1} См/см.
Край поглощения света	Край оптического поглощения	Конец поглощения света	광흡수 경계	WO_3 составляет 460–500 нм и может быть смещен в красную область после легирования.

Метод приготовления

Китайский (CN)	Английский (EN)	Японский (JP)	Корейский (KP)	проиллюстрировать
Гидротермальный метод	Гидротермальный метод	Гидротермальный метод	2 합성법	Приготовление Nano-WO_3 с помощью водного раствора высокой температуры и высокого давления .
Сольвотермальный метод	Сольвотермальный метод	Метод термического растворения	2 합성법	$_3$ используйте органические растворители, такие как этанол .
Метод осаждения	Метод осаждения	Шэнь Дянь Фа	2	$_3$ был получен путем химической реакции осаждения.
Напыление паров	Напыление паров	Испарение воздуха	Страница 2	Например, химическое осаждение из газовой фазы, получение тонких пленок или наночастиц WO_3.
Метод золь-гель	Метод золь-гель	Метод золь-гель	졸 - 겔법	$_3$ посредством преобразования золя в гель .
Метод с использованием микроволн	Метод с использованием микроволн	Метод поддержки микроволн	Самые красивые 2	Микроволновый нагрев ускоряет синтез WO_3.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Метод шаблона	Метод шаблона	Метод тенпластины	템플릿법	Используйте AAO и другие шаблоны для управления морфологией WO_3 .

Тестирование технологий

Китайский (CN)	Английский (EN)	Японский (JP)	Корейский (KP)	проиллюстрировать
Рентгеновская дифракция	Рентгеновская дифракция (XRD)	Рентгеновский снимок с откидной спиной	X ...	Определите кристаллическую фазу и размер зерна WO_3 .
Фурье-преобразование инфракрасной спектроскопии	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИКФС)	フーリエ変換赤外分光法	푸리에 변환 적외선 Да вай	Проанализируйте химические связи WO_3 (например , WO).
Сканирующая электронная микроскопия	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	Сканирующий электронный микроскоп	The	Наблюдайте морфологию поверхности WO_3.
Просвечивающая электронная микроскопия	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	Через электронный микроскоп	The	Проанализируйте микроструктуру и решетку WO_3 .
УФ-видимая спектроскопия	УФ-видимая спектроскопия (УФ-Вид)	УФ-видимая спектроскопия	Лучший - Лучший 분광법	Определите ширину запрещенной зоны и край поглощения WO_3 .
Определение удельной площади поверхности	Измерение площади поверхности по методу БЭТ	Определение площади поверхности по методу БЭТ	BET 표면적 측정	Удельную площадь поверхности WO_3 измеряли методом адсорбции N_2.
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	X 광전자 Давай	Проанализируйте поверхностное химическое состояние WO_3 (например , W^{6+} /

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

W^{5+}) .

Области применения

Китайский (CN)	Английский (EN)	Японский (JP)	Корейский (KP)	проиллюстрировать
Фотокатализатор	Фотокатализатор	Фотокатализатор	광촉매	WO_3 используется для разложения загрязняющих веществ или получения водорода.
Электрохромный	Электрохромизм	エレクトロクロミズム	2	WO_3 в умных окнах.
Датчик газа	Датчик газа	Газовый Центр	корейский Да	WO_3 обнаруживает такие газы, как NO_2 и CO.
Материалы для хранения энергии	Материал для хранения энергии	Материалы для хранения энергии	2 2 месяц а	WO_3 используется в суперконденсаторах или батареях.
Умное Окно	Умное Окно	Сматор	스마트 Да	Пленка WO_3 регулирует светопропускание и теплопередачу.
Деградация загрязняющих веществ	Деградация загрязняющих веществ	Разложение загрязняющих веществ	분해	WO_3 фотокаталитическая деградация органических веществ.
Производство водорода	Производство водорода	Производство водорода	2 недели	WO_3 фотокаталитически разлагает воду с образованием водорода.

Другие связанные термины

Китайский (CN)	Английский (EN)	Японский (JP)	Корейский (KP)	проиллюстрировать
допинг	допинг	Доппин	Дайвинг	Например, легирование WO_3 азотом и серебром может оптимизировать производительность.
Композитные Материалы	Композитный материал	Композитные Материалы	복합재료	Такие как WO_3 / TiO_2 , улучшая фотокаталитическую эффективность.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

Наночастицы	Наночастица	Наночастицы	나노입자	WO_3 , 10-50 нм.
Нанопровода	Нанопроволока	Нановайя	2	WO_3 имеет диаметр 20-30 нм.
Нанолисты	Нанолист	Наносити	2	WO_3 , толщина 1-5 нм.
Квантовые точки	Квантовая точка	Квантовая точка	2	WO_3 , <10 нм.
Циклическая устойчивость	Устойчивость при езде на велосипеде	Стабильность цикла	Часть 2	WO_3 при повторном использовании.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved

CTIA GROUP LTD
Introduction of Nano Tungsten Trioxide (WO_3)

1. Nano Tungsten Trioxide Overview

CTIA GROUP LTD's Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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 (WO_3)

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

High purity: WO_3 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 (WO_3) 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 (WO_3) Packaging and Warranty

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

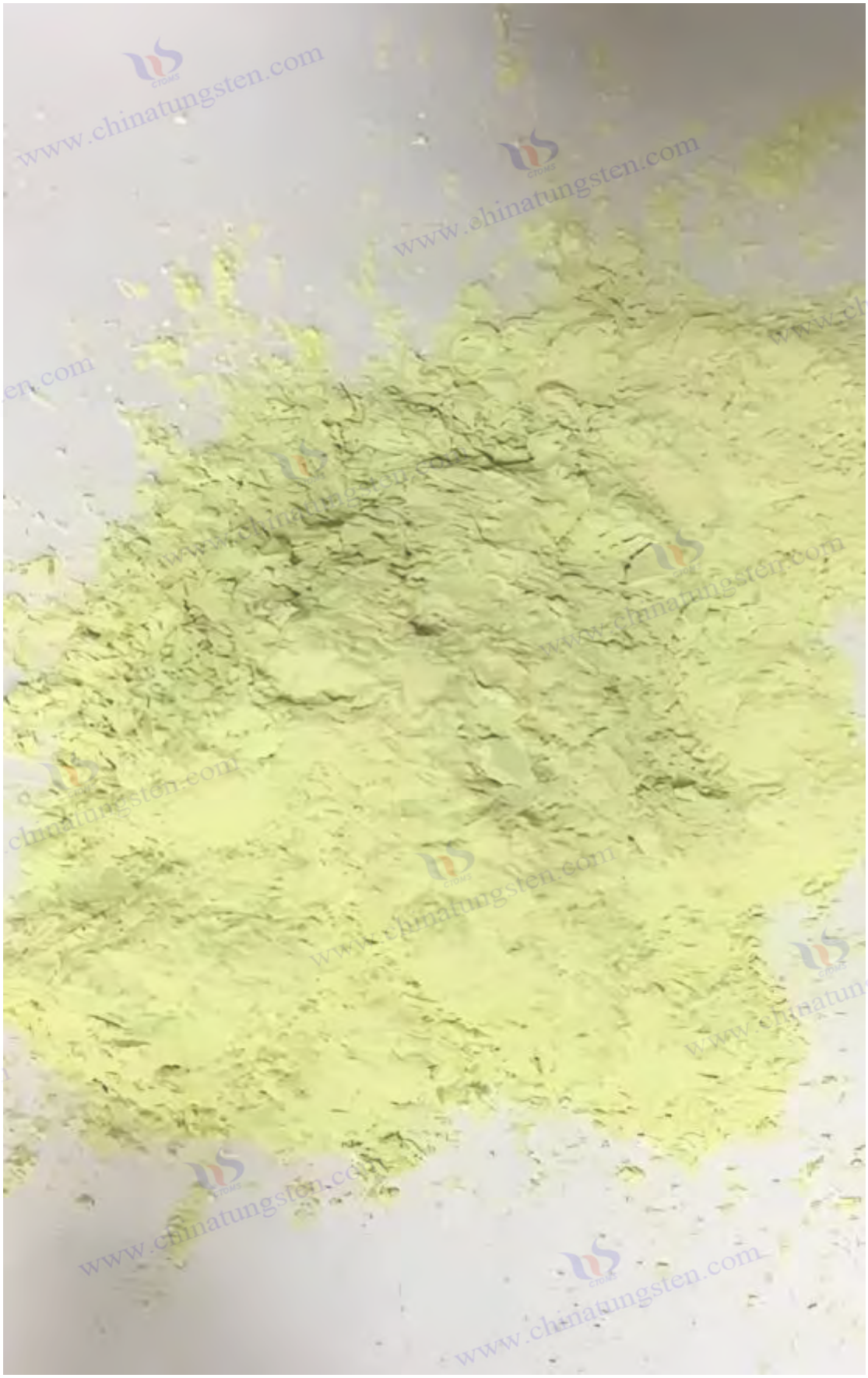
Warranty: Each batch is accompanied by a quality certificate, including particle size distribution (laser method), chemical composition and specific surface area data, and the shelf life is 12 months.

5. Nano Tungsten Trioxide (WO_3) 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© 2024 CTIA All Rights Reserved



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT
Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved