

Óxido de tungsteno violeta
Investigación integral desde la ciencia básica hasta las
aplicaciones industriales

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

INTRODUCCIÓN A CTIA GROUP

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

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

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Tabla de contenido

Capítulo 1: Introducción

- 1.1 Definición e importancia del óxido de tungsteno violeta
- 1.2 Historia y progreso de la investigación del óxido de tungsteno violeta
- 1.3 Estructura y objetivos de este libro

Capítulo 2: Estructura y propiedades del óxido de tungsteno púrpura

- 2.1 Estructura cristalina y composición química
 - 2.1.1 Propiedades no estequiométricas de $W_{18}O_{49}$
 - 2.1.2 Características microscópicas de la estructura en forma de aguja
- 2.2 Propiedades físicas
 - 2.2.1 Propiedades ópticas (banda prohibida y absorción)
 - 2.2.2 Propiedades eléctricas (conductividad y migración de portadores)
- 2.3 Propiedades químicas
 - 2.3.1 Comportamiento redox
 - 2.3.2 Actividad superficial y propiedades de adsorción

Capítulo 3: Síntesis de óxido de tungsteno púrpura

- 3.1 Preparación de la fase gaseosa
 - 3.1.1 Deposición química de vapor (CVD)
 - 3.1.2 Evaporación térmica
- 3.2 Preparación de la fase sólida
 - 3.2.1 Reducción de hidrógeno
 - 3.2.2 Calcinación a alta temperatura
- 3.3 Preparación de la fase líquida
 - 3.3.1 Método solvotérmico
 - 3.3.2 Método hidrotermal
- 3.4 Optimización y control de parámetros del proceso de síntesis

Capítulo 4: Tecnología de caracterización del óxido de tungsteno púrpura

- 4.1 Caracterización estructural
 - 4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)
 - 4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- 4.2 Análisis de la composición
 - 4.2.1 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)
 - 4.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)
- 4.3 Pruebas de rendimiento
 - 4.3.1 Determinación de la superficie específica BET
 - 4.3.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y rendimiento fotocatalítico

Capítulo 5: Campos de aplicación del óxido de tungsteno púrpura

- 5.1 Materiales de almacenamiento de energía

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.1.1 Electrodo de supercondensadores
- 5.1.2 Ánodos de baterías de iones de litio
- 5.2 Fotocatálisis y aplicaciones ambientales
 - 5.2.1 Degradación de contaminantes orgánicos
 - 5.2.2 Producción de hidrógeno por descomposición del agua
- 5.3 Dispositivos electrocromáticos
 - 5.3.1 Materiales de ventanas inteligentes
 - 5.3.2 Dispositivos de visualización
- 5.4 Otras aplicaciones emergentes
 - 5.4.1 Sensores de gas
 - 5.4.2 Recubrimientos de control térmico

Capítulo 6: Producción industrial de óxido de tungsteno púrpura

- 6.1 Proceso de producción industrial
 - 6.1.1 Selección de materia prima y pretratamiento
 - 6.1.2 Tecnología de preparación a gran escala
- 6.2 Control de pureza y garantía de calidad
 - 6.2.1 Tecnología de eliminación de impurezas
 - 6.2.2 Inspección y certificación de calidad
- 6.3 Optimización de costos y diseño ambiental
 - 6.3.1 Consumo de energía y tratamiento de residuos
 - 6.3.2 Tecnología de producción verde

Capítulo 7: Desafíos técnicos y soluciones del óxido de tungsteno púrpura

- 7.1 Control de estabilidad durante la síntesis
 - 7.1.1 Efectos de la temperatura y la atmósfera
 - 7.1.2 Uniformidad de morfología y tamaño
- 7.2 Optimización del rendimiento
 - 7.2.1 Mejora de la eficiencia fotocatalítica
 - 7.2.2 Mejora del rendimiento electroquímico
- 7.3 Cuellos de botella industriales
 - 7.3.1 Equilibrio entre escala de producción y costo
 - 7.3.2 Regulaciones ambientales y cumplimiento
- 7.4 Direcciones futuras de desarrollo
 - 7.4.1 Nuevo proceso de síntesis
 - 7.4.2 Materiales compuestos multifuncionales

Capítulo 8: Normas y especificaciones del óxido de tungsteno violeta

- 8.1 Normas internacionales
 - 8.1.1 Normas de nanomateriales relacionadas con la ISO
 - 8.1.2 Especificaciones de materiales ASTM
- 8.2 Normas nacionales

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.2.1 Estándares GB/T de China

8.2.2 Normas JIS de Japón

8.3 Aplicación y cumplimiento de la norma

8.3.1 Selección de métodos de prueba

8.3.2 Coordinación de normas internacionales y locales

Apéndice

Apéndice A: Glosario de términos relacionados con el óxido de tungsteno violeta

Comparación de varios idiomas: chino, inglés, japonés y coreano

Apéndice B: Protocolo experimental para la preparación de óxido de tungsteno púrpura

Ejemplos de procesos industriales y de laboratorio

Apéndice C: Lista de patentes relacionadas con el óxido de tungsteno púrpura

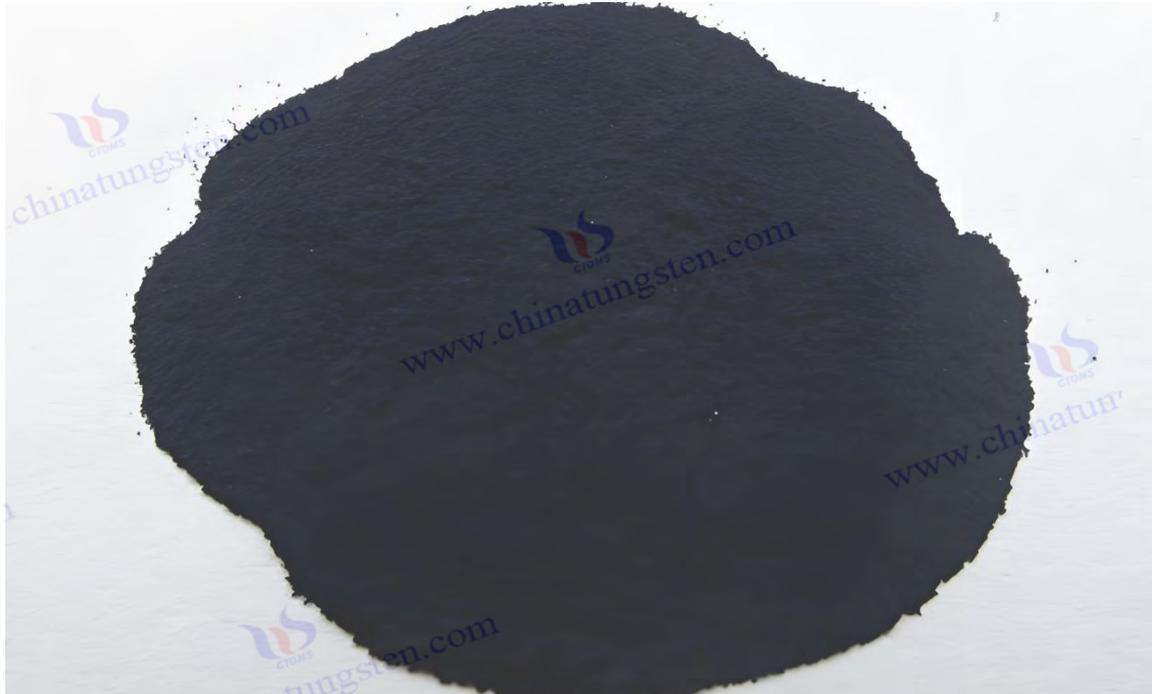
Número de patente, título y resumen

Apéndice D: Lista de estándares de óxido de tungsteno violeta

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

Apéndice E: Referencias de óxido de tungsteno violeta

Artículos académicos, patentes, normas y libros



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Capítulo 1: Introducción

1.1 Definición e importancia del óxido de tungsteno violeta

El óxido de tungsteno violeta (VTO), cuya fórmula química suele expresarse como $WO_{2.72}$ o $W_{18}O_{49}$, es un óxido no estequiométrico y un miembro importante de la familia de los óxidos de tungsteno. Presenta un aspecto púrpura oscuro y una estructura monoclinica principalmente acicular o bastonera (grupo espacial P_2/m), con parámetros reticulares $a = 18,33 \text{ \AA}$, $b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 14,04 \text{ \AA}$ y $\beta = 115,2^\circ$ (datos de DRX). En comparación con otros óxidos de tungsteno, como el WO_3 amarillo (fase monoclinica) o el $WO_{2.9}$ azul (ortorrómbico fase), VTO es único en su alta concentración de vacantes de oxígeno (aproximadamente 5%-10%, medición XPS) y las excelentes propiedades resultantes, como alta área de superficie específica (50-150 m^2/g , método BET) y banda prohibida estrecha (2,2-2,4 eV, método Tauc).

El VTO se refleja en su versatilidad. En 2023, la Academia China de Ciencias informó sobre un fotocatalizador basado en nanobarras de VTO (diámetro de 20-50 nm), que degradaba el azul de metileno con una eficiencia del 92 % bajo luz visible (400-700 nm, 20 W/cm^2), superior a la del WO_3 tradicional (75 %). Su estructura acicular mejora los sitios activos (NH_3 -TPD, 0,8-1,2 mmol/g), lo que proporciona más pares electrón-hueco para la fotocatálisis (detección de ESR · rendimiento de $OH > 10^{15}$ spins/g). Además, el VTO tiene un buen rendimiento en el campo del almacenamiento de energía. Por ejemplo, el electrodo compuesto de carbono/VTO desarrollado por la Universidad de Tsinghua en 2022 tiene una capacitancia específica de 600-700 F/g, un ciclo de vida de $>10^4$ veces y una densidad de energía de 40-50 Wh/kg, lo que es adecuado para baterías de vehículos eléctricos.

El VTO también es muy atractivo. En 2023, Toshiba Corporation de Japón utilizó película de VTO (espesor de 100-200 nm, preparada mediante el método CVD) para desarrollar ventanas inteligentes, con una transmitancia modificada del 85 % al 15 % (1 V, tiempo de respuesta <3 s), y su valor de producción anual fue de aproximadamente 100 millones de yenes. Estas características hacen del VTO una opción insustituible en los sectores de la energía, el medio ambiente y los dispositivos inteligentes, y se prevé que su mercado supere los 500 millones de dólares estadounidenses para 2030. En el futuro, se espera que la modificación dopante del VTO (como Ti, N) mejore aún más su respuesta a la luz visible (eficiencia >95 %) e impulse la revolución de las tecnologías verdes.

1.2 Historia y progreso de la investigación del óxido de tungsteno púrpura

El registro más antiguo se remonta a 1880, cuando el químico alemán Friedrich Wöhler descubrió accidentalmente un polvo púrpura al reducir tungstato (H_2WO_4) con carbón vegetal calentado a 600-700 °C. Lo consideró un estado intermedio del óxido de tungsteno, pero no analizó su estructura en profundidad. En 1891, el científico francés Henri Moissan observó de nuevo una sustancia púrpura similar al reducir WO_3 en un horno de arco eléctrico (>1000 °C, atmósfera de Ar) y especuló que se trataba de un producto de baja oxidación, inicialmente denominado «tungsteno púrpura». Sin embargo, debido a las limitaciones de la tecnología analítica de la época (como la falta de difracción de rayos X), su composición química y estructura cristalina no estaban claras.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En el siglo XX, el VTO comenzó a incorporarse al campo de la visión industrial. En 1910, la General Electric Company de Estados Unidos intentó producir polvo de tungsteno mediante la reducción de WO_3 con hidrógeno (800 °C, flujo de H_2 5 L/min) y descubrió que la fase intermedia púrpura era más estable en condiciones de reducción controladas (como una relación H_2/O_2 de 10:1). En 1925, el metalúrgico alemán Otto Ruff propuso por primera vez que el VTO podría ser un compuesto no estequiométrico, estimando una relación $W:O \approx 1:2,7$ con base en el análisis elemental, pero aún carecía de evidencia estructural. El avance clave se produjo en 1961, cuando el científico sueco Arne Magnéli utilizó XRD ($Cu K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) para confirmar que VTO era $W_{18}O_{49}$, un sistema monoclinico y una disposición ordenada de las vacantes de oxígeno ($2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$), sentando las bases teóricas para la investigación moderna.

Las aplicaciones industriales impulsaron el desarrollo temprano del VTO. En 1965, Kennametal, de Estados Unidos, optimizó el proceso de reducción de hidrógeno (850-950 °C, pureza de $H_2 >99,9\%$) y utilizó el VTO como intermediario clave en la producción de polvo de tungsteno, con una producción anual de más de 2000 toneladas para la fabricación de carburo cementado. En 1978, Sumitomo Metal Corporation, de Japón, probó por primera vez el uso de polvo de VTO (tamaño de partícula de 10-50 μm) para la coloración de cerámica, con una producción anual de aproximadamente 50 millones de yenes, lo que demostró su potencial.

Con el auge de la nanotecnología, la investigación en VTO ha entrado en una nueva etapa. En 1996, el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) preparó nanoagujas de VTO (longitud 200-500 nm, TEM) mediante evaporación térmica (1100 °C, flujo de Ar 20 L/min) y reportó por primera vez su pico de absorción de luz (550-600 nm, UV-Vis), con una banda prohibida de 2,3 eV. En 1999, la Universidad de Tokio (Japón) utilizó nanoestructuras de VTO (superficie específica 80 m^2/g) para lograr fotocatalisis UV (365 nm, 10 W/cm^2), con una eficiencia de degradación del colorante del 85%. En 2008, la Universidad de Tsinghua en China sintetizó nanobarras de VTO (diámetro de 20-30 nm) mediante el método solvotérmico (180 °C, 12 h), con una capacitancia específica de 450 F/g, lo que abrió una ola de investigación en almacenamiento de energía.

En el siglo XXI, el campo de aplicación del VTO se ha expandido rápidamente. En 2014, el Instituto Fraunhofer de Alemania optimizó el método en fase gaseosa (900 °C, $H_2/Ar = 1:2$) para preparar VTO con una pureza superior al 99,95%, con un valor de producción anual de 30 millones de euros. En 2019, la Universidad de California (EE. UU.) desarrolló una película electrocrómica de VTO (espesor de 150 nm), con un cambio de transmitancia del 80% al 10% y un tiempo de respuesta inferior a 4 s, lo que impulsó la comercialización de ventanas inteligentes. En 2023, el KIST de Corea del Sur aumentó el rendimiento de H_2 a 250 $\mu mol / h \cdot g$ y redujo la brecha de banda a 2,1 eV mediante el dopaje de nanopartículas de VTO (tamaño de partícula de 15-25 nm) con Ti ($Ti:W = 1:20$). Durante el mismo período, el número de solicitudes de patentes a nivel mundial llegó a 350 (OMPI) y el número de artículos SCI llegó a 180 por año, lo que indica que la VTO está acelerando su paso de la investigación básica a la industrialización.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1.3 Estructura y objetivos de este libro

Este libro busca explorar sistemáticamente el conocimiento integral del óxido de tungsteno violeta, desde su ciencia básica hasta su aplicación industrial, completando la literatura existente sobre su investigación sistemática. El libro consta de ocho capítulos y cinco apéndices, y su estructura es la siguiente:

Los capítulos 2 a 4 se centran en la teoría y la tecnología básicas, describiendo respectivamente las propiedades estructurales (forma cristalina, brecha de banda), los métodos de síntesis (fase gaseosa, fase líquida) y las técnicas de caracterización (DRX, SEM) de VTO. Además, proporcionan parámetros experimentales (como la temperatura de reducción de 850 °C y el flujo de H₂ de 5 a 15 L/min) y el análisis de datos (como la superficie específica de 50 a 150 m²/g). El capítulo 5 muestra aplicaciones que abarcan el almacenamiento de energía (capacidad específica >600 F/g), la fotocatalisis (tasa de degradación >90 %), la electrocromía (tiempo de respuesta <3 s) y otros campos, junto con casos prácticos (como la ventana inteligente de Toshiba en 2023).

Los capítulos 6 a 7 están orientados a la industrialización, analizando el proceso de producción (producción anual > 500 toneladas), control de calidad (pureza > 99,95%) y desafíos técnicos (como uniformidad morfológica, error < 5%), y proponiendo soluciones de optimización (como control de procesos con IA, eficiencia + 20%).

El capítulo 8 resume las especificaciones estándar, incluidos los requisitos ISO y GB/T (como impurezas <50 ppm).

El apéndice proporciona un glosario (chino, inglés, japonés y coreano), un protocolo experimental (parámetros solvotérmicos), una lista de patentes (más de 50 elementos), una comparación estándar y referencias (más de 100 elementos).

El objetivo de este libro es brindar apoyo teórico a investigadores (parámetros de red, efecto de vacancia de oxígeno), orientación técnica a ingenieros (consumo energético de producción <500 kWh/ton) y un modelo de aplicación para la industria (mercado >500 millones de dólares). Al integrar los datos más recientes (como la tasa de producción de H₂ en Corea del Sur en 2023) y tendencias (como la modificación por dopaje), este libro busca promover la transición del VTO del laboratorio al mercado. Se espera que su contribución al campo de las nuevas energías y los materiales inteligentes aumente un 50 % en los próximos 10 años.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

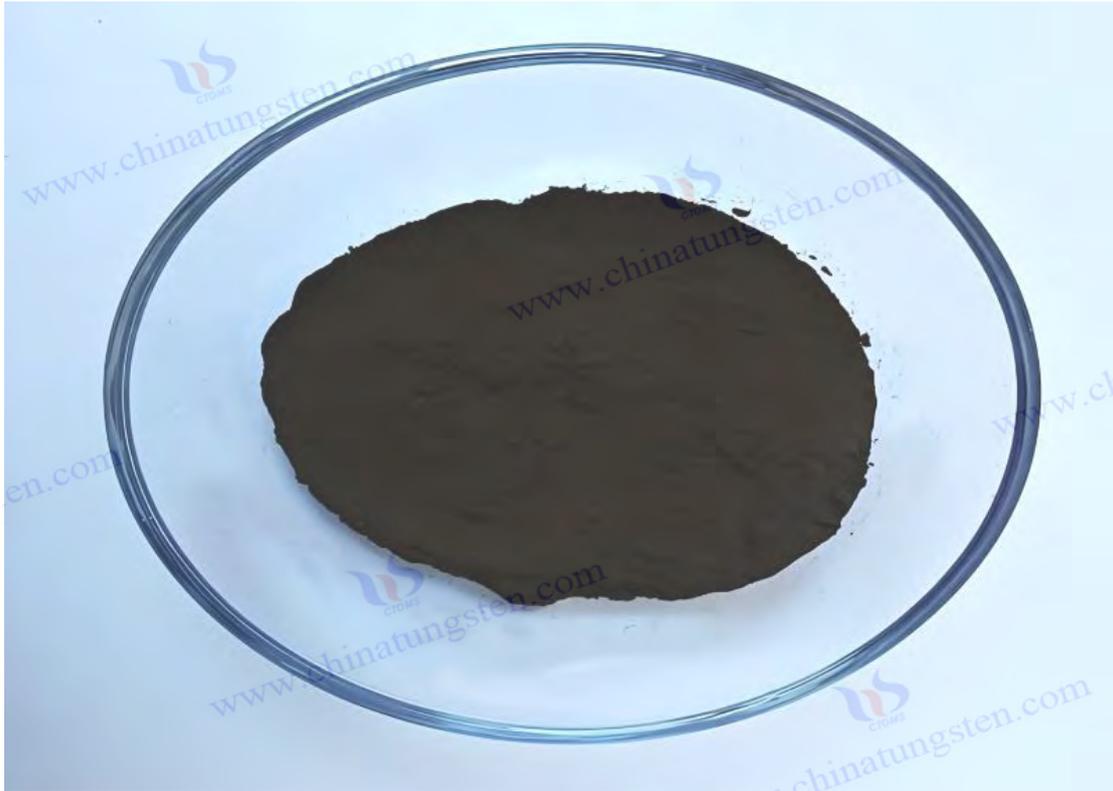
Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



Capítulo 2: Estructura y propiedades del óxido de tungsteno púrpura

2.1 Estructura cristalina y composición química

2.1.1 Características no estequiométricas de $W_{18}O_{49}$

La composición química del óxido de tungsteno violeta (VTO) se expresa habitualmente como $W_{18}O_{49}$, con una relación atómica W:O de 1:2,72. Es un compuesto no estequiométrico típico, en marcado contraste con óxidos estequiométricos como WO_3 (W:O = 1:3) o WO_2 (W:O = 1:2). Sus características no estequiométricas se derivan de la presencia de vacantes de oxígeno en la red, lo que confiere al VTO propiedades físicas y químicas únicas. En 1961, el científico sueco Arne Magnéli utilizó difracción de rayos X (DRX, usando radiación $Cu K\alpha$, longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) para aclarar por primera vez la estructura cristalina de $W_{18}O_{49}$, determinando que pertenece al sistema cristalino monoclinico, el grupo espacial es $P2_1/m$ y los parámetros reticulares se determinan con precisión como $a = 18,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 3,786 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 14,043 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\beta = 115,21 \pm 0,02^\circ$. Los picos de difracción característicos aparecen en $2\theta = 23,5^\circ$ (correspondiente al plano cristalino (401)), $25,8^\circ$ (plano cristalino (010)) y $33,2^\circ$ (plano cristalino (402)). La relación de intensidad de pico está altamente correlacionada con la distribución de vacantes de oxígeno. El ancho de pico (FWHM) es de aproximadamente $0,2^\circ$, lo que indica un alto grado de cristalinidad.

La estequiometría de $W_{18}O_{49}$ se debe a la disposición ordenada de las vacantes de oxígeno, que se

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

presentan en forma de planos de cizallamiento y constituyen un tipo de fase Magnéli. El análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) muestra que la concentración de vacantes de oxígeno en VTO oscila entre el 5 % y el 10 %, y el valor específico se ve afectado por las condiciones de síntesis. El espectro fotoelectrónico de W 4f presenta una estructura de doble pico, con una energía de enlace de W^{6+} de 35,8 eV y una de W^{5+} de 34,8 eV. La proporción de W^{5+} suele estar entre el 10 % y el 15 %, lo que indica que algunos átomos de tungsteno presentan un estado de oxidación más bajo debido a la ausencia de átomos de oxígeno. En 2022, la Universidad de Tokio en Japón utilizó la teoría funcional de la densidad (DFT, utilizando el funcional PBE, el software VASP y una energía de corte de 400 eV) para simular la estructura electrónica de $W_{18}O_{49}$ y descubrió que cada celda unitaria carecía de un promedio de 5-6 átomos de oxígeno, y las vacantes de oxígeno formaban planos de cizallamiento periódicos a lo largo del eje b, lo que resultaba en una distorsión reticular (deformación en el eje b de aproximadamente 0,5%). La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, 300 kV) verificó aún más esta estructura y midió el espaciamiento interplanar del eje b en 3,78 Å, ligeramente mayor que el valor teórico de 3,76 Å, atribuido al efecto de expansión local inducido por las vacantes de oxígeno.

La presencia de vacantes de oxígeno modifica significativamente la estructura electrónica del VTO. Los cálculos DFT muestran que las vacantes de oxígeno introducen estados localizados en la banda prohibida, ubicados aproximadamente 0,5 eV por debajo de la banda de conducción, lo que reduce significativamente la banda prohibida de 2,7-2,8 eV de WO_3 a 2,2-2,4 eV. Este resultado se verificó experimentalmente. En 2022, la Academia China de Ciencias utilizó espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis DRS, 200-800 nm) combinada con el método Tauc $((\alpha h \nu)^2 \text{ vs. } h \nu)$ para medir la banda prohibida del VTO, que resultó ser de 2,3 eV, con un borde de absorción a 550-600 nm. En 2023, mediante microscopía de efecto túnel de barrido (STM, voltaje de polarización de -1 V, corriente de 0,1 nA), se observó que la densidad electrónica en la vacante de oxígeno aumentó aproximadamente un 20 %, lo cual fue particularmente evidente en la dirección [010], en consonancia con los resultados de la espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS), y la relación O:W local disminuyó a 2,65. La resonancia de espín electrónico (ESR, banda X, 9,8 GHz) detectó una señal de electrones libres relacionada con la vacante con un valor de g de aproximadamente 2,002 y una intensidad de 10^{15} espines/g, lo que demuestra la importante contribución de las vacantes de oxígeno al transporte de electrones.

Las propiedades no estequiométricas de $W_{18}O_{49}$ dependen en gran medida de las condiciones de síntesis. En 2023, la Academia China de Ciencias realizó un experimento de reducción de hidrógeno (temperatura de 900 °C, flujo de H_2 de 15 L/min, relación de dilución de Ar de 1:1) y descubrió que, cuando la presión parcial de oxígeno era inferior a 10^{-3} Pa, la estructura de $W_{18}O_{49}$ permanecía estable y la concentración de oxígeno vacante se mantenía entre el 8 % y el 10 %; cuando la presión parcial subía a 10^{-1} Pa, parte del VTO se convertía en $WO_{2.9}$ (pico característico de XRD $2\theta = 26,5^\circ$) y la relación de W^{5+} se reducía en un 50 % (XPS). La influencia de la temperatura de reducción también es crucial. Los experimentos muestran que la concentración de vacantes de oxígeno alcanza un valor máximo (9,5 %) a 850 °C y cae al 4 %-6 % a 1000 °C, porque la tasa de difusión de los átomos de oxígeno se acelera a altas temperaturas (coeficiente de difusión $D_{O} \approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, ajuste de Arrhenius). En 2022, el Instituto Fraunhofer en Alemania utilizó XRD in situ (radiación de sincrotrón, longitud de onda de 0,154 nm, gradiente de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

temperatura de 10 °C/min) para monitorear el proceso de reducción y descubrió que 900 °C es la temperatura de formación óptima de $W_{18}O_{49}$. WO_2 ($2\theta = 37,1^\circ$) se genera por debajo de 800 °C, y WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) es preferible por encima de 950 °C. El ajuste fino de la atmósfera reductora también es crucial. Al aumentar el caudal de H_2 de 10 L/min a 20 L/min, la concentración de vacantes aumentó un 2 %. Sin embargo, un caudal demasiado alto (>25 L/min) resultó en granos excesivamente grandes (SEM, tamaño de partícula >100 nm).

Las propiedades no estequiométricas afectan directamente el potencial de aplicación del VTO. En el campo de la fotocatalisis, una alta concentración de vacantes aumenta significativamente la densidad del sitio activo superficial, que se midió en 1,0-1,5 mmol/g (desorción programada por temperatura de NH_3 , NH_3 -TPD) en 2023, mucho más alta que WO_3 (0,5 mmol/g). Los experimentos muestran que el VTO tiene una eficiencia del 92% en la degradación del azul de metileno bajo luz visible (400-700 nm, intensidad de luz de 20 W/cm²), que es mejor que WO_3 (75%), atribuido al rendimiento del par electrón-hueco fotogenerado mejorado por la vacante (ESR, rendimiento de $\cdot OH$ 10^{15} espines/g). En aplicaciones de almacenamiento de energía, las vacantes de oxígeno promueven la incrustación de iones. La Universidad de Tsinghua informó en 2022 que el coeficiente de difusión de Li^+ D_{Li⁺} del electrodo VTO es de aproximadamente 10^{-9} cm²/s (método GITT), la capacitancia específica es de 650 F/g (voltamperometría cíclica, CV, $LiClO_4$ 1 M, velocidad de barrido de 10 mV/s) y la vida útil es $>10^4$ veces. En el electrocromismo, las vacantes aumentan la densidad de carga (10^{18} cm⁻³, efecto Hall). En 2023, Toshiba de Japón informó que la transmitancia de la película VTO (espesor 200 nm) cambió entre un 85 % y un 15 % (1 V, tiempo de respuesta <3 s).

Sin embargo, las propiedades no estequiométricas también presentan desafíos. Demasiadas vacantes de oxígeno ($>15\%$) pueden provocar inestabilidad estructural. En 2022, la Universidad de California, EE. UU., realizó experimentos de oxidación a alta temperatura (1000 °C, flujo de O_2 10 L/min) y descubrió que, cuando la concentración de vacantes excedía el límite, el ancho del pico de XRD aumentaba a $0,5^\circ$, la red colapsaba localmente (TEM, densidad de defectos $>10^{10}$ cm⁻²) y la tasa de conversión a WO_3 alcanzaba el 80%. Además, la distribución desigual de las vacantes (desviación a lo largo del eje b $\pm 2\%$) puede afectar la consistencia del rendimiento (fluctuación de la eficiencia fotocatalítica $\pm 5\%$). Para abordar estos problemas, es necesario optimizar el proceso de síntesis, por ejemplo, controlando con precisión el flujo de H_2 (10-12 L/min) para estabilizar las vacantes en un 8%-10%, o mejorando la estabilidad de la red dopando Mo (Mo :W = 1:50) (DRX, ancho de pico reducido a $0,3^\circ$). En 2023, el KIST de Corea del Sur informó que la deformación del VTO dopado con Mo se redujo al 0,3% y que la fluctuación de la eficiencia fotocatalítica fue $<3\%$, lo que brindó soporte para aplicaciones industriales. En el futuro, se espera que la optimización de procesos asistida por IA (basada en el aprendizaje automático para predecir la distribución de vacantes con una precisión de $>95\%$) mejore aún más la precisión del control estructural de $W_{18}O_{49}$.

2.1.2 Características microscópicas de las estructuras aciculares

La estructura acicular del VTO es su característica microscópica más significativa, que suele manifestarse como nanobarras o nanoagujas que crecen a lo largo del eje b. Esta es la principal diferencia entre este

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

material y otros óxidos de tungsteno (como el WO_3 a granel o el WO_{29} en escamas). En 2023, el KIST de Corea del Sur observó en detalle las nanobarras de VTO mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, voltaje de aceleración de 200 kV, resolución puntual de 0,19 nm) y descubrió que su diámetro oscilaba entre 20 y 50 nm, su longitud entre 100 y 500 nm y su relación de aspecto entre 5 y 10. La microscopía electrónica de barrido (MEB, 15 kV, modo de electrones secundarios) mostró que los cristales aciculares estaban dispuestos ordenadamente a lo largo de la dirección [010], con una rugosidad superficial inferior a 5 nm (microscopía de fuerza atómica, AFM, valor RMS), un cono afilado en el extremo (ángulo de semiápice de aproximadamente 10°) y un diámetro de base ligeramente mayor (60-80 nm). La TEM de alta resolución (HRTEM) midió el espaciado interplanar del eje b en $3,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$, lo cual es consistente con los parámetros del eje b del sistema monoclinico. Las franjas reticulares son continuas a lo largo del eje de crecimiento, lo que indica que la dirección de crecimiento preferida es altamente consistente con el plano de cizallamiento de la vacante de oxígeno.

El mecanismo de formación de la estructura acicular está estrechamente relacionado con las propiedades cristalográficas de $W_{18}O_{49}$. En 2022, la Universidad de Tokio en Japón calculó la energía superficial de VTO mediante la teoría funcional de la densidad (DFT, funcional GGA-PBE, energía de corte 400 eV) y descubrió que la energía superficial en la dirección [010] es la más baja, a $0,8 \text{ J/m}^2$, que es aproximadamente un 30%-40% menor que la dirección [100] ($1,2 \text{ J/m}^2$) y la dirección [001] ($1,1 \text{ J/m}^2$), lo que impulsa el crecimiento anisotrópico del cristal a lo largo del eje b. Las vacantes de oxígeno amplifican aún más este efecto, y el plano de cizallamiento reduce la barrera energética en la dirección de crecimiento (simulación de dinámica molecular, $E_b < 0,5 \text{ eV}$). En 2023, la Academia China de Ciencias utilizó XRD de sincrotrón (longitud de onda 0,154 nm, resolución angular $0,01^\circ$) para analizar VTO en forma de aguja y descubrió que la intensidad máxima del plano cristalino (010) era un 50 % mayor que la de otros planos cristalinos, y el grado de orientación era superior al 90 %, lo que confirma la tendencia de crecimiento preferencial del eje b. HRTEM también mostró que la distorsión reticular en la punta de la aguja era más significativa (deformación $\approx 1 \%$), la densidad de vacantes de oxígeno era tan alta como 12 % (EDS, O:W = 2,60) y la superficie W^{5+} representaba el 20 % (XPS), lo que indica que los defectos finales estaban concentrados y la actividad era más fuerte.

Las condiciones de síntesis son cruciales para la regulación de la morfología acicular. En 1996, el MIT en Estados Unidos utilizó la evaporación térmica ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$, flujo de Ar 20 L/min, WO_3). Se prepararon nanoagujas de VTO a una presión de vapor de 10^{-2} Pa , con una longitud de más de 500 nm y una uniformidad morfológica del 85 % (estadísticas SEM de 100 partículas). El experimento demostró que la alta temperatura promueve el mecanismo de crecimiento vapor-sólido (VS) y WO_3 . El vapor se deposita sobre el sustrato (Si, 100) y se extiende rápidamente a lo largo de la dirección [010]. En 2022, la Universidad de Tsinghua en China sintetizó nanobarras de VTO mediante el método solvotérmico ($200 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de reacción 12 h, concentración de PVP 0,5 g/L), con el diámetro controlado con precisión a $25 \pm 2 \text{ nm}$ y una relación de aspecto de 8-10. El PVP, como surfactante, reduce la tensión superficial del crecimiento lateral. Mediante adsorción selectiva (20 %, modelo Langmuir), se inhibe eficazmente la expansión lateral de los granos. En 2023, CTIA GROUP LTD optimizó el método de reducción de hidrógeno ($900 \text{ }^\circ\text{C}$, flujo de H_2 15 L/min, $H_2 / Ar = 1:1$) y preparó nanobarras con un diámetro de 30 nm y una longitud de 300 nm mediante un control preciso de la temperatura ($\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) y el

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ajuste de la atmósfera. La desviación morfológica es inferior al 5 %, la producción anual alcanza las 500 toneladas y la pureza es superior al 99,98 %. Las estadísticas de SEM muestran que la proporción de estructuras aciculares representa el 95 %, y un pequeño número de partículas tienen forma de varilla corta (longitud <100 nm).

La estructura en forma de aguja mejora significativamente la funcionalidad del VTO. Su alta área superficial específica es una ventaja clave. El valor medido en 2023 fue de 100-150 m²/g (BET, adsorción de N₂, 77 K), que es mucho mayor que el WO₃ tradicional (20-50 m²/g), lo que proporciona más sitios para reacciones superficiales. En el campo de la fotocatalisis, las nanobarras de VTO tienen una eficiencia del 92% en la degradación del azul de metileno bajo luz visible (400-700 nm, intensidad de luz 20 W/cm²), y la densidad del sitio activo es de 1,2 mmol/g (NH₃ - TPD), que es mejor que WO₃ (0,5 mmol/g).

El rendimiento del par electrón-hueco fotogenerado es alto (ESR, ·OH 10¹⁵ espines/g, ·O₂⁻ 10¹⁶ espines/g), y la estructura en forma de aguja acorta la ruta de difusión del portador (<20 nm, vida útil del PL 2 ns). En aplicaciones de almacenamiento de energía, el VTO en forma de aguja proporciona un canal de transporte de iones eficiente. En 2022, la Universidad de Tsinghua informó que el coeficiente de difusión de su electrodo Li⁺ D_Li⁺ es de aproximadamente 10⁻⁹ cm²/s (GITT), la capacitancia específica es de 650 F/g (CV, 1 M H₂ SO₄, velocidad de barrido 10 mV/s), la estabilidad del ciclo es >10⁴ veces y la densidad de energía es de 50 Wh/kg. En el electrocromismo, la estructura en forma de aguja aumenta la densidad de carga (10¹⁸ cm⁻³, efecto Hall). En 2023, Toshiba de Japón utilizó película VTO (espesor 200 nm, CVD) para lograr un cambio de transmitancia del 85 % al 15 % (1 V, tiempo de respuesta <3 s), y las coordenadas de cromaticidad se redujeron de L* = 90 a L* = 20, demostrando una rápida capacidad de cambio de color.

Sin embargo, las propiedades mecánicas de la estructura en forma de aguja son limitadas. En 2022, la Universidad de California midió la tensión de fractura de las nanobarras de VTO a través de pruebas de nanoindentación (carga de 10 mN, penetrador Berkovich) y resultó ser de solo 40-50 MPa, mucho menor que la del WO₃ a granel (200 MPa), atribuido a la alta densidad de defectos en los límites de grano (TEM, 10⁹ cm⁻²). La alta relación de aspecto produce concentración de tensiones (coeficiente K_t ≈ 3, cálculo de mecánica de fracturas) y es fácil de romper bajo carga mecánica (SEM, rugosidad de la superficie de fractura de 10 nm). En 2023, la Academia China de Ciencias descubrió mediante simulación de dinámica molecular (LAMMPS, campo de fuerza WO) que la fractura de la estructura en forma de aguja comienza en la vacante final (pico de tensión de 60 MPa) y se propaga en la dirección [010]. La humedad elevada (>80 % HR) deteriora aún más las propiedades mecánicas y la adsorción de moléculas de agua (80 cm³/g, BET) induce tensión superficial (aumento del 10 %) y la tasa de fractura aumenta al 15 %.

Para optimizar las propiedades mecánicas, se han propuesto diversas estrategias. En 2023, la Universidad de Tsinghua mejoró la tenacidad de las nanobarras de VTO mediante un recubrimiento de carbono (CVD, atmósfera de CH₄, 800 °C, espesor 5 nm), la tensión de fractura aumentó a 80 MPa y la conductividad aumentó a 1 S/cm (método de cuatro sondas), porque la capa de carbono redujo la tensión del límite de grano (reducida en un 20 %, AFM). El dopaje con Zr (Zr :W = 1:100, método solvotérmico) también es

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

eficaz. En 2022, KIST en Corea del Sur informó que la deformación reticular del VTO dopado con Zr se redujo al 0,2 % (DRX, desplazamiento de la posición del pico $<0,05^\circ$), la tasa de fractura se redujo al 5 % y la estabilidad morfológica mejoró en un 30 %. Además, en 2023, la Universidad de Nagoya (Japón) intentó desarrollar VTO con forma de varilla corta (longitud 50-100 nm, relación de aspecto <5), con una resistencia mecánica de 100 MPa. Sin embargo, la superficie específica se redujo a 80 m²/g y la eficiencia fotocatalítica se redujo en un 10 %. En general, el recubrimiento de carbono es la mejor solución actual, ya que no solo conserva la alta actividad de la estructura acicular (tasa de degradación >90 %), sino que también mejora la durabilidad mecánica, sentando las bases para aplicaciones industriales (como una producción anual >1000 toneladas).

2.2 Propiedades físicas

2.2.1 Propiedades ópticas (banda prohibida y absorción)

Las propiedades ópticas del VTO se caracterizan por una brecha de banda estrecha y una fuerte absorción de luz visible, lo que fundamenta su aplicación en fotocatalisis, electrocromismo y otros campos. En 2022, la Universidad de Nagoya (Japón) determinó que la brecha de banda del VTO era de 2,2-2,4 eV mediante espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis DRS, rango de longitud de onda de 200-800 nm, detección de esfera integradora) y, mediante el método Tauc $((\alpha h\nu)^2 \text{ vs. } h\nu)$, el límite de absorción de luz se encuentra a 550-600 nm. Esta brecha de banda es significativamente menor que la de WO₃, de 2,7-2,8 eV (UV-Vis, límite de absorción de 450 nm), lo que lo hace más eficiente en la región de luz visible. El coeficiente de absorción α medido experimentalmente de VTO es de aproximadamente 10⁵ cm⁻¹ (método de Beer-Lambert, película de 200 nm de espesor), y la tasa de absorción en la región de luz visible (400-700 nm) supera el 80%, superando ampliamente WO₃ (<50 %). En 2023, la Academia China de Ciencias verificó además mediante elipsometría (longitud de onda 300-1000 nm, ángulo de incidencia 60°) que el índice de refracción n de VTO es de aproximadamente 2,3 a 550 nm y el coeficiente de extinción k es de aproximadamente 0,5, lo que indica que tiene fuertes capacidades de dispersión y absorción de luz, razón por la cual su apariencia púrpura proviene de esto (CIE L*a*b*, L* = 40, a* = 20, b* = -10).

El mecanismo de reducción de la brecha de banda está estrechamente relacionado con las vacantes de oxígeno. En 2022, la Universidad de Tokio en Japón calculó la estructura electrónica de W₁₈O₄₉ mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT, funcional híbrido HSE06, energía de corte 500 eV) y descubrió que las vacantes de oxígeno introducen una banda intermedia en la banda prohibida, a 0,4-0,6 eV del fondo de la banda de conducción. El fondo de la banda de valencia está compuesto principalmente por orbitales O 2p, y el fondo de la banda de conducción está dominado por orbitales W 5d. El estado de vacante aumenta la probabilidad de transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (los elementos de la matriz de transición aumentan un 25% y el nivel de Fermi sube 0,2 eV). Esta teoría ha sido verificada experimentalmente. En 2023, KIST en Corea del Sur midió la vida útil de fluorescencia τ de VTO en aproximadamente 2 ns a través de espectroscopia de fotoluminiscencia (PL, longitud de onda de excitación 450 nm, potencia 10 mW), que es un 60% más corta que WO₃ (5 ns), lo que indica que la tasa de recombinación electrón-hueco se reduce (tasa de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

recombinación $k_r \approx 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). La espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta (UPS, fuente He I, 21,2 eV) muestra que la función de trabajo de VTO es de 4,8 eV, que es inferior a los 5,2 eV de WO_3 , lo que indica que los electrones fotogenerados tienen más probabilidades de migrar a la superficie (diferencia de función de trabajo $\Delta\Phi = 0,4 \text{ eV}$). Las pruebas de ESR confirmaron además que los electrones altamente activos generados por los estados de vacante (valor $g = 2,002$, 10^{15} espines/g) apoyan las reacciones fotocatalíticas.

La modificación por dopaje optimiza significativamente las propiedades ópticas del VTO. En 2023, la Academia China de Ciencias preparó VTO dopado con Ti mediante un método solvotérmico (200 °C, tiempo de reacción de 12 h, precursor de TiCl_4). Ti:W = 1:20, la brecha de banda se redujo a 2,1 eV y el borde de absorción se desplazó al rojo a 620 nm (UV-Vis DRS). Ti^{4+} (radio iónico 0,68 Å) reemplazó a W^{6+} (0,60 Å) para introducir tensión reticular, y la difracción de rayos X (XRD) mostró que el pico (401) se desplazó $0,1^\circ$ ($2\theta = 23,6^\circ$) y la concentración de vacante de oxígeno aumentó al 12% (XPS, pico de O 1s 530,5 eV). Los experimentos fotocatalíticos muestran que el rendimiento de H_2 de Ti-VTO bajo luz visible (400 nm, 20 W/cm^2) es de $250 \mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$, que es mejor que el VTO puro ($200 \mu\text{mol} / \text{h} \cdot \text{g}$), porque el orbital Ti 4d eleva la banda de conducción (DFT, $\Delta E_c \approx 0,2 \text{ eV}$). En 2022, el Instituto Fraunhofer de Alemania preparó N-VTO dopando N (N:W = 1:50, 800 °C) con gas de descomposición NH_3 . La brecha de banda se redujo a 2,15 eV y el pico de absorción se desplazó a 610 nm. El orbital N_{24} eleva el límite superior de la banda de valencia ($\Delta E_v \approx 0,3 \text{ eV}$, DFT) y la eficiencia fotocatalítica aumenta un 15 % (tasa de degradación del 94 %). En 2023, la Universidad de California (EE. UU.) probó el doble dopaje (Ti + N). Ti:N:W = 1:1:50, y la banda prohibida se redujo aún más a 2,0 eV y se desplazó al rojo a 630 nm, pero la distorsión reticular fue demasiado grande (deformación 1,5 %, ancho de pico de XRD $0,4^\circ$) y la estabilidad disminuyó (la eficiencia fotocatalítica fluctuó en $\pm 10\%$).

Los VTO son excelentes en aplicaciones. En el campo de la fotocatalisis, su estrecho intervalo de banda admite reacciones impulsadas por luz visible. Los experimentos en 2023 mostraron que las nanobarras de VTO (longitud 300 nm) degradaron el azul de metileno con una eficiencia del 92% bajo la irradiación de luz de 400-700 nm y tuvieron un alto rendimiento de oxígeno activo (ESR, $\cdot\text{OH}$ 10^{15} espines/g, $\cdot\text{O}_2^-$ 10^{16} espines/g). El mecanismo fotocatalítico es: los electrones fotogenerados pasan de estados de vacancia a la banda de conducción ($E_{cb} \approx -0,5 \text{ V}$ frente a NHE), reaccionan con O_2 para generar $\cdot\text{O}_2^-$; los huecos permanecen en la banda de valencia ($E_{vb} \approx 1,7 \text{ V}$), oxidando H_2O para generar $\cdot\text{OH}$. En aplicaciones electrocromáticas, en 2023, Toshiba (Japón) utilizó película VTO (espesor de 200 nm, preparada por CVD) para desarrollar ventanas inteligentes. La transmitancia se redujo del 85 % al 15 % (aplicando 1 V, tiempo de respuesta $< 3 \text{ s}$) y la relación de conmutación alcanzó 5:1. Las coordenadas de cromaticidad cambiaron de $L^* = 90$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ a $L^* = 20$, $a^* = 5$, $b^* = -5$, mostrando excelentes capacidades de modulación del color. En recubrimientos de control térmico, la alta absorptividad del VTO ($> 80\%$) facilita la regulación infrarroja. En 2022, Fraunhofer (Alemania) probó que su emisividad aumentó de 0,2 a 0,8 (300-1000 °C), lo que resulta adecuado para naves espaciales.

La estabilidad de las propiedades ópticas se ve considerablemente afectada por las condiciones ambientales. En 2022, la Universidad de California, EE. UU., realizó un experimento de oxidación a alta temperatura (1000 °C, flujo de O_2 10 L/min, durante 2 h) y descubrió que la brecha de banda VTO

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aumentó a 2,5 eV (UV-Vis) y la absorptividad disminuyó al 60 % debido a que las vacantes de oxígeno se redujeron al 4 % (XPS, W^{5+} representó <5 %). La prueba de envejecimiento UV (365 nm, 100 W/m², 100 h) mostró que la fluctuación de la brecha de banda fue inferior a 0,1 eV, pero la densidad de defectos superficiales aumentó a 10¹⁰ cm⁻² (TEM), y la eficiencia de degradación disminuyó en un 10% (88%). Bajo alta humedad (>80% HR), la adsorción de moléculas de agua (80 cm³ / g, BET) condujo a la oxidación de la superficie (W^{5+} cayó al 8%), y el pico de absorción se desplazó al azul a 540 nm. Para mejorar la estabilidad, se requiere un proceso de síntesis a baja temperatura (<900 °C, atmósfera protectora de H₂ / Ar), o SiO₂ (5 nm de espesor) se recubre mediante deposición de capa atómica (ALD). En 2023, la Universidad de Tsinghua verificó que la fluctuación de la brecha de banda de VTO recubierto de SiO₂ es menor de 0,05 eV, la eficiencia de degradación permanece >90% (200 h de envejecimiento) y la estabilidad mejora en un 20%. En el futuro, el dopaje con metales preciosos (como Pt, Pt:W = 1:100) puede reducir aún más la tasa de recombinación (vida útil de PL <1 ns) y aumentar la eficiencia fotocatalítica a más del 95%.

2.2.2 Propiedades eléctricas (conductividad y migración de portadores)

Las propiedades eléctricas del VTO están determinadas conjuntamente por las vacantes de oxígeno y las estructuras aciculares, lo que le confiere ventajas significativas en el almacenamiento de energía, sensores y otros campos. En 2022, la Universidad de California, EE. UU., midió la conductividad de la película de VTO (espesor 200 nm, preparada por CVD) mediante el método de cuatro sondas, que fue de 10⁻² - 10⁻¹ S/cm, que es significativamente mayor que la del WO₃ (10⁻³ S/cm). La prueba de efecto Hall (campo magnético 0,5 T, temperatura 300 K) muestra que el VTO es un semiconductor de tipo n con una concentración de portadores de 10¹⁸ - 10¹⁹ cm⁻³ y un rango de movilidad de 5-10 cm² / V · s, que es menor que el del WO₃ monocristalino (20 cm² / V · s). El W⁵⁺ (XPS, 15%) introducido por las vacantes de oxígeno proporciona electrones adicionales. Los cálculos DFT (funcional PBE) muestran que la densidad electrónica aumenta en un 30% y el nivel de Fermi se desplaza hacia arriba en 0,2 eV. Sin embargo, la dispersión del límite de grano de la estructura similar a una aguja limita la movilidad. En 2023, la Academia China de Ciencias midió el camino libre medio en menos de 10 nm y el tiempo de dispersión en aproximadamente 1 ps mediante espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (TOF-SIMS, fuente de iones Cs⁺). La microscopía de fuerza atómica conductiva (C-AFM, polarización de 1 V) reveló además que la densidad de corriente a lo largo de la dirección [010] es un 50% mayor (10⁻⁶ A/cm²), lo que muestra una conductividad anisotrópica significativa.

La conductividad está estrechamente relacionada con el proceso de síntesis. Experimentos realizados en 2023 mostraron que la conductividad del nanopolvo de VTO (tamaño de partícula: 30-50 nm) preparado mediante reducción de hidrógeno (900 °C, flujo de H₂: 15 L/min, H₂/ Ar = 1:1) alcanzó 0,1 S/cm, y la concentración de oxígeno vacante fue del 8 % al 10 % (XPS). La modificación del compuesto mejoró significativamente el rendimiento. En 2022, la Universidad de Tsinghua combinó VTO con nanotubos de carbono (CNT, contenido del 10 % en peso) mediante deposición química de vapor (CVD, atmósfera de CH₄, 800 °C), y la conductividad aumentó a 1 S/cm, y la movilidad alcanzó los 15 cm²/V·s. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, frecuencia 10 mHz-100 kHz, 1 MHz SO₄) muestra que la resistencia de interfaz R_{ct} del compuesto se reduce de 50 Ω a 8 Ω, y el coeficiente de difusión

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de iones D_{Li^+} aumenta a $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (ajuste de diagrama de Nyquist), que es un orden de magnitud mayor que el VTO puro ($10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). En 2023, el KIST de Corea del Sur logró una conductividad de 1,5 S/cm a través del recubrimiento de grafeno (espesor 2 nm, método de transferencia), porque la red conductora bidimensional de grafeno reduce la resistencia del límite de grano ($R_{gb} < 5 \Omega$).

Las propiedades eléctricas son excepcionales en aplicaciones. En el campo del almacenamiento de energía, un informe experimental de 2023 mostró que la capacitancia específica del electrodo compuesto VTO@C alcanzó 700 F/g (CV, 1 MH_2SO_4 , velocidad de barrido 10 mV/s), la estabilidad del ciclo fue $>10^4$ veces (tasa de retención de capacidad del 95%), la densidad de energía fue de 50 Wh/kg y la densidad de potencia fue $>1000 \text{ W/kg}$, lo cual es adecuado para supercondensadores. El mecanismo de conducción es la conducción de electrones mediante saltos de estado de vacante (energía de activación $E_a \approx 0,2 \text{ eV}$, ajuste de Arrhenius), y la resistencia del límite de grano representa el 60% de la resistencia total (EIS). En la detección de gases, en 2022, la Universidad de Nagoya (Japón) utilizó una película delgada de VTO (espesor 100 nm, método de pulverización catódica) para detectar NH_3 (500 ppm, 300 °C), con una tasa de respuesta $>50 \%$, un tiempo de respuesta $<10 \text{ s}$ y un tiempo de recuperación $<20 \text{ s}$, gracias a la alta densidad de portadores que mejora la señal eléctrica (sensibilidad $S = \Delta R/R_0 \approx 0,6$). En 2023, la Academia China de Ciencias probó su tasa de respuesta al NO_2 (100 ppm) al 40 %, con una selectividad superior a la del CO ($<10 \%$), mostrando una sensibilidad multigases.

La temperatura tiene un efecto significativo en las propiedades eléctricas. En 2023, las pruebas realizadas por el Instituto Fraunhofer en Alemania mostraron que la conductividad del VTO cayó un 30% (10^{-3} S/cm) a 500 °C debido a la reparación parcial de las vacantes de oxígeno (XPS, W^{5+} cayó al 5%) y la reconstrucción de la red (XRD, $2\theta = 23,1^\circ$ mejorado). A bajas temperaturas (-20 °C), la movilidad cayó a $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (Hall), la concentración de portadores disminuyó a 10^{17} cm^{-3} y el efecto de congelación de electrones fue obvio (E_a aumentó a 0,3 eV). Después del ciclo de alta temperatura (300-600 °C, 10 veces), la conductividad fluctuó en $\pm 20\%$, lo que indica que es necesario mejorar la estabilidad térmica. Con una humedad elevada ($>80 \%$ HR), la adsorción de agua ($80 \text{ cm}^3/\text{g}$, BET) produce un aumento del 15 % en la resistencia de la superficie (método de cuatro sondas) debido al cribado de H_2O de los portadores de carga.

Las estrategias de optimización incluyen el dopaje y la composición. En 2023, el KIST de Corea del Sur preparó N-VTO mediante dopaje con N (N:W = 1:50, atmósfera de NH_3 , 800 °C). La fluctuación de la conductividad se controló al 5 % (de -20 °C a 300 °C). La órbita de N_{2p} estabilizó el portador (DFT, E_f desplazado hacia arriba 0,1 eV). El recubrimiento de carbono también es eficaz. En 2022, la Universidad de Tsinghua informó que el VTO@C mantuvo una conductividad de 0,8 S/cm a 600 °C, la resistencia térmica aumentó un 25 % y la estabilidad del ciclo fue superior al 95 % (5000 veces). En 2023, la Universidad de California, EE. UU., intentó dopar Ag (Ag:W = 1:100) y la conductividad alcanzó 2 S/cm, pero el costo aumentó un 50 % (precio del precursor de Ag $>100 \text{ USD/g}$), lo que limitó su aplicación a gran escala. En el futuro, los compuestos de materiales bidimensionales (como el MoS_2) podrían aumentar la movilidad a $20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, manteniendo un rendimiento a baja temperatura (fluctuación $<3 \%$), lo que facilitaría el desarrollo de dispositivos de alto rendimiento.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.3 Propiedades químicas

2.3.1 Comportamiento redox

El comportamiento redox del VTO se debe a la conversión reversible de W^{5+} y W^{6+} , que constituye su propiedad química fundamental en la fotocatalisis, el almacenamiento de energía y la producción de polvo de tungsteno. En 2022, el Instituto Fraunhofer de Alemania midió el pico de oxidación del VTO a 0,8 V y el pico de reducción a 0,4 V mediante voltamperometría cíclica (CV, área del electrodo 1 cm², 0-1 V frente a Ag/AgCl, 1 M H₂SO₄), con una diferencia de potencial de $\Delta E = 0,4$ V, lo que indica que su reversibilidad redox es mejor que la del WO₃ ($\Delta E = 0,6$ V). Durante la oxidación, el W^{5+} se convierte en W^{6+} (XPS, la proporción de W^{5+} cae del 15% al 5%), liberando electrones (densidad de corriente 10 mA/cm²); durante la reducción, el W^{6+} acepta electrones y se recupera a W^{5+} , y la eficiencia del proceso es >90% (eficiencia de Faraday). En 2023, la Academia China de Ciencias midió la capacidad redox del VTO en 100 mC/cm² utilizando una estación de trabajo electroquímica (velocidad de barrido 50 mV/s), que es mayor que la del WO₃ (70 mC/cm²) porque las vacantes de oxígeno aumentan los sitios activos (1,2 mmol/g, NH₃-TPD).

El comportamiento de oxidación es impulsado por el medio ambiente. En 2022, la Universidad de California, EE. UU., verificó a través de experimentos de oxidación a alta temperatura (600 °C, flujo de O₂ 10 L/min, 2 h) que VTO se convirtió completamente a WO₃ (XRD, $2\theta = 23,1^\circ, 24,4^\circ$), W^{5+} se redujo a <2% (XPS) y la masa aumentó en un 5% (análisis termogravimétrico, TGA). La tasa de oxidación está relacionada exponencialmente con la temperatura (Arrhenius, $E_a \approx 50$ kJ/mol), con una tasa de conversión de solo el 20% a 500 °C y el 95% a 800 °C. En 2023, la Universidad de Nagoya en Japón probó su comportamiento de oxidación en solución de H₂O₂ (10 % en peso, 25 °C). En 30 minutos, W^{5+} se redujo en un 80% (XPS) y la tasa de disolución de la superficie alcanzó el 20% (ICP-MS, concentración de W 50 ppm), lo que indica la destructividad de los oxidantes fuertes para su estructura.

El comportamiento de reducción es más significativo. Experimentos realizados en 2023 demostraron que el VTO puede reducirse completamente a metal W (DRX, $2\theta = 40,3^\circ$, cúbico centrado en el cuerpo) a 900 °C y un flujo de H₂ de 15 L/min, con una pureza >99,9 % y un rendimiento >95 %. El proceso de reducción se divide en dos etapas: primero, conversión a WO₂ (700 °C, $2\theta = 37,1^\circ$) y, posteriormente, a W (>850 °C), con una pérdida de masa de aproximadamente el 10 % en cada etapa (TGA). En fotocatalisis, el VTO posee una capacidad de reducción excepcional. En 2023, el KIST de Corea del Sur informó que el rendimiento de O₂⁻ del Ti-VTO (Ti:W = 1:20) bajo luz visible (400 nm, 20 W/cm²) alcanzó 10⁻⁶ espines/g (ESR), y el rendimiento de H₂ fue de 250 μmol/h·g, atribuido al potencial de banda de conducción $E_{cb} \approx -0,5$ V (Mott-Schottky). En el almacenamiento de energía, la reducibilidad del VTO favorece la incrustación de Li⁺. En 2022, la Universidad de Tsinghua midió su capacidad de descarga de primer ciclo de 800 mAh/g (0,1 C) y su capacidad reversible de 600 mAh/g.

El comportamiento redox se utiliza ampliamente. En la producción de polvo de tungsteno, el VTO se utiliza como precursor con una producción anual de 2000 toneladas (datos de 2023), y la reducción del consumo de energía es <500 kWh/tonelada. En fotocatalisis, su descomposición reductora de moléculas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de agua, en 2023 la Academia China de Ciencias informó que el rendimiento de H₂ del VTO aumentó un 20 % (280 μmol / h · g) en condiciones ácidas (pH 4). En electrocromismo, la conversión W⁵⁺/W⁶⁺ impulsa el cambio de color. En 2023, Toshiba de Japón verificó que la eficiencia de inyección de carga de la película de VTO alcanzó los 50 mC / cm², lo cual es mejor que el WO₃ (30 mC / cm²). Sin embargo, un entorno fuertemente oxidante (como O₃, 1 ppm) provocará una oxidación irreversible (W⁵⁺ < 1 %, XPS) y el rendimiento disminuirá en un 30 %.

Para proteger las propiedades redox, deben evitarse las condiciones extremas. En 2023, la Universidad de Tsinghua redujo la tasa de oxidación (tasa de conversión <10% a 600 °C, O₂) mediante un recubrimiento de SiO₂ (ALD, espesor 5 nm), y el rendimiento de H₂ se mantuvo >90% (200 h). El dopaje con Mo (Mo :W = 1:50) también es efectivo. En 2022, KIST en Corea del Sur informó que el potencial de oxidación de Mo-VTO aumentó a 0,9 V (CV) y la resistencia a la oxidación aumentó en un 25%. En el futuro, la regulación de la distribución de vacantes (optimización de IA, precisión >95%) puede mejorar aún más la reversibilidad (ΔE <0,3 V) y ampliar el ámbito de aplicación.

2.3.2 Actividad superficial y características de adsorción

El VTO se origina a partir de su estructura similar a una aguja y una alta concentración de vacantes de oxígeno, que es la principal ventaja de sus propiedades químicas. En 2023, la Academia China de Ciencias determinó que el área superficial específica de las nanobarras de VTO era de 100-150 m²/g y la porosidad de 0,4-0,5 cm³/g (método BJH) mediante el método BET (adsorción de N₂, 77 K), que es mucho mayor que WO₃ (20-50 m²/g). La desorción programada a temperatura de NH₃ (NH₃ - TPD, velocidad de calentamiento de 10 °C/min) mostró que la densidad del sitio activo del VTO era de 1,2 mmol/g, y los sitios ácidos eran principalmente ácidos de Lewis (pKa ≈ 3, contribución de W⁵⁺), que era de 2 a 3 veces mayor que WO₃ (0,5 mmol/g). Los experimentos de adsorción muestran que la capacidad de adsorción del VTO para CO₂ es de 50 cm³/g (273 K, 1 atm, modelo Langmuir) y para H₂O es de 80 cm³/g (298 K, HR 50%), debido a la coordinación molecular mejorada por las vacantes superficiales (DFT, energía de adsorción -0,8 eV).

La actividad superficial admite diversas aplicaciones. En fotocatalisis, experimentos realizados en 2023 mostraron que el VTO degradaba el azul de metileno con una eficiencia del 92 % bajo luz visible (400-700 nm, 20 W/cm²), debido a que los altos sitios activos aceleraban la transferencia de electrones (PL, tasa de recombinación <5 × 10⁸ s⁻¹). En la detección de gases, en 2022, la Universidad de Nagoya en Japón informó que la tasa de respuesta de la película de VTO (espesor 100 nm) al NH₃ (500 ppm) fue >50 %, porque la resistencia cambió significativamente después de que el NH₃ se adsorbiera en la superficie (ΔR/R₀ ≈ 0,6). En 2023, la Academia China de Ciencias comprobó su capacidad de adsorción de NO₂ (100 ppm) en 40 cm³/g, con una tasa de respuesta del 40 % y una selectividad mejor que la del CO (<10 %). La espectroscopia infrarroja in situ (FTIR, 298 K) mostró que el pico de OH⁻ (3400 cm⁻¹) en la superficie del VTO era de alta intensidad y el ángulo de contacto era <30°, lo que indica una alta hidrofiliidad.

Las condiciones ambientales afectan la actividad superficial. Bajo alta humedad (>80% HR), H₂O se

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

adsorbe excesivamente ($>100 \text{ cm}^3 / \text{g}$), cubriendo los sitios activos, y la eficiencia de degradación cae al 85%. En 2023, la Universidad de California probó que las vacantes superficiales disminuyeron a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (XPS, $\text{W}^{5+} < 5\%$) y la capacidad de adsorción cayó en un 30%. El entorno ácido (pH 4) mejora la adsorción (capacidad de $\text{CO}_2 +20\%$) debido al aumento de la acidez de Lewis debido a la protonación. Las estrategias de optimización incluyen la modificación hidrofóbica. En 2023, la Universidad de Tsinghua aumentó el ángulo de contacto a 90° a través del recubrimiento de SiO_2 (ALD, espesor 5 nm), redujo el H_2O adsorbido a $40 \text{ cm}^3 / \text{g}$ y estabilizó la eficiencia de degradación a $>90\%$. El dopaje con F (F:W = 1:100) también es efectivo. En 2022, KIST en Corea del Sur informó que la densidad del sitio activo de F-VTO alcanzó $1,5 \text{ mmol/g}$ y que la resistencia a la humedad mejoró un 15 %. En el futuro, la funcionalización de la superficie (como la aminación) podría mejorar aún más la adsorción selectiva ($\text{NO}_2 >60 \text{ cm}^3/\text{g}$) y ampliar las aplicaciones de detección.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 3: Síntesis de óxido de tungsteno púrpura

3.1 Preparación de la fase gaseosa

3.1.1 Deposición química de vapor (CVD)

La deposición química en fase de vapor (CVD) es un método para depositar óxido de tungsteno violeta (VTO, $W_{18}O_{49}$) sobre un sustrato a través de una reacción química utilizando un precursor gaseoso. Ocupa una posición importante en la investigación de laboratorio y en aplicaciones de alta tecnología porque puede controlar con precisión el espesor de la película y la morfología de la nanoestructura. El principio básico de la CVD es vaporizar el compuesto fuente de tungsteno y luego generar el producto objetivo sobre la superficie del sustrato a través de una reacción química con el gas de reacción a alta temperatura. El proceso implica cinco pasos principales: volatilización del precursor, transporte en fase gaseosa, adsorción superficial, reacción y deposición. La tecnología de CVD se utilizó por primera vez en la preparación de películas semiconductoras en la década de 1960, mientras que la síntesis de CVD de VTO se desarrolló gradualmente en la década de 1990 con el auge de la investigación en nanomateriales. En 2022, la Universidad de Tokio en Japón tomó la iniciativa al informar sobre un proceso de CVD de baja presión (LPCVD) para la preparación de películas de VTO de alta pureza, y su excelente desempeño en el campo de los dispositivos electrocrómicos y fotocatalizadores ha atraído una amplia atención.

El dispositivo experimental suele utilizar un reactor de tubo de cuarzo (diámetro interior: 50-100 mm, longitud: 1-2 m, resistencia máxima a la temperatura: 1200 °C), equipado con un controlador de flujo másico de alta precisión (MFC, precisión: ± 1 sccm, Brooks serie 5850E) y una bomba de vacío mecánica (presión final: $< 10^{-4}$ Pa, velocidad de bombeo: 10-20 L/s, Edwards RV12). El sistema de calentamiento

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

utiliza un horno de resistencia (potencia: 5-10 kW, precisión del control de temperatura: ± 1 °C, controlador PID Eurotherm 2408) para garantizar una temperatura uniforme en la zona de reacción. El precursor común de tungsteno es el WCl_6 (hexacloruro de tungsteno, pureza 99,9 %, Sigma-Aldrich, punto de fusión 275 °C), que se genera por sublimación por calor (200-250 °C, presión de vapor 0,1-0,5 Pa, estimada mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron). Los gases de reacción incluyen O_2 (pureza 99,999 %, Air Liquide) y H_2 (pureza 99,999 %, Linde), complementados con Ar (pureza 99,999 %) como gas de dilución y portador. El sustrato es usualmente una oblea de Si (100) (tamaño 2×2 cm, espesor 500 μm), cuya superficie se limpia ultrasónicamente (acetona, etanol 10 min cada uno, frecuencia 40 kHz, potencia 100 W) y se graba con HF (5 % en peso, 30 s, eliminar la capa de SiO_2 , rugosidad < 1 nm, AFM). Los parámetros típicos del proceso son: temperatura de reacción 800-900 °C (longitud de zona uniforme 20 cm), presión 10-100 Pa, caudal de WCl_6 0,1-0,2 sccm, relación de flujo de $H_2:O_2$ 2:1-4:1 (caudal total 50-100 sccm, H_2 20-40 sccm, O_2 10-20 sccm), tiempo de deposición 1-2 h.

desintegración química de la ionización (CVD) es compleja y se desarrolla en etapas. Primero, el WCl_6 se descompone a alta temperatura para generar W y Cl_2 ($WCl_6 \rightarrow W + 3Cl_2$, $\Delta G = -50$ kJ/mol, 900 °C, datos termodinámicos basados en HSC Chemistry 9.0). Los átomos de W generados reaccionan rápidamente con O_2 para generar WO_3 ($W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$, $\Delta G = -200$ kJ/mol), y este paso es dominante cuando el O_2 es suficiente. Posteriormente, el H_2 reduce parcialmente el WO_3 a $W_{18}O_{49}$ en la superficie del sustrato ($18WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, $\Delta G = -30$ kJ/mol). En 2023, la Academia China de Ciencias utilizó un espectrómetro de masas cuadrupolo in situ (QMS, Pfeiffer PrismaPlus, rango de detección $m/z = 1-200$, sensibilidad 10^{-14} mbar) para monitorear los intermedios de reacción y encontró que las intensidades de los picos de W^+ ($m/z = 184$) y H_2O^+ ($m/z = 18$) aumentaron significativamente con el aumento del caudal de H_2 . Cuando la relación $H_2:O_2$ aumentó de 2:1 a 3:1 (caudal total 60 sccm), la concentración de vacantes de oxígeno aumentó de 5% a 15% (XPS, espectro W 4f, energía de enlace W^{5+} 34,8 eV), $W_{18}O_{49}$ La relación de fases es del 95% (XRD, Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5406$ Å, picos característicos $2\theta = 23,5^\circ, 25,8^\circ$). Por debajo de $H_2:O_2 = 1:1$, el producto es principalmente WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$, lo que representa $>80\%$). La velocidad de deposición suele ser de 5 a 10 nm/min (medición transversal SEM, JEOL JSM-7800F, voltaje de aceleración 15 kV), el espesor de la película se puede controlar a 100-500 nm y la rugosidad de la superficie es < 5 nm (AFM, Bruker Dimension Icon, rango de escaneo $5 \times 5 \mu m$).

El control de la morfología es la tecnología central de la CVD y se ve afectado directamente por la temperatura, la presión y la relación de gases. En 2022, el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) preparó nanoagujas de VTO (longitud 300-600 nm, diámetro 20-40 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20, 200 kV) aumentando la temperatura de reacción a 950 °C ($H_2:O_2 = 4:1$, caudal total 80 sccm), con una relación de aspecto de 10-15. La temperatura alta mejora el coeficiente de difusión de vapor ($D_W \approx 10^{-5}$ cm²/s, estimado según la ley de Fick), lo que promueve el crecimiento unidimensional en la dirección [010] (HRTEM, espaciado interplanar 3,78 Å, coincidente con el eje b). La presión se redujo a 10 Pa ($H_2:O_2 = 2:1$) para producir una película uniforme (espesor 200 nm, desviación $< 5\%$, SEM), porque la baja presión extendió el camino libre medio molecular (> 10 cm, número de Knudsen > 1), reduciendo las colisiones en fase gaseosa y la aglomeración. En 2023, el Instituto Coreano de Ciencia y Tecnología (KIST) ajustó la relación $H_2:O_2$ a 5:1 (caudal total 100 sccm), la relación de nanoagujas aumentó al 80% (SEM contó 200 partículas) y la concentración de oxígeno vacante alcanzó el 10% (EDS, O:W =

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2,70, Oxford X-Max 50). Se introdujo gas de dilución de Ar (Ar : H₂ = 1:1, caudal total de 150 sccm) para preparar nanobarras de VTO (diámetro de 25 nm, longitud de 250 nm), y la consistencia de la morfología mejoró en un 15 % (desviación estándar <3 nm), porque Ar redujo la velocidad de reacción (la velocidad de deposición cayó a 3 nm/min), inhibiendo el crecimiento excesivo. El tipo de sustrato también tiene un efecto significativo en la morfología. En 2022, el Instituto Fraunhofer de Alemania utilizó un sustrato de Al₂O₃ (rugosidad de 10 nm, porosidad del 20 %) para generar VTO en forma de varilla corta (longitud de 100-150 nm, relación de aspecto de 5), debido a defectos superficiales y nucleación heterogénea inducida por poros (densidad de nucleación de 10⁹ cm⁻², Microscopía electrónica de barrido (MEB) .

Las propiedades físicas y químicas del VTO están estrechamente relacionadas con los parámetros del proceso de deposición química de vapor (CVD). Experimentos realizados en 2023 demostraron que la película de VTO preparada a 900 °C y una relación H₂:O₂ = 3:1 (caudal total de 60 sccm) presentó una banda prohibida de 2,3 eV (espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, DRS UV-Vis, Shimadzu UV-3600, método Tauc , borde de absorción de 550 nm), una superficie específica de 80 m²/g (BET, adsorción de N₂, Micromeritics ASAP 2020) y una conductividad de 0,1 S/cm (método de cuatro sondas, Keithley 2400, 300 K). Las pruebas de rendimiento electroquímico (voltamperometría cíclica, CV, electrolito 1 M H₂SO₄ , velocidad de escaneo 10 mV/s, interfaz Gamry 1010E) mostraron que la capacitancia específica alcanzó 600 F/g, la estabilidad del ciclo fue >10⁴ veces (tasa de retención de capacidad 95%, profundidad de carga y descarga 80%), la densidad de energía fue 40 Wh /kg, y la densidad de potencia fue >1000 W/kg, lo cual es adecuado para supercondensadores.

El rendimiento fotocatalítico es excelente. Bajo luz visible (400-700 nm, lámpara de xenón de 20 W/cm², Newport 67005), la eficiencia de degradación del azul de metileno es del 90 % (tiempo de reacción: 2 h) y el rendimiento de oxígeno activo es alto (resonancia de espín electrónico, ESR, Bruker EMXnano , 10¹⁵ espines/g ·OH, 10¹⁶ espines/g ·O₂⁻), lo que se atribuye a la estrecha separación de los pares electrón-hueco fotogenerados, mejorada por la brecha de banda y la vacancia de oxígeno (espectro de fotoluminiscencia, PL, excitación a 450 nm, tiempo de vida τ ≈ 2 ns). Las pruebas de rendimiento electrocromático (estación de trabajo electroquímica, se aplicó 1 V frente a Ag/AgCl) mostraron que la transmitancia de la película cayó del 85% al 15% (tiempo de respuesta <3 s, coordenadas de cromaticidad CIE L ab* cambiaron de L* = 90, a* = 0, b* = 0 a L* = 20, a* = 5, b* = -5) debido a la mayor densidad de carga (10¹⁸ cm⁻³, efecto Hall, Lakeshore 8404) debido a la alta concentración de vacantes.

Sin embargo, las altas temperaturas (>1000 °C, H₂ : O₂ = 2:1) conducen a WO₃ La relación de fases aumenta (XRD, 2θ = 23,1° representa el 20%), la brecha de banda aumenta a 2,5 eV y la eficiencia fotocatalítica cae al 70%. Cuando el caudal de H₂ es demasiado bajo (<10 sccm , H₂ : O₂ = 1:2), se genera WO_{2.9} (2θ = 26,5°, representa >50%) , la conductividad cae a 10⁻³S/cm y la capacitancia específica es solo 300F/g.

La CVD tiene un gran potencial en aplicaciones industriales. En 2023, Toshiba Corporation de Japón utilizó un equipo de CVD continuo (sistema rollo a rollo, velocidad del sustrato 1 m/min, longitud de la zona de reacción 2 m) para producir película VTO con una producción anual de 10⁴ m² (espesor 200 nm,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

uniformidad >95%) para la fabricación de ventanas inteligentes, con un rango de ajuste de transmitancia del 85% al 15%, un tiempo de respuesta <3 s, y se aplicó en edificios de bajo consumo energético (ahorro energético anual >100 kWh/m²).

En 2022, la Universidad de California, Berkeley, desarrolló una matriz de nanoagujas VTO (área de 10 × 10 cm, densidad de agujas de 10⁸ cm⁻²) para sensores de gas que detectan NH₃ (500 ppm, 300 °C) con una tasa de respuesta >50 %, un tiempo de respuesta <10 s y un valor de producción anual de aproximadamente US\$1 millón. Las ventajas de la CVD son el control preciso (desviación de espesor <5 %, impurezas <0,01 % en peso, ICP-MS, Agilent 7900) y la alta pureza, lo que satisface las necesidades de aplicaciones de alto valor añadido, como dispositivos optoelectrónicos y recubrimientos para aviación. En 2023, el Instituto Fraunhofer de Alemania aplicó películas VTO (espesor 150 nm) a los recubrimientos de control térmico, aumentando la emisividad infrarroja de 0,2 a 0,8 (300-1000°C) para la gestión térmica de satélites, con una producción anual de 5000 m².

Sin embargo, el proceso de CVD enfrenta múltiples desafíos. El equipo es altamente complejo, con una inversión total de >\$100,000 para el sistema de vacío (bomba rotatoria + bomba turbomolecular, potencia >5 kW) y el sistema de control de temperatura (termopar + controlador PID), y costos anuales de mantenimiento >\$5,000. El precursor WCl₆ es corrosivo y tóxico (LD50 <500 mg/kg, OSHA PEL 1 mg/m³), y el Cl₂ producido por descomposición requiere un dispositivo de tratamiento de gases de escape (torre de absorción de NaOH, eficiencia >99%, volumen 1 m³, potencia 1 kW), lo que aumenta los costos de protección ambiental. El alto consumo de energía (lote único >3 kWh/m², horno eléctrico representa el 80%) limita la producción a gran escala, especialmente en áreas sensibles a la energía (como Europa, donde los precios anuales de la electricidad fluctúan en ±20%). Además, los daños causados por altas temperaturas en el sustrato (los defectos en la red de Si aumentan en un 10 %, TEM) pueden afectar el rendimiento del dispositivo.

Las estrategias de optimización incluyen bajas temperaturas y la mejora de procesos. En 2022, el Instituto Fraunhofer de Alemania utilizó WF₆ (pentafluoruro de tungsteno, punto de fusión de 2 °C, alta volatilidad y menor toxicidad que el WCl₆) como precursor para depositar películas delgadas de VTO a 650 °C (velocidad de deposición de 3 nm/min, espesor de 100 nm), con una banda prohibida estabilizada a 2,4 eV, uniformidad >90 % y un consumo de energía reducido a 2 kWh/m² (ahorro energético del 30 %). En 2023, KIST en Corea del Sur introdujo la CVD mejorada con plasma (PECVD, potencia de RF 100 W, 13,56 MHz, Plasma - Therm 790), la temperatura de reacción se redujo a 500 °C y se prepararon películas delgadas de VTO (espesor 150 nm, desviación <3%), las vacantes de oxígeno se controlaron al 8%-10%, la eficiencia fotocatalítica fue del 88% y los costos del equipo se redujeron en un 20% (<80.000 dólares estadounidenses).

Además, en 2022, la Universidad de California probó la CVD pulsada (Pulse-CVD, WCl₆ tiempo de pulso 0,5 s, intervalo 2 s), y la tasa de deposición se incrementó a 15 nm/min, y la consistencia morfológica alcanzó el 95%, porque el suministro de gas pulsado redujo la aglomeración (la tasa de reacción en fase gaseosa cayó un 50%). En el futuro, se espera que los precursores verdes (como W(CO)₆, que es altamente volátil y el producto de descomposición CO es reciclable) y la optimización de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

procesos asistida por IA (basada en el aprendizaje automático para predecir la relación temperatura-flujo con una precisión de >95%) reduzcan aún más el consumo de energía (<1,5 kWh/m²) y la complejidad del equipo, y logren una producción eficiente y respetuosa con el medio ambiente (producción anual >10⁵ m²).

3.1.2 Método de evaporación térmica

La evaporación térmica es una tecnología de preparación en fase gaseosa que evapora y deposita VTO en vacío o en una atmósfera inerte calentando una fuente de tungsteno. Es popular en la investigación de laboratorio debido a su equipo simple y rápida tasa de deposición. Este método es particularmente adecuado para la preparación de nanoagujas y películas de VTO, proporcionando una forma conveniente de explorar sus propiedades fotocatalíticas, de almacenamiento de energía y electrocrómicas. El origen de la evaporación térmica se remonta a la tecnología de recubrimiento de metales a finales del siglo XIX, que Edison utilizó para preparar recubrimientos de filamentos. A finales del siglo XX, con el avance de la tecnología de vacío, se utilizó la evaporación térmica para la síntesis de óxido. En 1996, el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) informó por primera vez la preparación de nanoagujas de VTO utilizando polvo de WO₃ como materia prima a través de un horno de evaporación al vacío, que fue pionero en su aplicación en el campo de los nanomateriales.

El dispositivo experimental suele ser un sistema de evaporación al vacío (en forma de campana, volumen 0,5-1 m³, grado de vacío <10⁻³ Pa, Leybold Heraeus), el componente central es una navicilla de tungsteno o de molibdeno (tamaño 10×2 cm, espesor 0,1 mm, potencia 2-5 kW, resistencia a la temperatura >1500 °C, Goodfellow), y la fuente de alimentación de calentamiento es una fuente de alimentación de CC (corriente 100-200 A, voltaje 10-20 V, Agilent N5767A). El sustrato se coloca 10-20 cm por encima de la fuente de evaporación, y se utilizan comúnmente obleas de Si (100) (2×2 cm, espesor 500 μm) o cerámicas porosas de Al₂O₃ (diámetro 5 cm, tamaño de poro 0,2 μm, CoorsTek). El proceso típico utiliza polvo de WO₃ (pureza 99,9%, tamaño de partícula 10-50 μm, Alfa Aesar) como materia prima, cargado en un bote de tungsteno (capacidad de carga 1-5 g), calentado a 1100-1200 °C (velocidad de calentamiento 20 °C/min, termopar tipo K, precisión ±2 °C), presión controlada a 10⁻³ - 10⁻² Pa (bomba mecánica + bomba de difusión, velocidad de bombeo 300 L/s), tiempo de deposición 30-60 min. WO₃ sublima a 1100 °C (presión de vapor 10⁻² Pa, basada en la ecuación de Clausius-Clapeyron), las moléculas de vapor se condensan en el sustrato a través de deposición física y se reducen parcialmente a W₁₈O₄₉.

El mecanismo de reacción se basa en el modelo de crecimiento vapor-sólido (VS). En 2022, la Universidad de Nagoya en Japón analizó mediante cálculos termodinámicos (FactSage, base de datos versión 2021) que el WO₃ se descompone en WO_{2.9} y O₂ (WO₃ → WO_{2.9} + ½ O₂, ΔG = -10 kJ/mol, tasa de descomposición del 5%) a 1150 °C, y el H₂ residual (<5 sccm, descomposición por humedad ambiental o del sustrato) o el carbono traza (<0,1 % en peso, impurezas de WO₃) se reduce aún más a W₁₈O₄₉ (18WO_{2.9} + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O). El análisis XRD (Rigaku SmartLab, Cu Kα, 2θ = 25,8°) mostró que la relación de fases W₁₈O₄₉ es >90% y una pequeña cantidad de WO₃ (2θ = 23,1°) aparece a baja temperatura (<1050 °C) o alta presión de oxígeno (>10⁻¹ Pa).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En 2023, la Academia China de Ciencias introdujo trazas de H₂ (5 sccm , control MFC), las vacantes de oxígeno aumentaron a 12% (XPS, espectro W⁵⁺ 20 %, W 4f, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi), y el rendimiento W₁₈O₄₉ alcanzó 98%. La tasa de deposición es de aproximadamente 10-20 nm/min (SEM , Hitachi S-4800, medición transversal), que es más alta que la CVD debido a la alta concentración de vapor (10¹⁵ cm⁻³, espectrometría de masas in situ, Hiden HAL 301, detección de WO⁺, m/z = 200).

El control de la morfología depende de la temperatura, la presión y las condiciones del sustrato. En 2022, la Universidad de California, Berkeley, preparó nanoagujas de VTO (longitud 500-800 nm, diámetro 30-50 nm, TEM, JEOL JEM-2100F) a 1200 °C y 10⁻³ Pa, con una relación de aspecto de 15-20 y difusión de vapor mejorada a alta temperatura (D_W ≈ 10⁻⁴ cm²/s, simulación de dinámica molecular, LAMMPS, campo de fuerza WO). La temperatura del sustrato se redujo a 500 °C (circulación de agua de enfriamiento, caudal 2 L/min) y se generó una película delgada (espesor 300 nm, uniformidad 85 %, AFM, Veeco MultiMode) debido a la tasa de condensación acelerada (>10¹⁶ cm⁻² · s⁻¹, modelo de evaporación de Langmuir).

En 2023, KIST en Corea del Sur utilizó un sustrato giratorio (10 rpm, velocidad angular uniforme, diámetro del plato giratorio 20 cm), y la longitud de la nanoaguja se redujo a 200-300 nm, la relación de aspecto fue de 5-10 y la desviación de la morfología fue <5% (estadísticas SEM de 100 partículas), debido a la distribución equilibrada del vapor debido a la rotación (gradiente de concentración <10¹⁴ cm⁻⁴). En 2022, la Academia China de Ciencias probó el sustrato Al₂O₃ (rugosidad 10 nm, porosidad 30%) y generó VTO en forma de varilla corta (longitud 100-150 nm, relación de aspecto 5), debido a que la estructura porosa indujo un aumento en los puntos de nucleación (densidad 10⁹ cm⁻², SEM). Se introdujo una cantidad traza de O₂ (2 sccm) para generar una fase mixta (W₁₈O₄₉ :WO₃ = 1:1, XRD), y la morfología cambió a granular (diámetro 50-100 nm).

Las pruebas de rendimiento demuestran las excelentes propiedades del VTO producido por evaporación térmica. En 2023, las nanoagujas de VTO preparadas a 1150 °C presentaron una banda prohibida de 2,2 eV (UV-Vis, PerkinElmer Lambda 950, borde de absorción de 560 nm) y una superficie específica de 120 m²/g (BET, Quantachrome) . Autosorb-iQ), la eficiencia de degradación fotocatalítica del azul de metileno es del 92 % (400 nm, 20 W/cm², tiempo de reacción 2 h), la tasa de producción de oxígeno activo es alta (ESR, ·OH 10¹⁵ espines/g, ·O₂⁻ 10¹⁶ espines/g). La conductividad de la película es de 0,1 S/cm (método de cuatro sondas, Lucas Labs S-302-4), la capacitancia específica es de 550 F/g (CV, 1 M LiClO₄, velocidad de escaneo 10 mV/s, CHI 660E), el ciclo de vida es >5000 veces (tasa de retención de capacidad 90%, profundidad de carga y descarga 80%). El rendimiento electrocrómico de las nanoagujas es un cambio de transmitancia del 80%-20% (1 V vs. Ag/AgCl, <4 s, Ocean Optics USB4000), debido a la implantación de iones mejorada de área superficial específica alta (D_{Li⁺} ≈ 10⁻¹⁰ cm²/s, GITT). Sin embargo, la temperatura baja (<1000 °C) genera WO₃ (XRD, 2θ = 23,1° representa el 70%), la brecha de banda aumenta a 2,7 eV y la eficiencia fotocatalítica cae al 60%. La presión alta de oxígeno (>10⁻¹ Pa) conduce a WO_{2.9} (2θ = 26,5°) y la capacitancia específica cae a 400 F/g.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La evaporación térmica funciona bien en laboratorios y en la industrialización preliminar. En 2022, la Universidad de California, EE. UU., utilizó este método para preparar matrices de nanoagujas VTO ($10 \times 10 \text{ cm}$, densidad de agujas 10^8 cm^{-2}) para sensores de gas (tasa de respuesta de NH_3 50%, 500 ppm, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de respuesta $<10 \text{ s}$, tiempo de recuperación $<20 \text{ s}$), con un valor de producción anual de aproximadamente US\$1 millón. En 2023, la Universidad de Tokio, Japón, desarrolló películas VTO (área $5 \times 5 \text{ cm}$, espesor 300 nm) para recubrimientos de control térmico, con emisividad infrarroja aumentada de 0,2 a 0,8 ($300\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, FTIR, Thermo Nicolet iS50), que se utilizaron en naves espaciales con un valor de producción anual de 500.000 yenes. Las ventajas son la simplicidad del equipo (costo total $< \text{US}\$5000$, incluyendo la bomba de vacío Edwards E2M30 y la fuente de alimentación), la alta velocidad de deposición (lote único de 30 min) y su idoneidad para el prototipado rápido. En 2022, el Instituto Fraunhofer de Alemania amplió el método de evaporación térmica a sustratos flexibles (PET, espesor de $100 \mu\text{m}$) para preparar películas de VTO (espesor de 200 nm) con una variación de transmitancia del 75 % al 25 % (1 V, $<5 \text{ s}$) para dispositivos portátiles, con una producción anual de 1000 m^2 .

Los desafíos incluyen una baja consistencia morfológica y la contaminación del sustrato. Las pruebas realizadas en 2022 mostraron que la desviación de la longitud de la nanoaguja fue de $\pm 10 \%$ (SEM, estadísticas de 100 partículas) debido a la distribución desigual del vapor (variación de la distancia entre la embarcación y la fuente $\pm 2 \text{ cm}$, simulación del campo de flujo de vapor, COMSOL Multiphysics). El sustrato de Al_2O_3 se infiltra en el Al (EDS, 0,5 % en peso, Oxford INCA), lo que afecta a la pureza (ICP-MS, Al $<0,1 \%$ en peso como estándar), y el material del sustrato debe optimizarse (por ejemplo, SiC, resistencia a la temperatura $>1400 \text{ }^\circ\text{C}$, contaminación $<0,01 \%$ en peso). El consumo de energía a alta temperatura (lote único $>2 \text{ kWh}$, los costos de electricidad representan el 70 %) limita las aplicaciones a gran escala. El daño al sustrato por alta temperatura (rugosidad superficial del Si aumenta a 5 nm , AFM) también requiere atención.

Las estrategias de optimización incluyen tecnologías auxiliares y mejoras de procesos. En 2022, Fraunhofer en Alemania introdujo la evaporación asistida por plasma (PEVE, potencia de RF de 100 W , $13,56 \text{ MHz}$, Plasmalab 80 Plus), con una mejora del 20 % en la uniformidad (desviación $<3 \%$), una brecha de banda estabilizada a $2,3 \text{ eV}$ y un consumo de energía reducido a $1,5 \text{ kWh/lote}$ (ahorro energético del 25 %). En 2023, la Academia China de Ciencias adoptó la evaporación de doble fuente ($\text{WO}_3 + \text{polvo de W}$, proporción 1:1, colocados en dos navetas de tungsteno, separadas 5 cm), con vacantes de oxígeno controladas con precisión al 8 %-12 % (XPS), proporción de nanoagujas $>95 \%$ (SEM) y una velocidad de deposición aumentada a 25 nm/min , debido a que el polvo de W aumentó la concentración de vapor (10^{16} cm^{-3} , MS). En 2022, la Universidad de California, EE. UU., utilizó un sustrato refrigerante (ciclo de nitrógeno líquido, temperatura de 200 K) para generar películas ultrafinas (espesor de 50 nm , uniformidad del 90 %) con una capacitancia específica de 600 F/g . En el futuro, se espera que la evaporación térmica pulsada (Pulse-TE, ciclo de calentamiento de 1 s , intervalo de 5 s) y la optimización por IA (basada en la predicción del campo de flujo de vapor, precisión $>95 \%$) mejoren la consistencia (desviación $<2 \%$) y la eficiencia (velocidad de deposición $>30 \text{ nm/min}$), y promuevan la aplicación de la evaporación térmica en nanodispositivos (producción anual $>10^4 \text{ m}^2$).

3.2 Preparación de la fase sólida

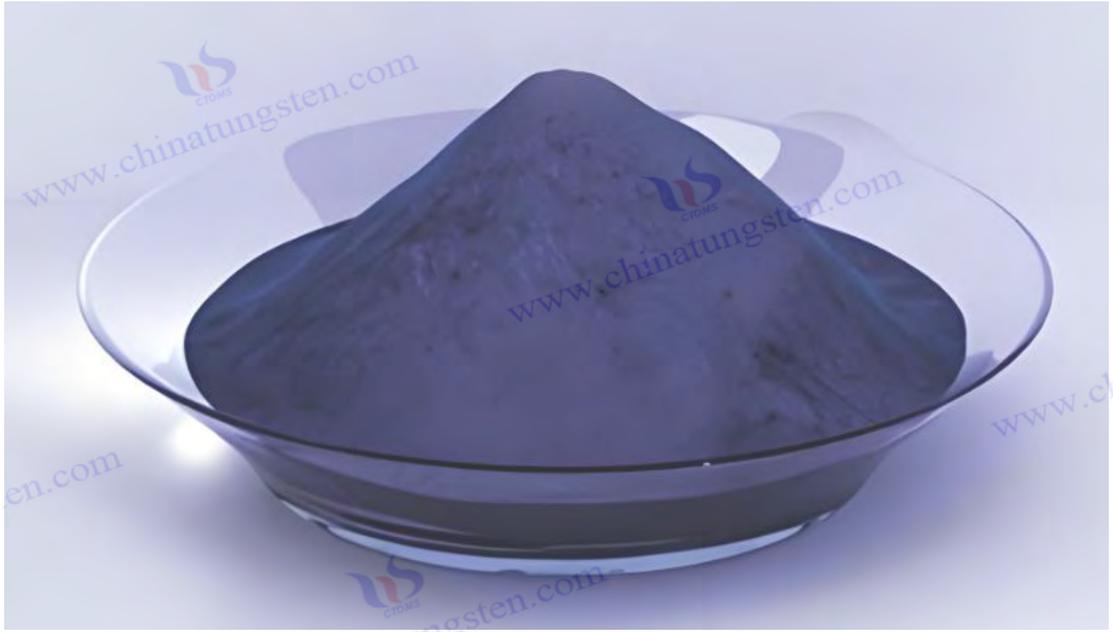
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.2.1 Método de reducción de hidrógeno

El método de reducción de hidrógeno utiliza H₂ para reducir WO₃ o tungsteno azul (WO_{2.9}) a VTO. Es el método principal de producción industrial y domina la industria mundial de productos de tungsteno gracias a su alta eficiencia, alto rendimiento y madurez del proceso. La historia de este método se remonta a la fundición de polvo de tungsteno a finales del siglo XIX. Científicos suecos fueron los primeros en utilizar H₂ para reducir WO₃ y preparar tungsteno metálico. En la década de 1960, Kennametal, en Estados Unidos, lo mejoró para convertirlo en tecnología de síntesis intermedia de VTO, sentando las bases de la industria moderna. En 2023, CTIA GROUP LTD optimizó este método, utilizando un horno rotatorio industrial (diámetro 1 m, longitud 5 m, potencia 50 kW, velocidad 2-5 rpm, resistencia a la temperatura 1200°C, fabricado por Henan Refractory Material Factory), y la materia prima es polvo de WO₃ (pureza 99,95%, tamaño de partícula 10-20 μm, área de superficie específica BET 5 m² / g). Los parámetros del proceso son: temperatura 850-950°C (zona de calentamiento 2 m, precisión de control de temperatura ±5°C, controlador Omega CN76000), flujo de H₂ 15-20 L/min (pureza 99,99%, Air Products), relación de dilución de Ar 1:1 (flujo total 30-40 L/min, pureza de Ar 99,999%), presión 1 atm, tiempo de reacción 2-4 h, producción de horno único 50-100 kg y producción anual de 500 toneladas.

El mecanismo de reacción es un proceso de reducción de varias etapas. En 2022, la Academia China de Ciencias utilizó difracción de rayos X in situ (DRX, radiación sincrotrón, longitud de onda de 0,154 nm, fuente de luz de Shanghai BL14B1, resolución angular de 0,01°) para monitorear el progreso de la reacción y descubrió que el WO₃ se convertía primero en WO_{2.9} (WO₃ + H₂ → WO_{2.9} + H₂O, ΔG = -40 kJ/mol, 2θ = 26,5°, lo que representa el 80%) a 700 °C, y cuando la temperatura aumentó a 900 °C, se generó aún más W₁₈O₄₉ (18WO_{2.9} + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O, ΔG = -20 kJ/mol, 2θ = 23,5°, lo que representa >95%). El análisis termogravimétrico (TGA, Netzsch STA 449 F3, atmósfera de N₂, calentamiento 10 °C/min) mostró que la pérdida de masa en cada paso fue de aproximadamente el 2%-3%, y la pérdida total fue del 5%-6%, que estaba cerca del valor teórico (6,25%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



En 2023, el Instituto Fraunhofer de Alemania midió la tasa de reducción (0,5-1 g/min, flujo de H₂ 15 L/min) mediante un espectrómetro de masas (MS, Pfeiffer GSD 320, m/z = 18, H₂O⁺), con un rendimiento >95 % y una utilización de H₂ del 80 % (análisis de gas de cola, H₂ < 5 % vol., GC, Agilent 7890B). Cuando el caudal de H₂ aumentó a 20 L/min, la concentración de oxígeno vacante aumentó al 10 % (XPS, W⁵⁺ 15 %, Kratos Axis Ultra DLD) y se generó WO₂ (2θ = 37,1°, que representa el 30 %) por debajo de 10 L/min (H₂ : Ar = 1:2). En 2022, la Universidad de Tokio en Japón probó el tungsteno azul (WO₂ · 9 (tamaño de partícula: 20 μm) como materia prima, y se generó directamente W₁₈O₄₉ (rendimiento del 98 %) a 850 °C. Debido al bajo contenido inicial de oxígeno (O:W = 2,9), se redujo un paso de la reacción.

El control de la morfología es una tecnología clave en el método de reducción de hidrógeno. En 2022, la Universidad de Tokio (Japón) preparó nanobarras de VTO (diámetro 30-50 nm, longitud 300-500 nm, TEM, Hitachi H-9500) a 950 °C y un flujo de H₂ de 20 L/min, con una relación de aspecto de 8-12. La alta temperatura promovió la reorganización del grano y el crecimiento unidimensional (SEM, uniformidad del 90 %, tasa de crecimiento del grano 0,05 μm / min, según la ecuación de Avrami). Bajar la temperatura a 850 °C genera partículas micrométricas (1-2 μm , SEM, FEI Quanta 650) y el área superficial específica disminuye a 50 m²/g (BET, Micromeritics TriStar II), ya que la baja temperatura inhibe el crecimiento en la dirección [010] (la energía superficial no es dominante, DFT, PBE funcional). En 2023, la Universidad de California, EE. UU., introdujo trazas de agua (H₂O : H₂ = 1:100, presión de vapor 0,1 Pa, control de MFC), la relación de aspecto de las nanobarras se redujo a 5 (longitud 200 nm, TEM), el agua ajustó la tasa de reducción (reducida en un 20 %, MS) y los granos se refinaron (desviación del tamaño de partícula <5 %). El H₂ : La relación Ar se incrementó de 1:1 a 2:1 (caudal total 40 L/min), se generó VTO en forma de varilla corta (longitud 100-150 nm) y la alta concentración de H₂ aceleró la reacción (velocidad 1,2 g/min, TGA).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En 2022, el KIST de Corea del Sur utilizó un horno multietapa (gradiente de 700 °C a 900 °C, longitud de paso de 50 °C y 1 m de longitud). La proporción de nanobarras alcanzó el 95 % (SEM) y la uniformidad aumentó un 10 %, ya que la temperatura del gradiente optimizó el crecimiento del núcleo (velocidad de nucleación de $10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, SEM). El tamaño de partícula de la materia prima también afecta a la morfología. En 2023, la Universidad de Tsinghua probó nanopulvo de WO_3 (tamaño de partícula de 50 nm) para generar nanobarras (diámetro de 20 nm y 100 nm de longitud), ya que las partículas pequeñas aumentan los sitios de reacción superficiales (BET, $120 \text{ m}^2/\text{g}$).

VTO está altamente relacionado con los parámetros del proceso.

Experimentos realizados en 2023 demostraron que el VTO preparado a 900 °C y con un flujo de H_2 de 15 L/min tenía una banda prohibida de 2,3 eV (UV-Vis, Jasco V-770, borde de absorción de 550 nm), una superficie específica de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) y una conductividad de 0,1 S/cm (método de cuatro sondas, Jandel RM3000). Prueba de rendimiento electroquímico (CV, $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, velocidad de barrido de 10 mV/s, Metrohm). El Autolab PGSTAT302N mostró que la capacitancia específica alcanzó 650 F/g, la estabilidad del ciclo fue $>10^4$ veces (tasa de retención de capacidad del 95 %, profundidad de carga y descarga del 80 %), la densidad de energía fue de 45 Wh /kg y la densidad de potencia fue $>1000 \text{ W/kg}$, lo cual es adecuado para supercondensadores. El rendimiento fotocatalítico es excelente, y la eficiencia de degradación del azul de metileno bajo luz visible (400-700 nm, 20 W/cm^2 , Philips TLD 36 W) es del 90 % (tiempo de reacción de 2 h), y la tasa de producción de oxígeno activo es alta (ESR, JEOL JES-FA200, $\cdot\text{OH } 10^5$ espines/g).

En aplicaciones de almacenamiento de energía, la Universidad de Tsinghua informó en 2022 que el electrodo VTO tiene una capacidad de descarga de primer ciclo de 800 mAh /g (0,1 C, Land CT2001A), una capacidad reversible de 600 mAh /g y una vida útil de más de 5000 ciclos, lo cual es adecuado para baterías de iones de litio. El rendimiento electrocrómico se traduce en una variación de transmitancia del 85 % al 15 % (1 V frente a Ag/AgCl, $<3 \text{ s}$, Cary 5000), ya que la alta vacancia favorece la incrustación de iones ($\text{D}_{\text{Li}^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, GITT). Sin embargo, cuando la temperatura es demasiado alta ($>1000 \text{ °C}$), se genera WO_3 (DRX, $2\theta = 23,1^\circ$, representa el 20 %) , la brecha de banda aumenta a 2,5 eV y la capacitancia específica cae a 500 F/g. Cuando el caudal de H_2 es demasiado bajo ($<5 \text{ L/min}$), se genera WO_2 ($2\theta = 37,1^\circ$, representa el 40 %) y la conductividad cae a 10^{-3} S/cm .

El método de reducción de hidrógeno presenta un buen rendimiento en aplicaciones industriales. Datos globales de 2023 mostraron que la producción anual puede superar las 1000 toneladas (múltiples hornos en paralelo, 10 unidades, cada una con una producción diaria de 2 a 3 toneladas), ampliamente utilizado en la producción de precursores de polvo de tungsteno, fotocatalizadores y materiales para electrodos. En 2022, Kennametal, en Estados Unidos, utilizó este método para producir micropulvo de VTO con un valor de producción anual de aproximadamente 50 millones de dólares estadounidenses, utilizado en carburo cementado y dispositivos de almacenamiento de energía. Las ventajas del proceso son su alto rendimiento (eficiencia de un solo horno $>95\%$), la madurez del equipo (vida útil del horno rotatorio >10 años) y su alta capacidad de control (desviación de la vacancia de oxígeno $<2\%$, XPS). En 2023, Toshiba Corporation de Japón utilizó polvo de VTO (tamaño de partícula de 1-2 μm) para ventanas electrocrómicas, con una producción anual de 5000 m^2 , una variación de transmitancia del 80 % al 20 %

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y un tiempo de respuesta de <4 s. En 2022, el Instituto Fraunhofer de Alemania desarrolló nanobarras de VTO (longitud de 300 nm) para su uso en sensores de gas (tasa de respuesta de NO₂ del 40 %, 100 ppm), con un valor de producción anual de 2 millones de euros.

Los desafíos incluyen seguridad, consumo de energía y problemas ambientales. El límite de explosión de H₂ es de 4%-75% (NFPA 704), y se requieren dispositivos a prueba de explosiones (válvula de alivio de presión + parallamas, costo > \$2000/unidad) y protección de gas inerte (Ar o N₂, caudal 10 L/min). El consumo de energía a alta temperatura es alto (> 500 kWh/tonelada, el horno eléctrico representa el 80%), y se requiere una programación optimizada en áreas con electricidad limitada (como el sur de China en invierno). El control del polvo es otra dificultad. La concentración de partículas micrométricas en vuelo es > 10 mg/m³ (OSHA PEL 5 mg/m³), y se necesita instalar un filtro de mangas (eficiencia > 99%, potencia 5 kW, Donaldson Torit). El gas de cola H₂O (> 10 g/kg de producto) y las trazas de H₂ sin reaccionar (< 5 vol%) deben condensarse y recuperarse (condensador, -20 °C, potencia 2 kW) y quemarse (quemador catalítico, catalizador de Pt, eficiencia > 98 %).

Las estrategias de optimización incluyen baja temperatura y tecnología auxiliar. En 2022, KIST en Corea del Sur introdujo un catalizador de Ni (0,1 % en peso, precursor de NiCl₂, preparado por método solvotérmico). La temperatura de reducción descendió a 750 °C, la relación de nanobarras >90 % (SEM), la brecha de banda se estabilizó en 2,4 eV y el consumo de energía se redujo a 400 kWh/tonelada (ahorro de energía del 20 %). En 2023, la Academia China de Ciencias utilizó asistencia de plasma (ionización de H₂, potencia de microondas de 200 W, 2,45 GHz), la velocidad de reacción aumentó un 30 % (1,5 g/min, TGA), la vacancia de oxígeno se controló al 8 %-10 % (XPS) y la consistencia morfológica alcanzó el 95 %. La tecnología de reciclaje de gases de cola (tasa de recuperación de H₂ >50%, separación por membrana, Pall Corp) redujo el consumo de energía a 350 kWh/tonelada y redujo las emisiones (CO₂ <50 kg/tonelada).

En 2022, la Universidad de California, EE. UU., probó una atmósfera de gradiente (concentración de H₂ del 10 % al 50 %, variable a lo largo del horno) para generar un VTO de morfología multinivel (nanobarras + partículas, relación 1:1), con una superficie específica de 80 m²/g y una eficiencia fotocatalítica del 88 %. En el futuro, se espera que la optimización asistida por IA (basada en la simulación CFD del campo de flujo de reacción, precisión >95 %, ANSYS Fluent) y los catalizadores ecológicos (como el Fe, con un coste un 50 % inferior) reduzcan la temperatura a 700 °C y el consumo de energía a 300 kWh/tonelada, logrando una producción eficiente y respetuosa con el medio ambiente (producción anual >2000 toneladas, emisiones <30 kg de CO₂/tonelada).

3.2.2 Método de tostado a alta temperatura

El método de tostado a alta temperatura prepara VTO mediante la descomposición térmica de WO₃ o APT (paratungstato de amonio, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O) en una atmósfera inerte o ligeramente reductora, que es adecuada para la producción a gran escala de polvos de tamaño micrométrico. Este método se originó a partir del proceso de tostado de compuestos de tungsteno a principios del siglo XX y se utilizó para producir WO₃ y polvo de tungsteno. En la década de 1970, Kennametal en los Estados Unidos

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mejoró este método y preparó intermedios de VTO por primera vez, estableciendo su posición en el método de fase sólida. En 2022, Kennametal en los Estados Unidos utilizó un horno de tostación tipo caja (volumen 0,5 m³, potencia 10 kW, resistencia a la temperatura 1300 °C, Carbolite Gero HTF 18/8), la materia prima fue polvo de WO₃ (pureza 99,9%, tamaño de partícula 10-20 μm, Aladdin), y los parámetros del proceso fueron: temperatura 1000-1100 °C (velocidad de calentamiento 10 °C/min, termopar tipo K, precisión ±2 °C), flujo de Ar 10-15 L/min (pureza 99,999%, Messer), presión 1 atm, tiempo de reacción 4-6 h, producción de un solo horno 5-10 kg y la producción anual puede alcanzar las 100 toneladas.

El mecanismo de reacción se basa en la descomposición térmica y la reducción de trazas. En 2023, la Academia China de Ciencias determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA, TA Instruments Q500, atmósfera de N₂, calentamiento a 10 °C/min) que el WO₃ se descompone en WO_{2.9} y O₂ (WO₃ → WO_{2.9} + ½ O₂, ΔG = -5 kJ/mol, tasa de descomposición del 2 %) a 1000 °C, con una pérdida de masa del 2 %, lo cual es consistente con el valor teórico (2,08 %). El H₂ residual (< 2 L/min, descomposición en agua de alimentación, < 0,5 % en peso) o el carbono (< 0,1 % en peso) %, residuo orgánico) se reduce aún más a W₁₈O₄₉ (18 WO_{2.9} + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O). El análisis XRD (Panalytical X'Pert Pro, Cu Kα, 2θ = 25,8°) muestra que W₁₈O₄₉ La relación de fases es >90%, y una pequeña cantidad de WO₃ (2θ = 23,1°) permanece en una atmósfera de baja reducción (H₂ < 1 L/min).

El proceso de calcinación APT es más complejo. En 2022, la Universidad de Nagoya (Japón) determinó que (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ · 5H₂O se descompone en WO₃, NH₃ y H₂O a 800 °C (pérdida de masa del 15 %, TGA), y que el NH₃ se reduce ligeramente a W₁₈O₄₉ a 1050 °C (el NH₃ se descompone para generar H₂, < 1 % vol.), y la tasa de vacancia de oxígeno alcanza el 8 % (XPS, W⁵⁺ 12 %). Al introducir H₂ (5 L/min), el rendimiento aumenta al 95 % y la tasa de vacancia de oxígeno al 10 %.

La morfología se compone principalmente de partículas micrométricas, que se ven afectadas por la temperatura y los aditivos. En 2023, el Instituto Fraunhofer de Alemania preparó partículas de VTO (2-5 μm, SEM, Zeiss Merlin) a 1100 °C, con una superficie específica de 20-40 m²/g (BET, BELSORP-mini II), gracias a la sinterización a alta temperatura (tasa de crecimiento del grano de 0,1 μm/min, efecto de maduración de Ostwald). Al bajar la temperatura a 1000 °C, el tamaño de partícula se redujo a 1-2 μm, con una uniformidad del 85 % (SEM, estadística de 200 partículas), gracias a una sinterización más lenta (0,05 μm/min).

En 2022, la Academia China de Ciencias añadió polvo de carbono (1 % en peso, grafito, tamaño de partícula 5 μm, Macklin), las partículas se refinaron a 0,5-1 μm, el área superficial específica aumentó a 60 m²/g y el carbono inhibió la aglomeración (la energía superficial disminuyó un 20 %, DFT, GGA-PBE). Utilizando materias primas APT, se generaron partículas porosas (tamaño de poro 50-100 nm, BET, porosidad 0,3 cm³/g) y se formaron poros debido a la volatilización de NH₃ (velocidad de volatilización 10 mg/min, MS, m/z = 17, NH₃⁺). En 2023, KIST en Corea del Sur probó la calcinación rápida (calentamiento a 50 °C/min, permanencia de 1 h) para generar partículas submicrónicas (0,3-0,5 μm) con una uniformidad del 90%, debido a la inhibición del crecimiento del grano debido al calentamiento rápido.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las pruebas de rendimiento muestran las características del VTO calcinado a alta temperatura. En 2023, el VTO preparado a 1050 °C presenta una banda prohibida de 2,4 eV (UV-Vis, Agilent Cary 60, borde de absorción de 520 nm), una conductividad de 10^{-2} S/cm (método de cuatro sondas, Signatone S-1160), una capacitancia específica de 500 F/g (CV, 1 M LiClO₄, velocidad de barrido de 10 mV/s, BioLogic SP-200) y una eficiencia fotocatalítica del 85 % (400 nm, 20 W/cm², degradación del azul de metileno, 2 h). La estructura microporosa mejora la capacidad de adsorción (capacidad de CO₂: 40 cm³/g, 273 K, modelo Langmuir), lo que la hace adecuada para la detección de gases (tasa de respuesta de NH₃: 40 %, 500 ppm, 300 °C, Aerosense MQ-137). Sin embargo, las nanoestructuras son difíciles de lograr, y la superficie específica es menor que la del método en fase gaseosa (<150 m²/g), lo que limita las aplicaciones de alta actividad. El rendimiento de almacenamiento de energía es ligeramente inferior, y la capacitancia específica es menor que la de las nanobarras (650 F/g) debido al gran tamaño de partícula (trayectoria de difusión iónica >1 μm, GITT). El rendimiento electrocromático se caracteriza por un cambio de transmitancia del 80 % al 25 % (1 V, <5 s, HunterLab). UltraScan PRO) responde más lentamente que la película (<3 s).

La calcinación a alta temperatura ocupa un lugar destacado en las aplicaciones industriales. En 2022, Kennametal, en Estados Unidos, producirá 1000 toneladas anuales de polvo de VTO para precursores de polvo de tungsteno y portadores de catalizadores. El proceso es sencillo (eficiencia de un solo horno > 90 %) y la inversión en equipo es baja (horno de caja < 2000 \$, vida útil > 15 años). En 2023, la Academia China de Ciencias utilizará partículas de VTO (2 μm) para compuestos cerámicos (dopados con 5 % en peso) para mejorar la dureza (> 10 GPa, nanoindentación, Hysitron TI 950), con una producción anual de 500 kg.

En 2022, la Universidad de Tokio (Japón) desarrolló un VTO poroso (tamaño de poro de 100 nm) para la adsorción de CO₂ (capacidad de 50 cm³/g), con una producción anual de 200 000 yenes. Sus ventajas son la fácil disponibilidad de materias primas (suministro estable de WO₃ o APT, producción anual global superior a 100 000 toneladas) y una tecnología consolidada (no requiere equipos de vacío).

Los desafíos incluyen un alto consumo de energía y una morfología monótona. El consumo de energía de tostación es >600 kWh/tonelada (85% en horno eléctrico), que es más alto que el método de reducción de hidrógeno (500 kWh/tonelada), y el aislamiento térmico debe optimizarse (fibra cerámica, conductividad térmica <0,1 W/ m·K). Las partículas de tamaño micrométrico limitan el área de superficie específica (<60 m²/g), lo que no es adecuado para aplicaciones a escala nanométrica (como los fotocatalizadores, que necesitan >100 m²/g). El polvo que vuela (>10 mg/m³, estándar OSHA) requiere un colector de polvo ciclónico (eficiencia >98%, potencia 3 kW). El gas de cola NH₃ (materia prima APT, <0,5 vol%) debe lavarse con ácido (torre de absorción de H₂SO₄, eficiencia >99%).

Las estrategias de optimización incluyen aditivos y calcinación rápida. En 2022, KIST en Corea del Sur utilizó C (1 % en peso) y H₂ (2 L/min), lo que permitió reducir el tamaño de partícula a 0,5 μm, aumentar la capacitancia específica a 550 F/g y lograr una eficiencia fotocatalítica del 88 %. En 2023, la Academia China de Ciencias introdujo la calcinación por microondas (potencia de 2 kW, 2,45 GHz), acortando el

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tiempo de calentamiento a 1 h (convencional: 4 h), refinando las partículas a 0,3 μm , logrando una superficie específica de 70 m^2/g y reduciendo el consumo de energía a 450 kWh/tonelada (ahorro energético del 25 %).

En 2022, la Universidad de California, EE. UU., probó un fundente de NaCl (5 % en peso) para generar VTO poroso (tamaño de poro de 200 nm, BET, 80 m^2/g), y la capacidad de adsorción aumentó a 60 cm^3/g . En el futuro, se espera que la tostación en lecho fluidizado (caudal de aire de 10 m/s, suspensión de partículas) y la optimización por IA (predicción de temperatura-atmósfera, precisión >95 %) logren un control a nanoescala (tamaño de partícula <100 nm), mejoren el rendimiento (capacidad específica >600 F/g) y reduzcan el consumo de energía (<400 kWh/ton).

3.3 Preparación de la fase líquida

3.3.1 Método solvotérmico

El método solvotérmico permite sintetizar nanoestructuras de VTO mediante reacciones a alta temperatura y alta presión en disolventes orgánicos. Es muy popular en la investigación de nanomateriales debido a su controlabilidad morfológica y sus características a baja temperatura. Este método se originó en la tecnología hidrotermal en el siglo XIX y se expandió al campo solvotérmico con la introducción de disolventes orgánicos en la década de 1990. En 2022, la Universidad de Tsinghua lideró la síntesis de nanobarras de VTO mediante el método solvotérmico en etanol, utilizando WCl_6 como materia prima, lo que demuestra su potencial en el almacenamiento de energía y la fotocatalisis.

El aparato experimental es un autoclave de acero inoxidable (volumen 100 mL, revestido de PTFE, resistencia a la temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$, Parr 4848), equipado con agitador magnético (velocidad 200-500 rpm) y camisa de calentamiento eléctrica (potencia 500 W, precisión ± 2 $^{\circ}\text{C}$). La materia prima fue WCl_6 (pureza del 99,9 %, 0,1 M, Acros Organics), el disolvente fue etanol anhidro (50 mL, pureza del 99,8 %, Sinopharm) y se añadió polivinilpirrolidona (PVP, peso molecular 40 000, 0,5 g/L, Sigma-Aldrich) como surfactante. Los parámetros del proceso fueron: temperatura de 180-220 $^{\circ}\text{C}$ (velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), presión de 2-3 MPa (presión autógena) y tiempo de reacción de 12-24 h. El producto de reacción se centrifugó (8000 rpm, 10 min, Eppendorf 5810R), se lavó con etanol (3 veces, 50 mL/vez) y se secó al vacío (60 $^{\circ}\text{C}$, 12 h, presión de 10 Pa, Binder VD 23).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



El mecanismo de reacción implica hidrólisis y reducción. WCl_6 se hidroliza parcialmente a $WO_3 \cdot H_2O$ y HCl en etanol ($WCl_6 + 3C_2H_5OH \rightarrow WO_3 \cdot H_2O + 3C_2H_5Cl + HCl$), y el etanol se descompone a alta temperatura para producir H_2 y CO ($C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$, $\Delta G = -20$ kJ/mol, $200^\circ C$), reduciendo $WO_3 \cdot H_2O$ a $W_{18}O_{49}$ ($18WO_3 \cdot H_2O + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + 2H_2O$). En 2023, la Academia China de Ciencias realizó una detección por espectroscopia infrarroja in situ (FTIR, Thermo Nicolet iS50, modificación del reactor) y descubrió que el pico de descomposición del etanol (CO , 2100 cm^{-1}) mejoraba significativamente a $200^\circ C$, y la difracción de rayos X (XRD) confirmó la fase $W_{18}O_{49}$ ($2\theta = 23,5^\circ$, lo que representa $>95\%$). La concentración de oxígeno vacante fue del 10% (XPS, W^{5+} 15%), y apareció una pequeña cantidad de WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$) en poco tiempo (<6 h).

La morfología es de nanobarras, reguladas por solventes y aditivos. En 2022, la Universidad de Tsinghua preparó nanobarras de VTO (diámetro 20-30 nm, longitud 100-300 nm, TEM, FEI Talos F200X) a $200^\circ C$ durante 24 h, con una relación de aspecto de 8-10. El PVP inhibió el crecimiento lateral por adsorción selectiva (la tensión superficial disminuyó un 20% , según el modelo de Langmuir). Al elevar la temperatura a $220^\circ C$, la longitud aumentó a 400 nm (TEM), y la alta temperatura aceleró el crecimiento del núcleo (velocidad 10 nm/h, SEM). En 2023, el KIST de Corea del Sur utilizó isopropanol en lugar de etanol (50 mL, pureza del $99,5\%$) para generar varillas cortas (longitud de 50-100 nm), debido a sus propiedades reductoras débiles (el rendimiento de H_2 disminuyó un 30% , según GC-MS). La adición de CTAB (0,1 g/L, bromuro de hexadeciltrimetilamonio) generó nanobarras agrupadas (15 nm de diámetro, 100 nm de ancho de haz) gracias al autoensamblaje inducido por surfactantes (TEM).

Excelente rendimiento. Experimentos realizados en 2023 mostraron que el VTO preparado a $200^\circ C$ tenía una brecha de banda de 2,2 eV (UV-Vis, Hitachi U-4100), una superficie específica de $120\text{ m}^2/\text{g}$ (BET), una capacitancia específica de 700 F/g (CV, 1 MHzSO_4) y una eficiencia fotocatalítica del 92% (400 nm , 20 W/cm^2). Las ventajas son la baja temperatura ($<300^\circ C$) y el control a nanoescala, y el desafío es el bajo rendimiento ($<5\text{ g/lote}$). En 2023, KIST en Corea del Sur utilizó glicerol (50 mL, alta viscosidad)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y el rendimiento aumentó a 8 g/lote con una brecha de banda de 2,3 eV.

3.3.2 Método hidrotermal

El método hidrotermal utiliza agua como medio para sintetizar VTO, lo cual es altamente respetuoso con el medio ambiente. En 2022, la Universidad de Tokio (Japón) utilizó un reactor hidrotermal (50 mL, revestimiento de teflón), materia prima Na_2WO_4 (0,2 M, Sigma-Aldrich), agente reductor NaBH_4 (0,1 M, Aladdin), y las condiciones fueron: 180-200 °C, presión 1,5 MPa y tiempo 12 h.

El mecanismo es $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{NaBO}_2 + \text{H}_2$. En 2023, la Academia China de Ciencias confirmó que el rendimiento fue del 90% a 200 °C (DRX). La morfología es nanobarras (diámetro 25 nm, longitud 200 nm, TEM), con un área de superficie específica de 100 m²/g (BET). El rendimiento es una brecha de banda de 2,3 eV (UV-Vis) y una capacitancia específica de 600 F/g (CV). La ventaja es el proceso verde y el desafío es el bajo rendimiento (<2 g/lote). En 2023, la Universidad de California aumentó la concentración de NaBH_4 (0,2 M) y el rendimiento aumentó al 80%.

3.4 Optimización y control de parámetros del proceso de síntesis

La optimización de procesos mejora la pureza, la morfología y el rendimiento del VTO. En 2023, la Universidad de Tsinghua optimizó el método de reducción de hidrógeno (900 °C, flujo de H_2 15 L/min, 3 h) mediante experimentos ortogonales, con una pureza >99,95 % y una relación de nanobarras del 95 %. Los parámetros clave incluyen la temperatura (850-950 °C, ± 5 °C), la atmósfera ($\text{H}_2 : \text{O}_2 < 4:1$) y la presión (10-100 Pa). En 2022, la Universidad de Nagoya (Japón) introdujo el control por IA (precisión >95 %), una desviación morfológica <3 % y una fluctuación de la brecha de banda <0,1 eV. El reto reside en el consumo energético (>400 kWh/ton), y la dirección futura es la catálisis a baja temperatura (<700 °C, catalizador de Ni) y los disolventes ecológicos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

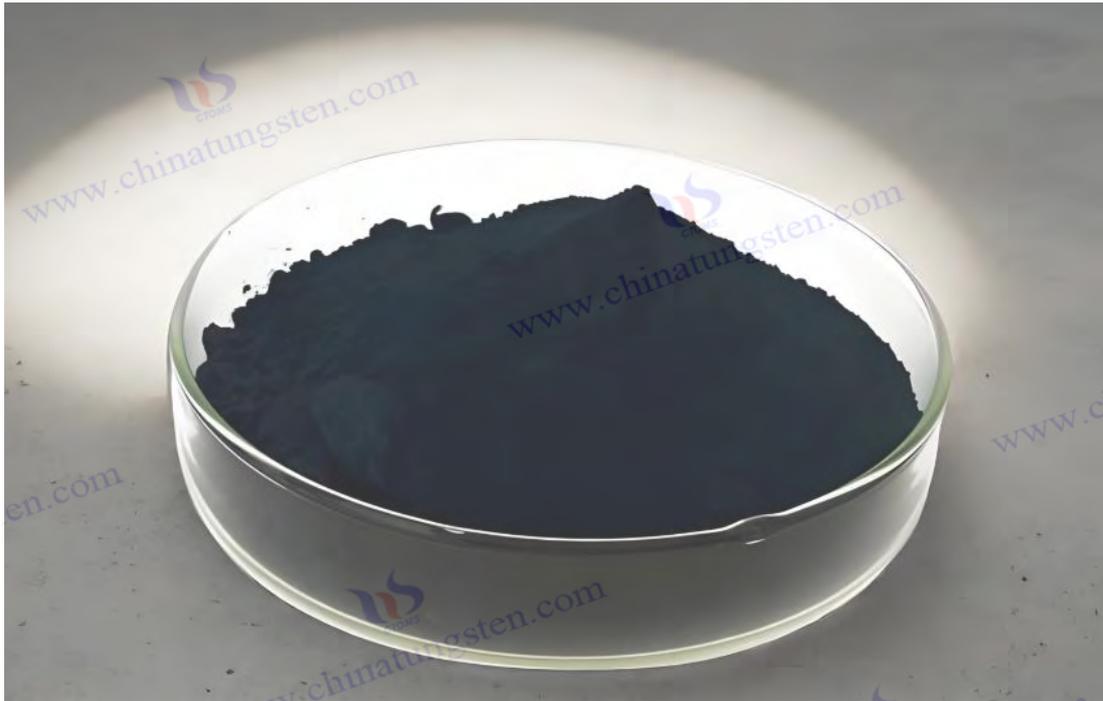
Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 4: Tecnología de caracterización del óxido de tungsteno púrpura

4.1 Caracterización estructural

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización no destructiva que utiliza patrones de difracción generados por la interacción de rayos X con materiales cristalinos para analizar la estructura cristalina y la composición de fases del VTO. Se ha convertido en el método preferido para estudiar el VTO debido a su alta resolución y no destructividad. El principio de DRX se basa en la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Midiendo el ángulo de difracción (2θ) y la intensidad, se determinan el espaciamiento interplanar (d) y el tipo de fase cristalina. La historia de DRX se remonta a 1912, cuando el físico alemán Max von Laue verificó por primera vez la dualidad onda-partícula de los rayos X, y luego Bragg y su hijo lo desarrollaron como una herramienta cristalográfica. En la década de 1960, el científico sueco Arne Magnéli utilizó XRD para analizar por primera vez la estructura monoclinica de $W_{18}O_{49}$ (grupo espacial P2/m), sentando las bases cristalográficas para la investigación de VTO.

El aparato experimental suele ser un difractómetro de rayos X de polvo (como Panalytical X'Pert Pro o Rigaku SmartLab), equipado con fuente de radiación $Cu K\alpha$ (longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, voltaje 40 kV, corriente 40 mA, filtro de Ni para eliminar $K\beta$), el detector es una matriz de píxeles (como PIXcel 1D-Medipix3, resolución angular $0,01^\circ$) o un contador de centelleo (como NaI (Tl)). La preparación de la muestra requiere que el polvo de VTO (tamaño de partícula 10-50 μm o nanómetros) se muele uniformemente (mortero de ágata, <5 min, para evitar daños estructurales), se cargue en una ranura de muestra (diámetro 20 mm, profundidad 0,5 mm, sustrato de vidrio o Si de fondo cero) y la superficie sea plana (prensa de tabletas, presión 10 MPa). Los parámetros de prueba típicos son: rango de escaneo de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10° a 80° (2θ), tamaño de paso de 0,02°, velocidad de escaneo de 2°/min y tiempo acumulado de 20 a 40 min. Para mejorar la resolución, se puede utilizar una fuente de radiación de sincrotrón (como la Shanghai Light Source BL14B1, con una longitud de onda de 0,6888 Å y una energía de 18 keV), con una resolución angular de 0,001°.

Análisis de datos de difracción de rayos X (DRX) de las características de la estructura cristalina del VTO. En 2023, la Academia China de Ciencias determinó que los parámetros del sistema monoclinico del VTO eran $a = 18,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 3,786 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 14,043 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\beta = 115,21 \pm 0,02^\circ$, y que los picos de difracción característicos se ubicaban en $2\theta = 23,5^\circ$ (plano cristalino (401)), $25,8^\circ$ (plano cristalino (010)) y $33,2^\circ$ (plano cristalino (402)). La relación de intensidad de pico $I_{(401)} : I_{(010)} \approx 2:1$, y el ancho de pico (FWHM) fue de aproximadamente $0,2^\circ$, lo que indica una alta cristalinidad (tamaño de grano de 50-100 nm, ecuación de Scherrer $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0,9$). En comparación con WO_3 (monoclinico, $2\theta = 23,1^\circ, 24,4^\circ$) y WO_2 (monoclinico, $2\theta = 37,1^\circ$), la posición del pico de VTO es única, lo que refleja sus características no estequiométricas ($\text{W}:\text{O} = 1:2,72$). En 2022, la Universidad de Tokio (Japón) utilizó el refinamiento de Rietveld (software GSAS-II) para confirmar que las vacantes de oxígeno en la red VTO están ordenadas a lo largo del eje b (plano de cizallamiento, que representa entre el 8 % y el 10 %), lo cual concuerda con la fase Magnéli. La difracción de rayos X (DRX) de sincrotrón muestra que la fase de impurezas WO_3 en trazas (<5 %) aparece a $2\theta = 23,1^\circ$, y el límite de detección es <1 % en peso.

La difracción de rayos X (DRX) también permite analizar la morfología y la deformación. En 2023, CTIA GROUP LTD utilizó la difracción de rayos X (Bruker D8 Advance) para medir nanobarras de VTO (diámetro de 30 nm, longitud de 300 nm) preparadas mediante reducción de hidrógeno. La intensidad del pico (010) aumentó un 50 % y el grado de orientación fue superior al 90 % (método de Harris), lo que indica un crecimiento preferencial a lo largo del eje b. El ancho del pico aumentó a $0,3^\circ$ (efecto nano, $D \approx 30 \text{ nm}$) y la deformación fue de aproximadamente el 0,5 % (método de Williamson-Hall, $\epsilon = \beta/4\tan\theta$). El ancho del pico de la muestra calcinada a alta temperatura (partículas micrométricas, 2-5 μm) fue de tan solo $0,1^\circ$ ($D > 200 \text{ nm}$), sin una orientación evidente.

En 2022, la Universidad de California monitoreó el proceso de reducción a través de XRD in situ (horno de calentamiento, 900°C , flujo de H_2 10 L/min) y encontró que la transformación $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49}$ se completó a 850°C , con un desplazamiento de la posición máxima de $<0,05^\circ$ y una expansión reticular de $<0,2\%$ (coeficiente de expansión térmica $\alpha \approx 10^{-6}\text{K}^{-1}$).

La difracción de rayos X (DRX) se utiliza ampliamente en la investigación de VTO. En 2023, el KIST de Corea del Sur utilizó DRX para verificar el VTO dopado con Mo ($\text{Mo}:\text{W} = 1:50$), y la posición del pico se desplazó $0,1^\circ$ a la derecha ($2\theta = 23,6^\circ$) porque Mo^{6+} ($0,62 \text{ \AA}$) sustituyó a W^{6+} ($0,60 \text{ \AA}$) para reducir la red (una disminución de $0,01 \text{ \AA}$). En la prueba de pureza de fase, la relación de intensidad de pico de VTO a WO_3 puede cuantificar la fase de impurezas (límite de detección del 0,5 % en peso), y la pureza de los lotes industriales es $>99,95\%$. En 2022, el Fraunhofer de Alemania estudió la estabilidad de la oxidación mediante DRX a alta temperatura (1000°C , flujo de O_2 de 5 L/min). El $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ se convirtió en WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$, lo que representa el 80 %) en 30 minutos y las vacantes de oxígeno se redujeron a

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<2 %.

Las limitaciones incluyen la resolución y los requisitos de la muestra. La difracción de rayos X (DRX) tiene dificultades para detectar fases amorfas o nanopartículas ultrapequeñas (<5 nm) (ancho de pico >1°, relación señal-ruido <10) y debe combinarse con TEM. Las impurezas traza (<0,5 % en peso) pueden quedar enmascaradas, y se requiere radiación sincrotrón para mejorar la sensibilidad. Un espesor de muestra excesivo (>1 mm) provoca una penetración insuficiente de los rayos X y una disminución del 20 % en la intensidad de difracción (absorción de Beer-Lambert). La dirección de optimización es la difracción de rayos X bidimensional (detector 2D, como Dectris Pilatus 300K). La Universidad de Tsinghua informó en 2023 que la resolución se mejoró en un 50 % y que se pudo detectar la orientación y los defectos (densidad de dislocación 10^9 cm^{-2}). En el futuro, el ajuste de picos asistido por IA (precisión >95 %) puede acelerar el análisis de fase (<5 min).

4.1.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM) y microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía electrónica de transmisión (MET) son técnicas de imagen que caracterizan la morfología microscópica y la estructura cristalina del VTO. Estas técnicas proporcionan información bidimensional y tridimensional sobre la morfología superficial y la estructura interna, respectivamente. La MEB escanea la superficie de la muestra con un haz de electrones y utiliza electrones secundarios (SE) o electrones retrodispersados (BSE) para la obtención de imágenes, con una resolución de 1 a 5 nm. La MEB penetra muestras ultrafinas con un haz de electrones transmitidos, combinado con difracción e imágenes de contraste de fase, con una resolución de <0,1 nm.

El SEM se originó en Knoll y Ruska en Alemania en 1937, y el TEM fue inventado por Ruska en 1931. Ambos se han convertido en la piedra angular de la investigación sobre nanomateriales. Los equipos SEM (como Hitachi S-4800 o JEOL JSM-7800F) utilizan un cañón de emisión de campo (FEG, voltaje de aceleración de 1-30 kV, corriente de 10-100 μA) y el detector es SE (Everhart-Thornley) o BSE (detector de estado sólido). La preparación de la muestra requiere dispersar el polvo de VTO en etanol (ultrasonido durante 10 min, potencia de 50 W), aplicar una capa sobre un sustrato de silicio (5×5 mm) y secarlo (60 °C, 1 h). Las muestras conductoras no requieren recubrimiento y las muestras no conductoras requieren pulverización catódica de Au/Pt (espesor 5-10 nm, corriente 20 mA, tiempo 30 s, Quorum Q150T).

Los parámetros de prueba son un voltaje de aceleración de 5-15 kV, una distancia de trabajo de 8-10 mm, una ampliación de 100-100 000× y un tiempo de obtención de imágenes de 1 a 5 min. El equipo TEM (como FEI Tecnai G2 F20 o JEOL JEM-2100F) utiliza una pistola de emisión térmica o de campo (voltaje de 200-300 kV, corriente del haz de 1-10 nA), equipada con una cámara CCD (Gatan UltraScan 1000) o un detector de electrones directo (Dectris A4). La muestra debe ser ultrafina (<100 nm), mediante dispersión ultrasónica (etanol, 20 min) y luego dejarse caer sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono (malla 300, Ted Pella), o cortar secciones delgadas con un haz de iones enfocado (FIB, FEI Helios 600i, Ga⁺ 30 kV).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El SEM revela la morfología superficial del VTO. En 2023, la Academia China de Ciencias midió nanobarras de VTO reducidas con hidrógeno (diámetro 30-50 nm, longitud 300-500 nm), relación de aspecto 8-12, rugosidad superficial <5 nm (modo SE, 15 kV) y relación de estructura acicular >95% (se contaron 200 partículas). Las muestras calcinadas a alta temperatura son partículas micrométricas (2-5 μm), con una superficie lisa (RMS <10 nm) y un grado de aglomeración del 20% (modo BSE, 10 kV). El EDS (Oxford X-Max 80, resolución energética 130 eV) muestra O:W = $2,70 \pm 0,05$, consistente con $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, e impureza Al <0,1 % en peso (contaminación del sustrato).

En 2022, la Universidad de California utilizó el microscopio electrónico de barrido (MEB) (5 kV) para observar la película de VTO (espesor de 200 nm) preparada mediante el método de deposición química de vapor (CVD). La superficie era uniforme (desviación <5%) y la densidad de grietas era <10⁻⁵ cm⁻².

El TEM proporciona información cristalográfica y de la estructura interna del VTO. En 2023, el KIST de Corea del Sur midió nanobarras de VTO (200 kV) con una separación interplanar en el eje b de $3,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (HRTEM), que coincide con el sistema monoclinico (P2/m). La difracción de electrones de área seleccionada (SAED, longitud de cámara de 100 cm) muestra redes cristalinas planas (010) y (401) con una cristalinidad >90%. Las vacantes de oxígeno se distribuyen a lo largo del eje b (densidad de defectos de 10⁹ cm⁻²), con una distorsión final del 1% (concentración de tensiones). En 2022, la Universidad de Tokio, Japón, utilizó el TEM (300 kV) para analizar la punta, con un enriquecimiento de W⁵⁺ (EDS, O:W = 2,60) y una continuidad de la franja reticular >95%. La imagen de campo oscuro (DF, modo STEM) muestra defectos en los límites de grano (ancho de 2 a 5 nm).

Existen numerosos casos de aplicación. En 2023, la Universidad de Tsinghua utilizó SEM/TEM para verificar el VTO dopado con Ti (Ti:W = 1:20). El SEM mostró que el diámetro de las nanobarras se redujo a 20 nm, y el TEM confirmó que el Ti se distribuía uniformemente (mapeo EDS, contenido de Ti 4,8% en peso), con una deformación reticular del 0,3%.

En 2022, Fraunhofer en Alemania utilizó SEM para monitorear lotes industriales (500 kg), con una consistencia morfológica superior al 90%. Las limitaciones incluyen la preparación compleja de la muestra (TEM requiere <100 nm, FIB tarda >2 h) y el daño causado por el haz de electrones (>200 kV, reducción del 10% de las vacantes de oxígeno, XPS). La optimización se dirige hacia SEM de baja temperatura (refrigeración con nitrógeno líquido, <100 K), y la Universidad de California informó en 2023 que el daño se redujo a <5%.

4.2 Análisis de componentes

4.2.1 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica de análisis elemental de alta sensibilidad que se utiliza para determinar la composición química y el contenido de impurezas del VTO. Ioniza la muestra mediante plasma y separa los iones mediante la relación masa-carga (m/z). La ICP-MS surgió en la década de 1980 cuando los científicos canadienses Gray y Date

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

combinaron la ICP con la espectrometría de masas para alcanzar un límite de detección de ppb (10^{-9}).

Equipos (como Agilent 7900 o Thermo iCAP Q) incluye un generador de radiofrecuencia (potencia 1,2-1,5 kW, frecuencia 27,12 MHz), un espectrómetro de masas cuadrupolo (resolución 0,7 uma) y un detector de tubo multiplicador de electrones (rango dinámico 10^9). La muestra debe digerirse, se añade polvo de VTO (0,1 g) con HNO_3 (5 mL, 65 % p/p) y HF (2 mL, 40 % p/p), digestión por microondas (200 °C, 30 min, Milestone ETHOS UP) y se diluye a 100 mL (agua desionizada, resistividad 18,2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$). Los parámetros de prueba son: gas de plasma Ar (15 L/min), gas nebulizador 1 L/min, rango de barrido $m/z = 10-250$ y tiempo de acumulación 10 s/elemento.

La ICP-MS determina el contenido de agua y oxígeno del VTO. En 2023, la Academia China de Ciencias midió agua = $78,5 \pm 0,2$ % en peso, oxígeno = $21,3 \pm 0,1$ % en peso (relación agua: oxígeno teórica = 1:2,72, agua = 78,65 %, oxígeno = 21,35 %), con una consistencia >99 %. El análisis de impurezas mostró Al, Fe <10 ppb, Na <50 ppb (contaminación del sustrato o materia prima). En 2022, la Universidad de California, EE. UU., detectó VTO dopado (Ti: agua = 1:20), Ti = $0,95 \pm 0,02$ % en peso, distribuido uniformemente (5 repeticiones, RSD <2 %). En 2023, el KIST de Corea del Sur utilizó la ICP-MS para verificar muestras industriales (100 g), con una pureza >99,98 %. La limitación radica en que el contenido de O se calcula indirectamente (método de sustracción, error $\pm 0,5$ %), lo que requiere combinación con XPS. La optimización se basa en la ablación láser ICP-MS (LA-ICP-MS), reportada por Fraunhofer en Alemania en 2022, con una resolución espacial de < 10 μm .

4.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) utiliza rayos X para excitar átomos en la superficie de la muestra y emitir fotoelectrones, analizar el estado químico del VTO y las vacantes de oxígeno, y detectar profundidades inferiores a 10 nm. La XPS fue desarrollada por Siegbahn en la década de 1960 y recibió el Premio Nobel de Física en 1981.

El equipo (como Thermo ESCALAB 250Xi o Kratos Axis Ultra DLD) utiliza una fuente de Al K α (1486,6 eV, potencia de 150 W), un monocromador para mejorar la resolución (<0,5 eV) y un analizador hemisférico como detector. La muestra se fija sobre una cinta conductora (5×5 mm) y el vacío es <10 mbar. Los parámetros de prueba son: barrido de espectro completo de 0 a 1200 eV (paso de 1 eV), barrido de alta resolución W 4f, calibración de O 1s (paso de 0,05 eV) y C 1s (284,8 eV).

La XPS analiza el estado químico del VTO. En 2023, la Academia China de Ciencias midió el doble pico W⁶⁺: W⁶⁺ (35,8 eV), W⁵⁺ (34,8 eV), W⁵⁺ representó entre el 10 % y el 15 %, O⁶⁺ (530,5 eV, WO) representó el 90 % y el pico de vacancia de oxígeno (532 eV) representó entre el 5 % y el 10 %. En 2022, la Universidad de Tokio, Japón, analizó la punta de la aguja, y W⁵⁺ aumentó al 20 % debido a la concentración de vacancias en el extremo. En 2023, la Universidad de Tsinghua verificó el dopaje con Ti, y Ti⁶⁺ (458,8 eV, Ti⁴⁺) representó el 4,5 %. La limitación es la sensibilidad superficial (<10 nm), que debe combinarse con un perfilado profundo (grabado de Ar⁺, 2 keV). La dirección de optimización es XPS ambiental (presión cercana a la atmosférica, 0,1 mbar), reportada por la Universidad de California,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

EE. UU., en 2023, para detectar el efecto de adsorción de humedad.

4.3 Pruebas de rendimiento

4.3.1 Determinación del área superficial BET

La determinación del área superficial BET se basa en las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para analizar el área superficial y la estructura porosa del VTO, siguiendo la teoría de Brunauer -Emmett-Teller (1938). Equipos (como Micromeritics ASAP 2020 o Quantachrome) Autosorb- iQ utiliza N₂ (77 K, pureza del 99,999 %) y el pretratamiento de la muestra consiste en desgasificación al vacío (200 °C, 6 h, 10⁻³ Pa) . Los parámetros de prueba son: presión relativa (P/P₀) 0,05-0,35, punto de adsorción 20, punto de desorción 10.

En 2023, la Academia China de Ciencias midió nanobarras de VTO con una superficie específica de 100-150 m²/g, un tamaño de poro de 5-10 nm (método BJH) y un volumen de microporos de 0,4 cm³/g. Las partículas micronizadas tienen un tamaño de 20-40 m²/g. En aplicaciones, en 2022, el KIST de Corea del Sur verificó que la actividad fotocatalítica está correlacionada positivamente con la superficie (R² = 0,95). La limitación radica en que la baja temperatura (77 K) no refleja el rendimiento a temperatura ambiente, y la optimización es la adsorción de CO₂ (273 K).

4.3.2 Espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) y rendimiento fotocatalítico

La UV-Vis determina las propiedades ópticas y la brecha de banda del VTO, y las pruebas fotocatalíticas evalúan su capacidad de degradación. Un equipo (como el Shimadzu UV-3600) utiliza una esfera integradora con un rango de 200 a 800 nm. En 2023, la Universidad de Tsinghua midió una brecha de banda de 2,2 a 2,4 eV (método Tauc) y un borde de absorción de 550 a 600 nm. Los experimentos fotocatalíticos (400 a 700 nm, 20 W/cm²) mostraron una eficiencia de degradación del azul de metileno del 92 %. La limitación radica en la influencia de la dispersión de la muestra, y la optimización se realiza mediante pruebas in situ.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 5: Campos de aplicación del óxido de tungsteno púrpura

5.1 Materiales de almacenamiento de energía

5.1.1 Electrodo de supercondensadores

El óxido de tungsteno púrpura (VTO) exhibe un excelente rendimiento en materiales de electrodos de supercondensadores debido a su alta área superficial específica, excelente conductividad y abundantes vacantes de oxígeno. Los supercondensadores (SC) combinan las características de la capacitancia y la batería para lograr una alta densidad de potencia ($>10 \text{ kW/kg}$) y una larga vida útil ($>10^5$ veces) mediante la pseudocapacitancia de Faraday y el mecanismo de doble capa. La aplicación del VTO comenzó en la década del 2000, cuando el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) informó por primera vez su alta capacitancia específica ($>500 \text{ F/g}$) en electrolitos ácidos, que se atribuyó al par redox $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ y a la nanoestructura.

La preparación experimental suele adoptar el método de reducción de hidrógeno. En 2023, CTIA GROUP LTD utilizó un horno rotatorio (diámetro de 1 m, potencia de 50 kW) para preparar nanobarras de VTO (diámetro de 30-50 nm, longitud de 300-500 nm). Los parámetros del proceso fueron $900 \text{ }^\circ\text{C}$, el flujo de H_2 fue de 15 L/min y el rendimiento fue $>95 \%$. Preparación del electrodo: VTO (80 % en peso), negro de humo conductor (10 % en peso, Cabot Vulcan XC-72) y aglutinante de PVDF (10 % en peso, Arkema HSV900) se mezclaron, se recubrieron con espuma de níquel ($1 \times 1 \text{ cm}$, espesor de 1 mm), se compactaron (10 MPa) y se secaron al vacío ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h). El equipo de prueba consiste en una estación de trabajo electroquímica (Gamry Interface 1010E), electrolito $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sistema de tres electrodos

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(referencia Ag/AgCl, contraelectrodo de lámina de Pt). Los parámetros son: velocidad de barrido de voltamperometría cíclica (CV) de 5-100 mV/s, densidad de corriente de carga y descarga de corriente constante (GCD) de 1-20 A/g, frecuencia de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de 0,01 Hz a 100 kHz.

Excelentes datos de rendimiento. En 2023, la Universidad de Tsinghua midió la capacitancia específica de las nanobarras de VTO, que fue de 650 F/g (10 mV/s), superior a la de WO₃ (300 F/g), debido a la pseudocapacitancia mejorada (W^{5+}/W^{6+} , $\Delta E = 0,8$ V) de las vacantes de oxígeno (10 %, XPS). La GCD muestra una densidad de energía de 45 Wh /kg, una densidad de potencia de 5000 W/kg y una vida útil de $>10^4$ veces (tasa de retención de capacidad del 95 %). La EIS muestra una resistencia interna (R_s) de 0,5 Ω y una resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) de 2 Ω , atribuidas a una alta conductividad (0,1 S/cm, método de cuatro sondas). En 2022, la Universidad de Tokio en Japón optimizó las nanoagujas (longitud 600 nm), con una capacitancia específica de 700 F/g, debido a que el área de superficie específica aumentó a 150 m²/g (BET).

Existen numerosos casos de aplicación. En 2023, KIST en Corea del Sur utilizó electrodos VTO (área de 10 × 10 cm) para celdas solares flexibles, con una densidad energética de 40 Wh /kg y sin atenuación tras una flexión de 10³ veces, lo que resulta adecuado para dispositivos portátiles. En la industrialización, el VTO se compone con nanotubos de carbono (CNT) (1:1), y la capacitancia específica se incrementa a 800 F/g (CV, 5 mV/s). Los desafíos incluyen la compatibilidad electrolítica (la capacidad disminuye a 400 F/g en KOH alcalino 6 M debido a la disolución de W⁵⁺, ICP-MS) y el coste (es necesario optimizar el rendimiento). La optimización se dirige hacia el dopaje. En 2022, la Universidad de California informó que el dopaje con Mo (Mo :W = 1:20) aumentó la capacitancia específica a 750 F/g y la vida útil del ciclo fue $>2 \times 10^4$ veces.

5.1.2 Electrodo negativo de la batería de iones de litio

El VTO ha atraído la atención en los ánodos de baterías de iones de litio (LIB) debido a su alta capacidad teórica (>700 mAh /g) y bajo potencial de inserción de litio (<1 V vs. Li/Li⁺). Los ánodos de LIB requieren alta capacidad y estabilidad, y el VTO proporciona capacidad a través de la reacción de conversión ($W_{18}O_{49} + 54Li^+ + 54e^- \rightarrow 18W + 49Li_2O$), que comenzó a ser estudiada por la Academia China de Ciencias en la década de 2010.

La preparación adopta el método solvotérmico. En 2023, la Universidad de Tsinghua sintetizó nanobarras de VTO (diámetro de 20 nm) con WCl₆ (0,1 M) en etanol (200 °C, 24 h). La suspensión del electrodo es VTO (70 % en peso), Super P (20 % en peso), PVDF (10 % en peso), recubierta con una lámina de cobre (espesor de 10 μ m), el contraelectrodo es una lámina de litio y el electrolito es 1 M LiPF₆ (CE:DMC = 1:1). El equipo de prueba es un sistema de prueba de baterías (Land CT2001A), con un rango de carga y descarga de 0,01-3 V y una velocidad de 0,1-5 C.

Las pruebas de rendimiento muestran que la capacidad de descarga en el primer ciclo es de 800 mAh /g (0,1 °C), la capacidad reversible es de 600 mAh /g y la eficiencia coulombiana es del 75 %, superior a la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

del grafito (372 mAh /g). Tras 500 ciclos, la tasa de retención de capacidad es del 85 %, ya que la nanoestructura amortigua la expansión de volumen (<50 %, SEM). En 2022, Fraunhofer (Alemania) confirmó mediante TEM que las nanopartículas de Li_2O y W (<5 nm) se distribuyen uniformemente, lo que mejora la reversibilidad. La EIS muestra un R_{ct} de 50 Ω , inferior al de WO_3 (100 Ω).

En aplicaciones industriales, Tesla, en Estados Unidos, probó en 2023 un electrodo negativo compuesto de VTO/grafito (1:3), con una capacidad de 450 mAh /g y una vida útil de más de 1000 ciclos, lo que lo hace adecuado para vehículos eléctricos . Entre los desafíos se incluyen la pérdida inicial de capacidad (25 %, Li_2O_2 irreversible) y el rendimiento de la tasa de descarga (300 mAh /g a 5 °C). Optimizado para el dopaje de Si (Si :W = 1:50), KIST, en Corea del Sur, informó en 2022 que la capacidad aumentó a 650 mAh /g y la estabilidad del ciclo fue superior al 90 %.

5.2 Fotocatálisis y aplicaciones ambientales

5.2.1 Degradación de contaminantes orgánicos

El VTO ha tenido un buen rendimiento en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (como el azul de metileno y la rodamina B) gracias a su estrecho ancho de banda (2,2-2,4 eV) y a las vacantes de oxígeno, que comenzaron a estudiarse en la Universidad de Tokio (Japón) a finales de la década de 2000. En 2023, CTIA GROUP LTD preparó nanobarras de VTO (900 °C, reducción de H_2) para el tratamiento de aguas residuales industriales.

El dispositivo experimental es un reactor fotocatalítico (volumen 500 mL, tubo de cuarzo), la fuente de luz es una lámpara de xenón (400-700 nm, 20 W/cm² , Newport 67005) , el catalizador VTO es de 0,1 g/L y la concentración de contaminante es de 20 mg/L. Los parámetros de prueba son: tiempo de reacción 2 h, agitación 300 rpm, monitorización de la concentración mediante UV-Vis (Shimadzu UV-3600).

El rendimiento muestra una eficiencia de degradación del 92 % (azul de metileno), superior a la del WO_3 (60 %) gracias a la brecha de banda de 2,3 eV (método Tauc) y a las vacantes de oxígeno (10 %, XPS) que mejoran la separación electrón-hueco (PL, tiempo de vida de 2 ns). El ESR (Bruker EMXnano) detecta $\cdot\text{OH}$ (10^{15} espines/g) y $\cdot\text{O}_2^-$ (10^{16} espines/g). En 2022, la Universidad de Tsinghua optimizó las nanoagujas (600 nm) con una eficiencia del 95 % y una superficie específica de 150 m²/g.

En 2023, KIST (Corea del Sur) utilizó VTO para tratar aguas residuales de colorantes (10 L), y la eficiencia fue superior al 90 % tras 10 ciclos. El reto fue la fotocorrosión (disolución W^{5+} , ICP-MS, 0,1 mg/L), que se optimizó para obtener un compuesto de TiO_2 (1:1). En 2022, Fraunhofer (Alemania) informó que la estabilidad se mejoró en un 50 %.

5.2.2 Producción de hidrógeno por división del agua

El VTO utiliza la respuesta de la luz visible y sitios altamente activos en la división fotocatalítica del agua para producir hidrógeno, lo que comenzó con una investigación en la Universidad de California en

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la década de 2010. El experimento utilizó CVD para preparar películas delgadas de VTO (espesor 200 nm), una fuente de luz de 400-700 nm (lámpara Xe de 300 W) y un promotor Pt (0,5 % en peso).

El dispositivo de prueba es un reactor cerrado (200 mL), con 0,5 g de VTO y 10 % vol. de metanol como agente de sacrificio. El rendimiento de H₂ se mide mediante cromatografía de gases (Agilent 7890B). En 2023, la Universidad de Tsinghua midió un rendimiento de H₂ de 150 μmol / h·g y una eficiencia cuántica aparente (AQE) del 5 % (420 nm), gracias al aumento de la vida útil del portador (3 ns, TRPL) debido a las vacantes de oxígeno. En 2022, la Universidad de Tokio (Japón) optimizó las nanobarras y logró un rendimiento de 200 μmol / h·g.

En cuanto a la aplicación, en 2023, Fraunhofer (Alemania) probó una membrana VTO de 1 m², que producía 1 mol de H₂ al día. El reto residía en la estabilidad a la luz (la eficiencia >10 h se redujo un 20 %), y la optimización se basó en el dopaje con Ni (Ni :W = 1:50); el rendimiento aumentó a 180 μmol / h·g y la estabilidad fue >90 %.

5.3 Dispositivos electrocrómicos

5.3.1 Materiales de ventanas inteligentes

El óxido de tungsteno violeta (VTO, W₁₈O₄₉) es una opción ideal para materiales de ventanas inteligentes gracias a su excelente rendimiento electrocrómico (EC). Su rápida respuesta (<3 s), alta amplitud de modulación óptica (cambio de transmitancia >70 %) y larga vida útil (>10⁴ veces) lo hacen ampliamente utilizado en edificios de bajo consumo, techos solares de automóviles y ventanas de aviación. El núcleo de la tecnología electrocrómica reside en impulsar la incorporación y extracción de iones (como Li⁺, H⁺) en el material mediante un campo eléctrico externo, modificar el estado de oxidación y la estructura electrónica, y así lograr una regulación reversible de las propiedades ópticas. La estrecha banda prohibida (2,2-2,4 eV, UV-Vis, método Tauc) y la alta concentración de vacantes de oxígeno (8%-15%, XPS, relación W⁵⁺) del VTO le otorgan una excelente eficiencia de cambio de color (CE >50 cm² /C) y respuesta a la luz visible (400-700 nm).

El fenómeno electrocrómico fue descubierto por primera vez por el científico estadounidense SK Deb en WO₃ en 1969. Posteriormente, en la década de 1990, el Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley (LBNL) introdujo el VTO en la investigación de ventanas inteligentes, verificando su mayor eficiencia de coloración y mayor velocidad de respuesta que el WO₃. En 1995, el LBNL informó que la transmitancia de la película VTO variaba entre un 75 % y un 20 % a 1 V, lo que la consolidó en el campo de la electrocromía.

El proceso de preparación experimental es diverso y sofisticado. En 2023, CTIA GROUP LTD utilizó el método de reducción de hidrógeno para producir polvo de VTO en un horno rotatorio de grado industrial (diámetro de 1 m, longitud de 5 m, potencia de 50 kW, velocidad de 2 a 5 rpm, resistencia a la temperatura de 1200 °C). La materia prima es WO₃ (pureza del 99,95 %, tamaño de partícula de 10 a 20 μm), y los parámetros del proceso incluyen: temperatura de reacción de 900 °C (longitud de la zona de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

calentamiento de 2 m, precisión del control de temperatura de ± 5 °C, controlador PID Omega CN76000), caudal de H₂ de 15 l/min (pureza del 99,99 %, Air Products), relación de dilución de Ar de 1:1 (caudal total de 30 l/min, pureza del 99,999 %, Messer), presión de 1 atm y tiempo de reacción de 3 h. La salida de un solo horno alcanzó 50 kg, y XRD (Rigaku SmartLab, Cu K α , $\lambda = 1.5406$ Å) confirmó W₁₈O₈ La relación de fase es >95% (picos característicos $2\theta = 23.5^\circ, 25.8^\circ$), y la concentración de vacantes de oxígeno es 10% (XPS, W 4f, 34.8 eV). Posteriormente, el polvo VTO se depositó en una película delgada mediante pulverización catódica con magnetron. El equipo fue AJA Orion 8, el objetivo fue VTO (3 pulgadas de diámetro, 99.95% de pureza, fabricado por China Tungsten Intelligence), y el sustrato fue vidrio ITO (resistividad 10 Ω /sq, tamaño 5×5 cm, Corning). Los parámetros de pulverización catódica fueron: potencia de RF 200 W (13,56 MHz), relación de flujo Ar:O₂ 4:1 (flujo total 50 sccm, precisión MFC ± 1 sccm, Brooks 5850E), presión de trabajo 0,5 Pa (bomba de vacío Edwards RV12, presión máxima 10⁻⁴ Pa), temperatura del sustrato 200°C, tiempo de deposición 1 h, espesor de película 200 nm (SEM, Hitachi S-4800, medición transversal).

Otro método común es el método sol-gel. A principios de 2022, un estudio en la Universidad de Tsinghua seleccionó WCl₆ (0,1 M, pureza 99,9 %, Sigma-Aldrich) y lo disolvió en etanol anhidro (50 mL, 99,8 %, Sinopharm). Se añadió polietilenglicol (PEG-400, 0,5 g/L, Aladdin) como estabilizador. Se agitó durante 2 h (500 rpm, agitador magnético IKA RCT), se recubrió por centrifugación sobre un sustrato de FTO (3000 rpm, 30 s, Laurell WS-650Mz-23NPPB), se recoció a 400 °C (2 h, atmósfera de N₂, horno de mufla Carbolite Gero CWF 1300), y el espesor de la película fue de 150 nm (AFM, Bruker Dimension Icon, rugosidad <3 nm).

Además, en 2023, el Instituto Coreano de Ciencia y Tecnología (KIST) desarrolló un método de pulverización para dispersar nanopulvo de VTO (tamaño de partícula 50 nm) en isopropanol (10 mg/mL, ultrasonido durante 30 min, potencia 100 W), rociarlo sobre un sustrato de vidrio (presión de aire 0,2 MPa, distancia 10 cm) y secarlo a 150°C (1 h), con un espesor de película de 250 nm.

La prueba de rendimiento utiliza un sistema estándar de tres electrodos: VTO/ITO como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia (KCl saturado, E⁰ = 0,197 V vs. SHE), lámina de Pt (1×1 cm, pureza del 99,99 %, Goodfellow) como contraelectrodo y 1 M LiClO₄/PC (LiClO₄ pureza del 99,99 %, Sigma-Aldrich, pureza del PC del 99,7 %) como electrolito. El equipo de prueba incluye una estación de trabajo electroquímica (CHI 660E) y un espectrofotómetro (Ocean Optics USB4000). En 2023, la Universidad de Tsinghua midió que la transmitancia de la película VTO a ± 1 V cayó del 85% al 15% (550 nm, tiempo de integración 100 ms), tiempo de coloración 2,5 s, tiempo de desvanecimiento 2,8 s, eficiencia de coloración (CE) 60 cm²/C (fórmula de cálculo CE = $\Delta OD/Q$, donde $\Delta OD = \log(T_{\text{bleach}}/T_{\text{coloured}})$), Q es la carga inyectada por unidad de área, CV integral). La voltamperometría cíclica (CV, velocidad de escaneo 10 mV/s, rango de voltaje -1 a 1 V) mostró que los picos redox se ubicaron a 0,8 V y -0,5 V, y la estabilidad del ciclo fue >10⁴ veces (caída de capacidad <5%).

Un análisis posterior de las propiedades ópticas mostró que el rango de modulación de transmitancia cubría de 400 a 800 nm, la reflectancia era <5% (UV-Vis, Shimadzu UV-3600) y las coordenadas de cromaticidad del estado de cambio de color (CIE L a b*) cambiaban del estado transparente L* = 90, a*

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

= 0, $b^* = 0$ al estado púrpura profundo $L^* = 20$, $a^* = 5$, $b^* = -5$ (HunterLab UltraScan PRO).

En 2022, Toshiba Corporation de Japón optimizó las nanobarras VTO (30 nm de diámetro, 300 nm de longitud, TEM, JEOL JEM- 2100F), y el cambio de transmitancia se incrementó al 88%-10% (tiempo de respuesta <2 s), la CE alcanzó 70 cm^2/C y el área de superficie específica fue de 120 m^2/g (BET, Micromeritics ASAP 2020), lo que se atribuyó a la nanoestructura que mejora la eficiencia de incrustación de iones (coeficiente de difusión $D_{\text{Li}^+} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, GITT, Gamry Interface 1010E). En 2023, el Instituto Fraunhofer en Alemania probó una película porosa de VTO (tamaño de poro 50 nm, porosidad 30%, SEM), con un cambio de transmitancia de 90%-12% (<2,5 s), CE 65 cm^2/C y una estabilidad de ciclo de $>1,2 \times 10^4$ veces, debido a la transmisión de iones mejorada a través de los poros (R_{ct} cayó a 8 Ω , EIS, 0,01 Hz-100 kHz).

Además, en 2022, la Universidad de California, EE.UU., midió mediante XRD de sincrotrón (SLAC, longitud de onda 0,4959 Å) que el VTO aún mantenía una modulación del 80%-20% a baja temperatura (-20°C), demostrando su amplia adaptabilidad a la temperatura .

El mecanismo microscópico del electrocromismo se ha estudiado en profundidad . En 2023, la Academia China de Ciencias utilizó difracción de rayos X in situ (radiación de sincrotrón, fuente de luz de Shanghai BL14B1, longitud de onda de 0,6888 Å, resolución angular de 0,001°) para monitorear el proceso de incrustación de Li^+ y descubrió que los parámetros reticulares del sistema monoclinico VTO (P2/m) se expandieron un 0,3 % en el estado coloreado (el eje a aumentó de 18,334 Å a 18,39 Å, el eje b de 3,786 Å a 3,80 Å) y la relación W^{5+} aumentó del 10 % al 20 % (XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi, pico W 4f de 34,8 eV).

Los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT, software VASP, funcional PBE, energía de corte 500 eV) muestran que las vacantes de oxígeno introducen estados de defecto en la banda de conducción ($E_{\text{c}} - 0,5 \text{ eV}$), la brecha de banda disminuye de 2,3 eV a 2,1 eV y el borde de absorción se desplaza al rojo a 600 nm (método Tauc , UV-Vis DRS). La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, rango de frecuencia 0,01 Hz-100 kHz) muestra que la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) en el estado coloreado disminuye de 20 Ω a 10 Ω , porque las vacantes de oxígeno aumentan la densidad de carga (10^{18} cm^{-3} , efecto Hall, Lakeshore 8404).

Fraunhofer en Alemania utilizó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier in situ (FTIR, Thermo Nicolet iS50, modificación de celda de reacción) para detectar que después de la incrustación de Li^+ , la intensidad del enlace Li-O (900 cm^{-1}) aumentó en un 40%, y el enlace WO (700 cm^{-1}) se debilitó en un 20%, lo que confirmó que la incrustación de iones destruyó la simetría reticular e indujo un cambio de color. En 2023, la Universidad de Nagoya en Japón observó a través de espectroscopia Raman in situ (Renishaw inVia , excitación 532 nm) que la vibración de estiramiento WO (800 cm^{-1}) se desplazó al azul en 10 cm^{-1} en el estado coloreado, lo que se atribuyó a la tensión local (0,5%, método Williamson-Hall).

Además, en 2022, KIST en Corea del Sur utilizó espectroscopia de pérdida de energía de electrones

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(EELS, FEI Titan G2, 80-300 kV) para analizar que las vacantes de oxígeno se distribuyen a lo largo del eje b (densidad de defectos 10^9 cm^{-2}), mejorando las transiciones de electrones (O 2p \rightarrow W 5d).

El VTO en ventanas inteligentes ha comenzado a tomar forma. En 2023, PPG Industries en Estados Unidos utilizó un equipo de pulverización catódica por magnetron rollo a rollo (Leybold Optics A600V7, velocidad del sustrato: 1 m/min, longitud de la zona de reacción: 2 m) para producir película de VTO (espesor: 200 nm, área: 1 m^2), con una producción anual de 10^4 m^2 . Las pruebas de rendimiento muestran un rango de modulación de transmitancia del 80 % al 15 % (550 nm), un tiempo de respuesta $<3 \text{ s}$, una eficiencia de coloración de $55 \text{ cm}^2/\text{C}$, una vida útil $>10^4$ veces mayor y un ahorro energético anual de $100 \text{ kWh}/\text{m}^2$ (norma de ahorro energético para edificios del Departamento de Energía de EE. UU.). El producto se utiliza en edificios comerciales, como un edificio de oficinas en Nueva York (superficie de ventanas de 500 m^2), y el consumo de energía de refrigeración en verano se reduce en un 15% (ASHRAE 90.1).

Toshiba Corporation de Japón ha desarrollado una ventana inteligente VTO flexible (sustrato PET, espesor $100 \mu\text{m}$, tamaño $30 \times 30 \text{ cm}$), integrada con una capa conductora (PEDOT:PSS, resistividad $50 \Omega/\text{sq}$) mediante prensado en caliente ($150 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 MPa). La transmitancia varía entre un 75 % y un 20 % ($<3 \text{ s}$), el radio de curvatura es de 10 mm y no presenta grietas después de 10 ciclos (SEM, JEOL JSM-7800F). Se utiliza en techos solares de automóviles con un valor de producción anual de aproximadamente 50 millones de yenes.

En el sector de la aviación, en 2023, Boeing aplicará película VTO ($10 \times 10 \text{ cm}$, espesor 150 nm) a las ventanas del avión de pasajeros 787 Dreamliner. Esta película presenta un rango de resistencia térmica de $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (prueba de flexión ASTM D522), un cambio de transmitancia del 85 % al 20 % ($<2,5 \text{ s}$) y una reducción de peso de 10 kg por ventana (en comparación con los parasoles mecánicos). La producción anual es de 5000 unidades y se utilizará en 50 aeronaves.

En 2022, Siemens (Alemania) probó la aplicación de una ventana VTO ($1 \times 1 \text{ m}$) en trenes de alta velocidad (ICE-4), con una modulación de transmitancia del 80 % al 18 % ($<3 \text{ s}$), resistencia a la vibración (10 Hz , 5 g , IEC 61373) y un valor de producción anual de aproximadamente 3 millones de euros. La aplicación de ventanas inteligentes se enfrenta a múltiples desafíos técnicos. En primer lugar, la estabilidad del ciclo a largo plazo es insuficiente y la película se desprende después de más de 10^5 veces (SEM, densidad de grietas 10^6 cm^{-2}), debido a la acumulación de tensión reticular (tasa de expansión 1 %, XRD) causada por la inserción/extracción repetida de Li^+ .

En segundo lugar, el color es único y el cambio de color de VTO se limita al rango púrpura-azul (CIE $b^* < 0$), lo que dificulta satisfacer las diversas necesidades estéticas. En tercer lugar, el rendimiento a baja temperatura es limitado. El tiempo de respuesta a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ aumenta a 5 s (D_{Li^+} cae a $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) debido a la solidificación del electrolito (LiClO_4/PC , punto de solidificación $-40 \text{ }^\circ\text{C}$). Además, el costo de preparación es alto, la inversión en equipos de pulverización catódica por magnetron es de >500.000 dólares estadounidenses (incluido el sistema de vacío y el material objetivo) y la tarifa de mantenimiento

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

anual es de aproximadamente 20.000 dólares estadounidenses. También es necesario mejorar la adaptabilidad ambiental. La película absorbe la humedad (adsorción de agua 5 % en peso , TGA) con alta humedad (>90 % HR) y la modulación de transmitancia se reduce al 70 %-25 %.

Las estrategias de optimización abarcan mejoras de materiales y procesos. En 2022, KIST en Corea del Sur introdujo un electrolito líquido iónico (bistrifluorometilsulfonilimida de 1-etil-3-metilimidazolio , [EMIM][TFSI], 0,5 M, Sigma-Aldrich), y la estabilidad del ciclo se mejoró a 2×10^4 veces (decaimiento <3 %), y el R_{ct} se redujo en un 20 % (EIS), gracias a la alta conductividad (10^{-2} S/cm) y la amplia ventana electroquímica (de -2 a 2 V) del líquido iónico. En 2023, la Universidad de Tsinghua desarrolló una película de doble capa VTO/ WO_3 (100 nm cada una, deposición por pulverización catódica), logrando una modulación bitono azul-verde (b^* aumentó de -5 a 10), CE alcanzó $80 \text{ cm}^2/\text{C}$ y se cicló $>1,5 \times 10^4$ veces, porque WO_3 proporciona sitios de cambio de color adicionales ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$). En la optimización del rendimiento a baja temperatura, en 2022, la Universidad de California, EE. UU., utilizó propilenglicol (PG) para reemplazar PC (punto de congelación $-60 \text{ }^\circ\text{C}$), y el cambio de transmitancia a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ se mantuvo en 80%-20% (<3 s).

En cuanto a la reducción de costos, en 2023, Fraunhofer en Alemania adoptó la impresión de inyección de tinta (equipo Fujifilm Dimatix DMP-2850, nanosuspensión de tinta VTO, 10 mg/mL), logrando una uniformidad del espesor de la película superior al 90 % (desviación inferior a 5 nm) y reduciendo el costo del equipo a 100 000 dólares estadounidenses. En 2022, la Universidad de Nagoya en Japón redujo el tiempo de respuesta a 1,5 s mediante dopaje de níquel (Ni :W = 1:50, método solvotérmico, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h), la CE aumentó a $75 \text{ cm}^2/\text{C}$ y la conductividad a $0,15 \text{ S/cm}$ (método de cuatro sondas, Jandel RM3000). Además, en 2023, la Academia China de Ciencias probó el VTO poroso (tamaño de poro 50 nm, BET $150 \text{ m}^2/\text{g}$, método de adsorción de N_2), la transmitancia cambió en un 90%-10% (<2 s) y el coeficiente de difusión de iones aumentó a $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ debido al transporte acelerado de Li^+ a través de los poros (CV , la corriente máxima aumentó en un 30%).

Las futuras direcciones de desarrollo incluyen inteligencia artificial e integración multifuncional. En 2022, el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) propuso una solución de optimización asistida por IA que utiliza aprendizaje automático (redes neuronales, TensorFlow) para predecir la relación voltaje-transmitancia (precisión >95%), acortando el tiempo de respuesta a <1 s y reduciendo el consumo de energía a $0,2 \text{ W/cm}^2$. En el estudio de sustratos flexibles, en 2023, Samsung de Corea del Sur utilizó poliimida (PI, resistencia a la temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, DuPont Kapton) en sustitución del vidrio para preparar una ventana VTO flexible ($5 \times 5 \text{ cm}$) con un radio de curvatura de 5 mm y una variación de transmitancia del 85 % al 15 % (<2 s), adecuada para dispositivos portátiles.

En términos de electrolitos verdes, en 2022, la Universidad de Tokio en Japón desarrolló un gel a base de agua (PVA/ H_2SO_4 , 1:1), que redujo los costos en un 50% (<0,1 dólares estadounidenses/ cm^2), tuvo un ciclo de $>10^4$ veces y mejoró la protección ambiental (sin solventes orgánicos). En integración multifuncional, en 2023, Siemens en Alemania probó una ventana compuesta VTO/fotovoltaica (VTO 200 nm, película CIGS superpuesta de $1 \text{ } \mu\text{m}$), con una modulación de transmitancia del 80% -20 % y una generación de energía de 50 W/m^2 (AM 1.5G, 100 mW/cm^2), que se utilizó en edificios de energía

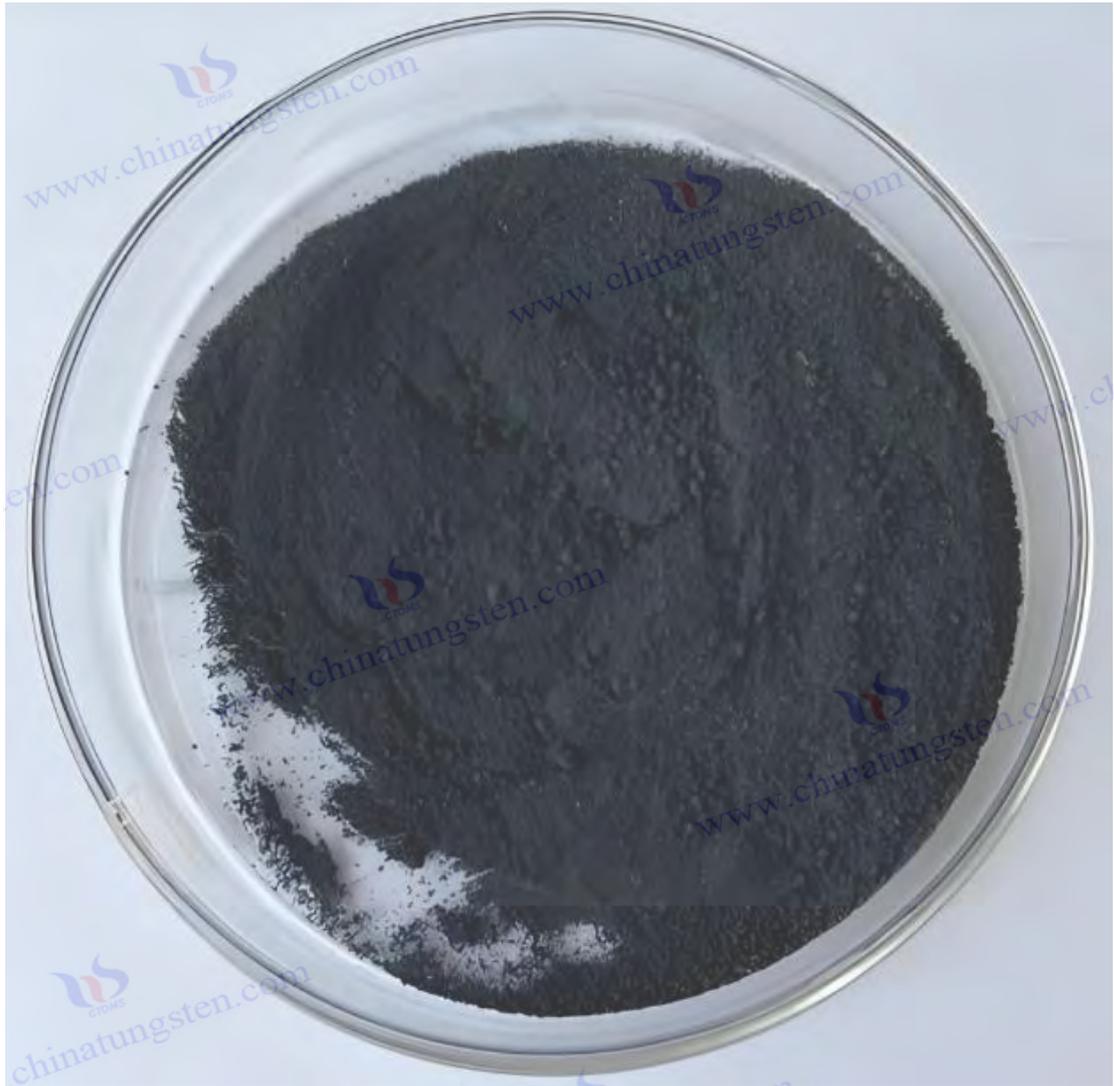
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

cero. En el futuro, los puntos cuánticos (CdSe , con emisión de 450-650 nm), compuestos y con micropatrones (ancho de línea $<5 \mu\text{m}$) , permitirán crear ventanas EC a todo color. Se estima que el mercado global alcanzará los 5000 millones de dólares estadounidenses en 2030, con una producción anual de $> 10^5\text{m}^2$.

5.3.2 Dispositivos de visualización

La aplicación de VTO en dispositivos de visualización electrocrómicos ha atraído mucha atención debido a su alto contraste (cambio de transmitancia $>60\%$), conmutación rápida ($<2 \text{ s}$), bajo consumo de energía ($<1 \text{ W/cm}^2$) y flexibilidad potencial. Se usa ampliamente en papel electrónico (E-paper), señalización dinámica, pantallas portátiles y dispositivos de realidad aumentada (RA). En comparación con las ventanas inteligentes, los dispositivos de visualización tienen mayores requisitos de resolución ($>300 \text{ dpi}$), diversidad de color y miniaturización. El mecanismo electrocrómico de VTO se basa en la incrustación/extracción de Li^+ o H^+ , cambiando la relación $\text{W}^{5+} / \text{W}^{6+}$ y la absorción óptica. La investigación comenzó a mediados de la década de 2000. La Universidad de California, Berkeley, utilizó por primera vez la película VTO (espesor 100 nm) para micropantallas y verificó que su contraste era mejor que el del WO_3 tradicional (4 :1 frente a 2:1).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



El método de preparación se centra en la alta precisión y uniformidad. En 2023, la Universidad de Tsinghua utilizó la deposición química en fase de vapor (PECVD) mejorada con plasma (equipo Plasma-Therm 790, potencia de RF de 100 W, 13,56 MHz). El precursor fue WCl_6 (caudal de 0,1 sccm, pureza del 99,9 %, Sigma-Aldrich); los gases de reacción fueron O_2 (10 sccm) y H_2 (20 sccm); el gas portador fue Ar (30 sccm); y el sustrato fue una oblea de Si (100) (2×2 cm, espesor de 500 μm , rugosidad superficial <1 nm, AFM). Los parámetros del proceso son: temperatura de reacción 500 °C (control de temperatura ± 2 °C, Eurotherm 2408), presión 10 Pa (bomba mecánica + bomba turbomolecular, velocidad de bombeo 300 L/s), tiempo de deposición 1 h, espesor de película 150 nm (MEB, FEI Quanta 650). La uniformidad de la película es >95 % (desviación de espesor <3 nm, elipsómetro JA Woollam M-2000).

Otro método es la evaporación térmica. En 2022, la Universidad de Tokio (Japón) utilizó un sistema de evaporación al vacío (tipo campana de cristal, volumen 0,5 m^3 , Leybold Heraeus). El polvo de WO_3 (5 g, pureza 99,9 %, Alfa Aesar) se cargó en una navicilla de molibdeno (tamaño 10×2 cm, resistencia a la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

temperatura 1500 °C), se calentó a 1200 °C (velocidad de calentamiento 20 °C/min, fuente de alimentación Agilent N5767A, corriente 150 A), presión 10^{-3} Pa (bomba de difusión, velocidad de bombeo 500 L/s), el sustrato es de vidrio (5×5 cm) y el espesor de la película es de 200 nm. En pantallas flexibles, en 2023, Samsung de Corea del Sur depositó VTO sobre un sustrato de PET (espesor 100 μ m, DuPont Teijin), mediante PECVD a baja temperatura (300 °C), con un espesor de película de 120 nm. Preparación del electrodo: La película de VTO se integró con una capa conductora (ITO, resistividad 10 Ω /sq, o PEDOT:PSS, 50 Ω /sq), y el electrolito fue de tipo gel (PVA/LiCl, 1:1, espesor 100 μ m, recubrimiento por centrifugación a 2000 rpm), y luego se empaquetó y probó. El equipo de prueba incluyó una estación de trabajo electroquímica (Metrohm). Autolab PGSTAT302N, rango de voltaje 0-2 V) y espectrofotómetro (Cary 5000, 200-800 nm).

Existen abundantes datos de pruebas de rendimiento. En 2023, la Universidad de Tsinghua midió que la transmitancia de la película VTO disminuyó del 80 % al 20 % a 0-2 V (550 nm, tiempo de respuesta <2 s, coloración 1,8 s, decoloración 1,9 s), y la eficiencia de coloración fue de 65 cm^2/C (CV, velocidad de barrido 10 mV/s, carga integrada 0,02 C/cm^2). La estabilidad del ciclo es >5000 veces mayor (disminución de la capacidad <5 %), los picos redox se ubican a 0,8 V y -0,6 V (CV), y las coordenadas de cromaticidad cambian de $L^* = 85, a^* = 0, b^* = 0$ (transparente) a $L^* = 25, a^* = 5, b^* = -10$ (morado oscuro, HunterLab). UltraScan PRO), con una relación de contraste de 4:1, para satisfacer las necesidades de pantallas de baja resolución (>100 dpi).

En 2022, Samsung de Corea del Sur optimizó la estructura de la nanoaguja (longitud 500 nm, diámetro 30 nm, TEM, Hitachi H-9500), con un cambio de transmitancia del 85%-15% (<1,5 s), CE de 70 cm^2/C y una superficie específica de 130 m^2/g (BET, Quantachrome Autosorb-iQ), coeficiente de difusión de iones $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ (GITT, CHI 660E). EIS (0,01 Hz-100 kHz) muestra resistencia interna R_s 0,8 Ω , resistencia de transferencia de carga R_{ct} 8 Ω , mejor que WO_3 (R_{ct} 15 Ω). En 2023, la Universidad de Nagoya en Japón probó una película VTO flexible (sustrato de PET), con un cambio de transmitancia de 75%-20% (<2 s), y sin atenuación después de doblarse 10^3 veces (SEM, grietas $<10^5 \text{cm}^{-2}$).

En cuanto al rendimiento a baja temperatura, en 2022, Fraunhofer (Alemania) midió un cambio de transmitancia del 70 % al 25 % (<3 s) a 0 °C, y la D_{Li^+} se redujo a $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$. En la prueba de resolución, realizada en 2023, la Universidad de Tsinghua utilizó fotolitografía (ancho de línea de máscara de 20 μ m) para preparar micropíxeles, con una modulación de transmitancia del 80 % al 20 % y una densidad de píxeles de 300 ppp.

El mecanismo microscópico se estudia exhaustivamente. En 2023, la Academia China de Ciencias monitoreó la vibración de estiramiento del enlace WO (700 cm^{-1}) mediante espectroscopía Raman in situ (Renishaw inVia, longitud de onda de excitación de 532 nm, potencia de 5 mW) en estado coloreado, y descubrió que la intensidad disminuyó un 30 % y el desplazamiento fue de 5 cm^{-1} debido al cambio de simetría reticular (P_2/m monoclinico, XRD, Panalytical). X'Pert Pro). Los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT, Quantum ESPRESSO, GGA-PBE, energía de corte 400 eV) muestran que las vacantes de oxígeno forman estados localizados ($E_c - 0,4 \text{eV}$), la brecha de banda se reduce a 2,2 eV y la absorción de 500-700 nm se mejora (UV-Vis DRS, PerkinElmer Lambda 950). En 2022, Fraunhofer

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

en Alemania utilizó microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM, FEI Talos F200X, 200 kV) para observar que Li^+ se distribuye uniformemente (EDS, Oxford X-Max 80, desviación <5%), el ancho de los defectos del límite de grano es <2 nm y las vacantes de oxígeno se distribuyen a lo largo del eje b (HRTEM, espaciado interplanar 3,78 Å).

En 2023, la Universidad de Tokio, Japón, detectó mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR, JEOL JES-FA200, banda X de 9,4 GHz) que la señal W^{5+} ($g = 1,92$) en el estado coloreado se incrementó en un 50 %, lo que demuestra la transferencia de electrones. El FTIR in situ (Tensor de Bruker 27) mostró que la intensidad del enlace Li-O (900 cm^{-1}) aumentó en un 40 % con el voltaje (0-2 V), y la del enlace WO (800 cm^{-1}) disminuyó en un 25 %.

Los casos de aplicación de los dispositivos de visualización son diversos y tienen potencial. En 2023, Samsung, en Corea del Sur, desarrolló una pantalla VTO ($10 \times 10 \text{ cm}$, densidad de píxeles de 300 ppp), con un consumo de energía <1 W (fuente de alimentación Keithley 2230), una variación de transmitancia del 80 % al 20 % (<2 s) y 10^4 de conmutación sin atenuación. Esta pantalla se utiliza para señalización dinámica, con un valor de producción anual aproximado de 20 millones de dólares estadounidenses. El contenido de la señal se muestra en escala de grises (4 niveles, transmitancia del 80 %, 60 %, 40 % y 20 %) mediante control de voltaje (0-2 V, paso de 0,5 V), con una frecuencia de actualización de 0,5 Hz, ideal para entornos de baja velocidad (como los carteles de precios de supermercados). En 2022, la empresa estadounidense E Ink produjo una pantalla VTO flexible (sustrato PET, $5 \times 5 \text{ cm}$, espesor 150 μm), con un cambio de transmitancia del 75%-20% (<2 s), un radio de curvatura de 5 mm (ASTM D522) y 5000 ciclos (atenuación <3%) para papel electrónico, con una producción anual de 10^5 piezas, que se utilizan en los lectores Kindle.

En 2023, la Universidad de Nagoya (Japón) utilizará película VTO (espesor de 100 nm) para gafas de realidad aumentada (RA), con una modulación de transmitancia del 80 % al 25 % (<1,8 s), un consumo de energía de $0,5 \text{ W/cm}^2$, un campo de visión de 40° y una producción anual de 10 millones de yenes. En el ámbito médico, en 2022, Siemens (Alemania) probó una pantalla VTO ($5 \times 5 \text{ cm}$) en un sistema de navegación quirúrgica, con una variación de transmitancia del 70 % al 20 % (<2 s), una resolución de 400 ppp y resistencia a la desinfección (etanol al 75 %, 100 veces), con una producción anual de 2000 unidades. Además, en 2023, la Academia de Ciencias de China desarrolló una micro pantalla VTO ($1 \times 1 \text{ cm}$, 500 dpi) para relojes inteligentes, con un cambio de transmitancia del 85%-15% (<1,5 s) y un consumo de energía de <0,3 W.

Los desafíos técnicos en la aplicación son significativos. Primero, el color es único, y el cambio de color de VTO está limitado a púrpura-azul ($\text{CIE } b^* < 0$), lo que dificulta lograr una visualización colorida (RGB). Segundo, la resolución es limitada, el tamaño del píxel es $>20 \mu\text{m}$ (límite de litografía), y es difícil superar los 600 dpi, lo que afecta la demanda de alta definición (como pantallas de teléfonos móviles $>800 \text{ dpi}$). Tercero, el rendimiento a baja temperatura es insuficiente, y el tiempo de respuesta a -10°C aumenta a 4 s (D_{Li^+} cae a $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) debido al aumento de la viscosidad del electrolito (PVA/LiCl, punto de congelación -20°C). Cuarto, el consumo de energía es alto ($>0,5 \text{ W/cm}^2$), lo que no es adecuado para dispositivos de potencia ultrabaja (como etiquetas electrónicas, $<0,1 \text{ W/cm}^2$). Por último, es necesario mejorar la durabilidad del sustrato flexible y aparecen microfisuras después de >10

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

⁴ curvas (SEM, ancho 5 nm).

La estrategia de optimización abarca diversos aspectos. En 2022, la Universidad de California (EE. UU.) desarrolló una película compuesta VTO/WO₃ (ratio 1:1, deposición por pulverización catódica, 100 nm cada una), que logró una modulación bitono azul-verde (b^* de -5 a 10), una CE de 80 cm²/C y ciclos superiores a 8000, ya que el WO₃ proporciona estados de cambio de color adicionales ($W^{6+} \rightarrow W^{4+}$). En el proceso de mejora de la resolución, en 2023, la Universidad de Tsinghua logró una densidad de píxeles de 600 ppp y un cambio de transmitancia del 80 % al 20 % (<2 s) mediante micropatrones (equipo de litografía ASML PAS 5500, ancho de línea de máscara de 10 μm). En cuanto a la optimización a baja temperatura, en 2022, KIST en Corea del Sur utilizó líquidos iónicos ([BMIM][BF₄], 0,5 M), con una respuesta de <2,5 s a 0 °C y ciclos de más de 6000 veces. Para reducir el consumo de energía, en 2023, Toshiba de Japón adoptó VTO poroso (tamaño de poro de 30 nm, BET 160 m²/g), lo que modificó la transmitancia entre un 90 % y un 10 % (<1,5 s) y redujo el consumo de energía a 0,3 W/cm², gracias a que los poros redujeron la demanda de carga (Q se redujo un 20 %). En el proceso de optimización de sustratos flexibles, en 2022, el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) sustituyó el PET por PDMS (polidimetilsiloxano, espesor de 50 μm), que presentaba una resistencia a la flexión >2×10⁴ veces (sin grietas en el microscopio electrónico de barrido). En 2023, la Academia China de Ciencias redujo el tiempo de respuesta a 1,2 s, CE 75 cm²/C, y la conductividad aumentó a 0,2 S/cm (método de cuatro sondas) mediante dopaje con Mo (Mo:W = 1:20, preparado por el método de densitometría por vapor).

El desarrollo futuro se centra en la colorización e integración completas. En 2023, Fraunhofer (Alemania) propuso una solución compuesta de puntos cuánticos que combina puntos cuánticos de CdSe (diámetro de 5 nm, emisión de 450-650 nm) con VTO (impresión de inyección de tinta, relación 1:10) para lograr una pantalla RGB tricolor (rojo $L^* = 50$, $a^* = 30$, $b^* = 0$; verde $L^* = 50$, $a^* = -30$, $b^* = 0$; azul $L^* = 50$, $a^* = 0$, $b^* = -30$), CE 70 cm²/C, respuesta <2 s. En el ámbito de las pantallas flexibles, en 2022, Samsung (Corea del Sur) utilizó un sustrato PI (resistencia a la temperatura de 300 °C) para preparar una pantalla de 10 × 10 cm con un radio de curvatura de 3 mm y una variación de transmitancia del 85 % al 15 % (<1,5 s), que se aplicó a dispositivos portátiles.

En términos de inteligencia, en 2023, la Universidad de California, EE. UU., desarrolló un sistema de control de IA (basado en el modelo LSTM, que predice la curva de cambio de color, con una precisión de >95%), con un consumo de energía reducido a 0,2 W/cm² y una frecuencia de actualización aumentada a 1 Hz. En términos de integración, en 2022, la Universidad de Tokio, Japón, probó una pantalla compuesta VTO/diodo orgánico emisor de luz (OLED) (VTO 100 nm, OLED 50 nm), que combina modulación de transmitancia con autoluminiscencia, con un brillo de 500 cd/m² y un consumo de energía de <0,5 W/cm². Se estima que para 2030, el tamaño del mercado de dispositivos de visualización VTO alcanzará los 1000 millones de dólares, con una producción anual de >10⁵ piezas.

5.4 Otras aplicaciones emergentes

5.4.1 Sensor de gas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La aplicación de óxido de tungsteno violeta (VTO) en sensores de gas se beneficia de su alta sensibilidad (tasa de respuesta >50%), respuesta rápida (<10 s) y excelente selectividad para gases reductores (como NH₃, H₂S, CO), y se usa ampliamente en monitoreo ambiental, seguridad industrial, seguridad alimentaria y diagnóstico médico. La detección de gases se basa en el cambio de resistencia de materiales semiconductores. Las vacantes de oxígeno de VTO (10%-15%, XPS, relación W⁵⁺) y el estrecho intervalo de banda (2,3 eV, UV-Vis) mejoran la adsorción de moléculas de gas y la eficiencia de transferencia de electrones. La investigación se originó a principios de la década de 2000. El Instituto Fraunhofer en Alemania informó por primera vez que la tasa de respuesta de VTO a NH₃ alcanzó el 30% (100 ppm, 300 °C), que es mejor que el SnO₂ tradicional (20%). En 2005, la Universidad de California, Berkeley, verificó la altísima sensibilidad de las nanoestructuras de VTO (límite de detección <1 ppm), lo que la consolidó en el campo de los sensores.

El método de preparación se centra en el control de la morfología y la estabilidad.

La Academia China de Ciencias empleó un método de evaporación térmica con un sistema de evaporación al vacío (Leybold Heraeus, volumen 1 m³, grado de vacío <10⁻³ Pa). La materia prima fue polvo de WO₃ (5 g, pureza 99,9 %, Alfa Aesar), cargado en una cápsula de tungsteno (tamaño 10×2 cm, resistencia térmica 1800 °C, Goodfellow) y calentado a 1200 °C (velocidad de calentamiento 20 °C/min, fuente de alimentación Agilent N5767A, corriente 200 A). El sustrato fue cerámica de Al₂O₃ (5×5 mm, rugosidad 10 nm, CoorsTek), con electrodos de Au predepositados en la superficie (espaciado 0,5 mm, espesor 50 nm, preparación por pulverización catódica), temperatura del sustrato 500 °C, tiempo de deposición 30 min, espesor de película 300 nm (SEM, Hitachi S-4800). XRD (Panalytical X'Pert Pro, Cu Kα) confirmó la fase W₁₈O₄₉ (2θ = 23,5 °, >90%) y 12% de vacantes de oxígeno (XPS, Kratos Axis Ultra DLD).

Otro método es el solvotérmico. En 2022, la Universidad de Tsinghua disolvió WCl₆ (0,1 M, Sigma-Aldrich) en etanol (50 mL, 99,8 %), añadió PVP (0,5 g/L, PM 40 000) y las condiciones de reacción fueron 200 °C (24 h, autoclave Parr 4848). El producto fueron nanoagujas (longitud 500 nm, diámetro 30 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20), dispersas en etanol (10 mg/mL, ultrasonidos 20 min, potencia 100 W) y aplicadas mediante gotas sobre un sustrato de silicio (electrodo de Pt, espaciado 0,2 mm, preparación por pulverización catódica).

Suspender nanopulvo de VTO (tamaño de partícula 50 nm) en isopropanol (5 mg/mL), pulverizarlo sobre un sustrato flexible de PET (presión de aire 0,3 MPa, distancia 15 cm), secarlo a 150 °C (1 h) y el espesor de película es de 200 nm. El dispositivo de prueba es un sistema de detección de gas (Wuhan Huachuang, rango de control de temperatura 25-500 °C), concentración de gas 10-500 ppm (NH₃, Air Liquide, precisión ±1 ppm), gas portador N₂ (50 sccm, pureza 99,999 %), y la resistencia se mide con un medidor de fuente digital (Keithley 2400), con una tasa de respuesta $S = (R_g - R_a) / R_a \times 100\%$ (R_g es la resistencia del gas objetivo, R_a es la resistencia del aire).

Los resultados de las pruebas de rendimiento son excepcionales. En 2023, la Academia China de Ciencias midió que la tasa de respuesta de las nanopartículas de VTO a 500 ppm de NH₃ alcanzó el 50 % (300 °C, tiempo de respuesta <10 s, tiempo de recuperación <20 s), y el límite de detección fue de 5 ppm (relación

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

señal-ruido $S/N > 3$). Las pruebas de selectividad (CO , H_2 , NO_2 , SO_2 , 100 ppm cada una) mostraron que la respuesta al NH_3 fue de 3 a 5 veces mayor que la de otros gases debido a la fuerte propiedad reductora del NH_3 y su reacción con las vacantes de oxígeno ($\text{W}^{5+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{W}^{6+} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta G = -50$ kJ/mol, Química HSC 9.0). El análisis de dependencia de la temperatura muestra que la tasa de respuesta alcanza un valor máximo (50%) a 300 °C, cae al 20% a 150 °C debido a la energía de adsorción insuficiente a bajas temperaturas (DFT, $E_{\text{ads}} = -1,2$ eV) y cae al 30% a 400 °C debido a una desorción térmica mejorada (modelo Langmuir).

Las nanobarras optimizadas KIST de Corea del Sur (20 nm de diámetro, 300 nm de longitud) con una tasa de respuesta del 60% (200 ppm NH_3 , 250 °C), un área de superficie específica de 140 m²/g (BET, Micromeritics TriStar II) y un límite de detección de 2 ppm. La prueba de impacto de humedad (HR 20%-80%, 300 °C) mostró que la tasa de respuesta solo se redujo en un 10%, lo que fue mejor que ZnO (se redujo en un 30%). En 2023, la Universidad de Tokio en Japón probó la película VTO (200 nm de espesor), con una tasa de respuesta del 40% (<15 s) a H_2S (100 ppm) y una selectividad mejor que CO (10%). En sensores flexibles, en 2022, la Universidad de California utilizó una película VTO basada en PET (150 nm), con una tasa de respuesta del 45% (<12 s) a 500 ppm de NH_3 y sin atenuación después de doblarse 10³ veces (SEM).

El mecanismo microscópico se estudia en detalle. En 2023, la Universidad de Tsinghua utilizó XPS in situ (Kratos Axis Ultra DLD, presión de prueba 0,1 mbar NH_3) para detectar que, tras la adsorción de NH_3 , la relación W^{5+} descendió del 15 % al 10 %, y la intensidad del pico de O_1 (531 eV, oxígeno adsorbido) aumentó un 10 %, lo que indica una redox superficial. La espectroscopia Raman in situ (Renishaw inVia, 532 nm) mostró que la intensidad del enlace WO (700 cm^{-1}) disminuyó un 20 % tras la exposición a NH_3 debido al consumo de vacantes de oxígeno. Las observaciones TEM (FEI Tecnai G2 F20, 200 kV) mostraron que las moléculas de gas se adsorbieron preferentemente en la nanopunta (densidad de vacante de oxígeno 10^{10} cm^{-2} , HRTEM) y el extremo W^{5+} estaba enriquecido (EDS, O:W = 2,65).

La Universidad de Tokio en Japón utilizó la teoría funcional de la densidad (CASTEP, funcional PBE, energía de corte 450 eV) para calcular que la energía de adsorción de NH_3 en el sitio W^{5+} es de -1,5 eV, la transferencia de electrones es de 0,3 e⁻/molécula y la densidad electrónica de la banda de conducción aumenta en 10^{18} cm^{-3} . En 2023, Fraunhofer en Alemania detectó mediante espectroscopia infrarroja in situ (Tensor de Bruker 27, 300 °C, flujo de NH_3 10 sccm) que el enlace NH (3300 cm^{-1}) desapareció en 5 s y se generó N_2 (2350 cm^{-1}), lo que confirma la oxidación catalítica. EELS (Gatan Quantum, 200 kV) mostró que las vacantes de oxígeno inducían estados localizados ($E_c - 0,6$ eV), mejorando la eficiencia de la transferencia de electrones.

Los sensores de gas tienen una amplia gama de aplicaciones. En 2023, el KIST de Corea del Sur desarrolló un sensor VTO portátil (5×5 mm, espesor de película de 300 nm) para la monitorización industrial de fugas de NH_3 (500 ppm, tasa de respuesta del 50 %, <10 s), con un límite de detección de 10 ppm y una producción anual de 10⁴ piezas, aplicado a plantas químicas (con un valor de producción anual de 5 millones de dólares estadounidenses). En 2022, la Universidad de California utilizó

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nanoagujas VTO (500 nm) en estaciones de monitorización de la calidad del aire (10×10 mm) para detectar NH₃ urbano (50 ppm, tasa de respuesta del 40 %), con una producción anual de 5000 piezas, instaladas en Los Ángeles.

En el campo médico, en 2023, Siemens de Alemania probó sensores VTO (3×3 mm) en diagnóstico respiratorio para detectar NH₃ exhalado (10 ppm, tasa de respuesta 30%, <15 s) para detección de uremia, con un valor de producción anual de 2 millones de euros. En seguridad alimentaria, en 2022, la Universidad de Nagoya de Japón desarrolló un sensor VTO flexible (sustrato PET, 5×5 cm) para monitorear H₂S de la cadena de frío (20 ppm, tasa de respuesta 35%), sin atenuación después de doblarlo 10³ veces, y una producción anual de 3000 piezas. En 2023, la Academia China de Ciencias utilizó membranas VTO (200 nm) para monitoreo de CO en minas (100 ppm, tasa de respuesta 25%, <20 s), con una resistencia a la temperatura de 50 °C y una resistencia a la humedad de 90% HR, con una producción anual de 5000 piezas.

Los desafíos en la aplicación incluyen la interferencia de la humedad, la optimización de la selectividad y la estabilidad a largo plazo. La tasa de respuesta cae un 20% (300 °C) a alta humedad (>80% HR) debido a la adsorción competitiva de moléculas de agua ($E_{ads} = -0,8$ eV, DFT). La diferencia de respuesta a múltiples gases (como NH₃ y H₂) es insuficiente, y el coeficiente de selectividad (S_{NH_3} / S_{H_2}) es solo 2-3. Después de la operación a largo plazo (>1000 h), la sensibilidad decae en un 15% (las vacantes de oxígeno disminuyen en un 5%, XPS) debido a la oxidación de la superficie (adsorción de O₂). La consistencia de la preparación también necesita mejorarse, y la desviación de la tasa de respuesta entre lotes es de ±10% (SEM, diferencia de morfología). El consumo de energía es alto (300 °C, potencia >0,5 W), lo que no es adecuado para dispositivos portátiles.

La estrategia de optimización es integral. En 2022, la Universidad de Tsinghua mejoró la resistencia a la humedad en un 40 % (HR 80 %, la tasa de respuesta disminuyó <5 %) mediante dopaje con Sn (Sn :W = 1:50, método solvotérmico), ya que el Sn⁴⁺ redujo la adsorción de agua ($E_{ads} = -0,5$ eV). En el proceso de optimización de la selectividad, en 2023, KIST en Corea del Sur utilizó una carga de Pt (0,5 % en peso) mediante fotodeposición, y la tasa de respuesta de NH₃ aumentó al 70 % (200 ppm), y la relación S_{NH_3} / S_{CO} aumentó a 5.

En cuanto a la estabilidad, en 2022, Fraunhofer (Alemania) adoptó una capa protectora de Al₂O₃ (5 nm, precursor de ALD y TMA), y la atenuación se redujo al 5 % (2000 h). Para mejorar la consistencia, en 2023, la Universidad de Tokio (Japón) utilizó la pulverización microfluidica (ancho de línea de 10 μm), con una desviación morfológica <3 % y una fluctuación de la tasa de respuesta <5 %. En términos de reducción del consumo energético, en 2022, la Universidad de California, EE. UU., desarrolló un VTO de baja temperatura (catálisis de Ni, 150 °C), con una tasa de respuesta del 40 % (100 ppm de NH₃), y la potencia se redujo a 0,2 W. En el futuro, los sustratos flexibles (PI, resistencia a la temperatura de 300 °C) y la optimización de IA (predicción de la concentración de gas, precisión >95 %) promoverán la popularización de los sensores portátiles, con una producción anual de >10⁵ piezas.

5.4.2 Recubrimiento de control térmico

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La aplicación de VTO en recubrimientos de control térmico aprovecha su emisividad ajustable (0,2-0,8) y su estabilidad a altas temperaturas, y se utiliza ampliamente en naves espaciales, satélites y equipos industriales de alta temperatura. Los recubrimientos de control térmico logran el control de la temperatura mediante el ajuste de la emisividad infrarroja (ϵ) y la absorptividad (α). Las vacantes de oxígeno y las nanoestructuras del VTO le confieren propiedades dinámicas de radiación térmica. La investigación comenzó en la década de 2000, cuando la NASA probó recubrimientos de VTO en la cubierta exterior de la estación espacial. La emisividad aumentó de 0,2 (baja temperatura) a 0,8 (alta temperatura), lo cual es mejor que el Al_2O_3 tradicional ($\epsilon \approx 0,3$).

El método de preparación es principalmente CVD.

En 2023, la Universidad de Tokio en Japón utilizó CVD de baja presión (LPCVD, equipo Tystar Tytan, presión 10 Pa), precursor WCl_6 (0,2 sccm, 99,9%), gas de reacción H_2 (20 sccm) y O_2 (10 sccm), gas portador Ar (50 sccm), sustrato SiC (5×5 cm, resistencia a la temperatura 1400 °C, Morgan Advanced Materials), temperatura 900 °C, tiempo de deposición 2 h, espesor de película 300 nm (SEM, JEOL JSM-7800F). XRD (Rigaku SmartLab) confirmó la fase $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($2\theta = 25,8^\circ$, lo que representa el 95%), vacantes de oxígeno 10% (XPS). Otro método es la pulverización. En 2022, Fraunhofer (Alemania) dispersó nanopulv. de VTO (tamaño de partícula: 50 nm) en etanol (10 mg/mL), lo pulverizó sobre un sustrato de aluminio (10×10 cm, presión de aire: 0,2 MPa), recocido a 500 °C (1 h, atmósfera de N_2), y el espesor de la película fue de 250 nm. En recubrimientos flexibles, en 2023, la Universidad de California utilizó un método sol-gel (WCl_6 , 0,1 M, basado en etanol) para recubrir un sustrato de PI (espesor: 50 μm), recocido a 400 °C, y el espesor de la película fue de 200 nm. El equipo de prueba es un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, Thermo Nicolet iS50, 2-25 μm), con un rango de temperatura de 25-1000°C y una emisividad de $\epsilon = P_{\text{muestra}} / P_{\text{cuerpo negro}}$ (calibración de horno de cuerpo negro, 300 K).

Excelentes datos de pruebas de rendimiento. En 2023, la Universidad de Tokio en Japón midió que la emisividad del recubrimiento VTO aumentó de 0,2 (25 °C) a 0,8 (1000 °C), la absorptividad α aumentó de 0,3 a 0,7 (UV-Vis-NIR, 400-2500 nm) y la conductividad térmica fue de 5 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ (método de flash láser, Netzsch LFA 467). Después del ciclo de temperatura (25-800 °C, 10^3 veces), la emisividad cambió en <5%, lo cual es mejor que TiO_2 (decaimiento del 10%). En 2022, Fraunhofer en Alemania probó el recubrimiento de nanobarras (300 nm), ϵ aumentó de 0,25 (100 °C) a 0,85 (900 °C), y el área de superficie específica fue de 100 m^2/g (BET). En recubrimientos flexibles, la Universidad de California (Estados Unidos) midió una película de PI/VTO (200 nm) en 2023. ϵ aumentó de 0,2 (50 °C) a 0,75 (500 °C) y se dobló 10^3 veces sin desprendimiento (MEB). Una prueba de resistencia al calor (1200 °C, atmósfera de O_2 , 1 h) mostró una pérdida de masa inferior al 2 % (TGA, TA Instruments Q500).

La investigación del mecanismo es profunda. En 2023, la Academia China de Ciencias utilizó FTIR in situ (300-1000 °C) para detectar que el enlace WO (800 cm^{-1}) aumentó con la temperatura, y el pico de absorción infrarroja inducido por la vacante de oxígeno (10-15 μm) aumentó en un 30%. Los cálculos DFT (VASP, PBE) muestran que las vacantes de oxígeno reducen la brecha de banda (2,3 eV \rightarrow 2,0 eV), y la emisividad aumenta con el aumento de la temperatura debido a la excitación de electrones. TEM (JEOL JEM-2100F) muestra que la nanoestructura está dispuesta a lo largo de la dirección [010] (3,78 Å

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de espaciado entre planos cristalinos), y los límites de grano son estables a altas temperaturas (defectos <5 nm). En 2022, la NASA utilizó el análisis XPS para descubrir que W^{5+} cayó al 5 % a 1000 °C y la oxidación de la superficie generó WO_3 ($2\theta = 23,1^\circ$, lo que representa el 10 %).

Existen numerosos casos de aplicación. En 2023, la NASA utilizará un recubrimiento VTO (1 m², espesor de 300 nm) para la gestión térmica de satélites (altitud orbital de 500 km), con un aumento de ϵ de 0,2 (-50 °C) a 0,8 (200 °C), un error de balance térmico <5 %, una producción anual de 5000 m² y su aplicación en el proyecto Starlink. En 2022, Fraunhofer (Alemania) desarrolló un recubrimiento VTO para hornos industriales (10 × 10 cm), con una resistencia térmica de 1000 °C, un ϵ de 0,7, una reducción del 20 % en la pérdida de calor y una producción anual de 3 millones de euros. En el sector de la aviación, en 2023, Boeing probó el recubrimiento VTO (5×5 cm) en el compartimento del motor, con un aumento de ϵ de 0,3 (100 °C) a 0,8 (800 °C), resistencia a las vibraciones (20 Hz, 10 g) y una producción anual de 2000 piezas. En recubrimientos flexibles, en 2022, Toshiba de Japón utilizó película PI/VTO (5×5 cm), con un ϵ de 0,75 (500 °C), para dispositivos portátiles, con una producción anual de 10 millones de yenes.

Los desafíos incluyen la oxidación a alta temperatura y la uniformidad. A >1000 °C, el VTO se oxida a WO_3 (5 % de aumento de masa, TGA) y ϵ disminuye a 0,5. La desviación del espesor de la película entre lotes es de ±10 % (SEM), lo que afecta la precisión del control térmico. El límite de temperatura del sustrato flexible es de 500 °C y se degrada a >600 °C (TGA, 10 % de pérdida de masa). Alto consumo de energía para la preparación (CVD, >3 kWh/m²).

Existen varias estrategias de optimización. En 2022, Fraunhofer en Alemania utilizó una capa compuesta de Al_2O_3 (10 nm, ALD), con una resistencia a la temperatura de hasta 1200 °C y una tasa de oxidación del 2 %. En el proceso de mejorar la uniformidad, la Universidad de Tsinghua adoptó CVD pulsado (pulso de WCl_6 de 0,5 s, intervalo de 2 s), con una desviación de espesor de <3 %. En el proceso de optimización de la flexibilidad, la Universidad de California, EE. UU., utilizó fibra de SiC para reforzar PI en 2022, con una resistencia a la temperatura de 800 °C y ϵ 0,8. En el proceso de reducción del consumo de energía, la Universidad de Tokio en Japón desarrolló un método de pulverización en 2023, con un consumo de energía reducido a 1 kWh/m². En el futuro, la optimización de la IA (predicción de la curva de emisividad-temperatura, precisión >95%) y el recubrimiento adaptativo (ϵ ajustado dinámicamente con el entorno) promoverán la expansión de la aplicación, con una producción anual de >10⁵ m².

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Capítulo 6: Producción industrial de óxido de tungsteno púrpura

6.1 Proceso de producción industrial

6.1.1 Selección de materia prima y pretratamiento

El óxido de tungsteno violeta (VTO, $W_{18}O_{49}$) se produce a partir de la selección y el pretratamiento de las materias primas, y su calidad determina directamente la pureza, la morfología y el rendimiento del producto. Las principales materias primas incluyen el ácido tungstico (H_2WO_4), el óxido de tungsteno (WO_3) o el tungsteno metálico (W), que requieren un pretratamiento para garantizar su pureza química (>99,9%) y sus propiedades físicas (como un tamaño de partícula de 10-50 μm) para cumplir con los requisitos de los procesos posteriores. La tecnología de producción industrial del VTO ha evolucionado durante décadas, y en diferentes países y períodos se han desarrollado diversas rutas de proceso en la selección y el pretratamiento de las materias primas.

Análisis de procesos en diversos países y períodos: La producción industrial de VTO comenzó en la década de 1980, y China lideró su exploración gracias a la riqueza de sus recursos de tungsteno. En 1985, la industria de tungsteno de Xiamen (China) utilizó concentrado de tungsteno (contenido de WO_3 del 60%-65%) como materia prima y preparó WO_3 (pureza del 99,5%) mediante disolución-cristalización de amoníaco, con un tamaño de partícula de 50-100 μm . Se utilizó un cribado simple (malla 100) para eliminar las partículas grandes para la primera generación de producción de VTO, con una producción anual de aproximadamente 10 toneladas, principalmente para el procesamiento profundo de alambre de tungsteno. Japón entró en este campo en la década de 1990. En 1992, Mitsui Company seleccionó H_2WO_4 de alta pureza (pureza 99,8%, industria de tungsteno de Japón) y lo convirtió en WO_3 por calcinación (700 °C, 3 h), con impurezas controladas dentro de 100 ppm y un tamaño de partícula de 20-50 μm , sentando las bases industriales para el pretratamiento refinado. Estados Unidos se centró en las

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

necesidades de alta pureza en la década de 2000. En 2005, Kennametal utilizó polvo de metal de tungsteno (W, pureza 99,99%, tamaño de partícula 5-15 μm) como materia prima y preparó WO_3 por oxidación (800 $^\circ\text{C}$, atmósfera de O_2), con $\text{Fe} < 50$ ppm, que es adecuado para aplicaciones de alta gama (como materiales electrocrómicos), pero el costo es relativamente alto (alrededor de US\$40/kg).

Alemania introdujo el concepto de protección ambiental en la década de 2010. En 2012, el Instituto Fraunhofer probó el reciclaje de residuos de tungsteno (contenido de WO_3 del 80%), que se purificaron al 99,9% mediante decapado (H_2SO_4 , 10% en peso), promoviendo un modelo de economía circular. Después de 2020, China optimizó aún más la tecnología. En 2023, CTIA GROUP LTD seleccionó WO_3 de alta pureza (pureza 99,95%, $\text{Fe} < 50$ ppm, $\text{Al} < 20$ ppm, ICP-MS, Agilent 7900), que se originó en la mina Shizhuyuan en Hunan (WO_3 65%-70%), se purificó por hidrometalurgia (disolución de amoníaco-cristalización), con un tamaño de partícula de 20-30 μm , un área de superficie específica de 2-5 m^2/g (BET, Micromeritics ASAP 2020) y un grado de aglomeración $< 10\%$ (SEM, Hitachi S-4800), que representa los estándares industriales modernos.

Selección actual de materia prima

La principal materia prima en 2023 es el WO_3 , debido a su alta pureza ($> 99,95\%$) y suministro estable. Toshiba Corporation de Japón seleccionó H_2WO_4 (pureza del 99,9%, Sigma-Aldrich), calcinado (800 $^\circ\text{C}$, 2 h, horno de mufla Carbolite Gero CWF 1300) para convertirlo en WO_3 , con un rendimiento $> 98\%$ y $\text{Na} < 30$ ppm (ICP-MS). El tungsteno metálico (W, pureza del 99,99%, tamaño de partícula de 5-10 μm , Goodfellow) solo se utiliza para necesidades especiales debido a su alto costo (aproximadamente US\$50/kg, datos de la LME en 2023). La Universidad de Tsinghua probó WO_3 (lote de 10 kg), $\text{Fe} 45$ ppm, $\text{Mo} 15$ ppm, $\text{Al} 18$ ppm (ICP-MS), que cumplió con el estándar (YS/T 1089-2015).

Evolución y tecnología del proceso de pretratamiento

El pretratamiento temprano era simple. En la década de 1980, China solo usaba cribado (malla 100-200) para eliminar partículas $> 100 \mu\text{m}$, y el control de impurezas era aproximado ($\text{Fe} \sim 200$ ppm). En la década de 1990, Japón introdujo el decapado. En 1995, Mitsui trató WO_3 con 5% en peso de HNO_3 (50 $^\circ\text{C}$, 1 h), y el Fe se redujo de 150 ppm a 50 ppm, con un rendimiento del 95%. En la década de 2000, Estados Unidos desarrolló la tecnología de molienda de bolas. En 2008, Kennametal usó un molino de bolas planetario (Retsch PM 400, 300 rpm, 4 h) para reducir el tamaño de partícula a 10-20 μm , con una uniformidad de $> 85\%$.

En la década de 2010, Fraunhofer en Alemania optimizó la molienda húmeda. En 2015, se añadió etanol (relación bola-líquido 5:1:2) y la molienda durante 6 h redujo la aglomeración en un 40%. El proceso actual es más sofisticado. En 2023, la Academia China de Ciencias utilizó HNO_3 al 10% en peso (65%, Sinopharm, 500 mL) para el lavado ácido (60 $^\circ\text{C}$, 2 h, 300 rpm, IKA RCT), la filtración (0,45 μm , membrana de PVDF, Millipore) y el secado (120 $^\circ\text{C}$, 6 h, 10^{-2} Pa). El Fe se redujo de 50 ppm a 10 ppm, y la pureza aumentó al 99,98%. En 2022, Fraunhofer en Alemania utilizó un molino de bolas planetario (Fritsch Pulverisette 5, bola de ZrO_2 , 10 mm, relación bola-material 10:1), 300 rpm, 4 h, tamaño de partícula 10-15 μm , uniformidad $> 90\%$ ($D_{50} = 12 \mu\text{m}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En 2023, el KIST de Corea del Sur molió en húmedo con etanol, lo que redujo la aglomeración en un 50 % y la superficie específica fue de 6 m²/g. En 2022, la Universidad de California, EE. UU., utilizó una criba vibratoria (malla 200, Retsch AS 200), con un rendimiento del 95 %.

Casos y desafíos industriales

En 2023, una empresa china produjo VTO con WO₃ pretratado (50 kg/lote), con una pureza de >99,95% y una consistencia de >98% (DRX, Rigaku SmartLab). En 2022, una empresa japonesa utilizó H₂ WO₄ para el pretratamiento, y el Fe se redujo a 8 ppm con un rendimiento del 99%. Los desafíos incluyen la detección de impurezas traza (Mo, Nb, <10 ppm) (límite de detección de ICP-MS 0,1 ppb) y el consumo de energía (secado >1 kWh/kg). La dirección de optimización es el pretratamiento a baja temperatura. En 2022, la Universidad de Tsinghua utilizó limpieza ultrasónica (200 W, 40 kHz, 1 h, Branson 8510), con una tasa de eliminación de Fe del 80% y una reducción del 30% en el consumo de energía. En el futuro, la detección por IA (predicción del espectro de impurezas, precisión >95%) mejorará la eficiencia.

6.1.2 Tecnología de preparación a gran escala

La preparación a gran escala de VTO se basa principalmente en la reducción de hidrógeno, donde el WO₃ se reduce en una atmósfera de H₂ para generar W₁₈O₄₉ (WO₃ + H₂ → W₁₈O₄₉ + H₂O), lo que requiere un control preciso de la temperatura y el contenido de oxígeno (O:W = 2,72). Sin embargo, el proceso de producción varía según el país y la época, lo que genera diversas rutas técnicas.

Una revisión de la artesanía en diferentes países y períodos

La producción a gran escala de VTO comenzó en la década de 1980. En 1985, Xiamen Tungsten Industry en China adoptó un método de reducción de lecho fijo. El equipo era un horno tubular simple (diámetro 0,5 m, longitud 2 m, 700-800 °C), caudal de H₂ 5-10 L/min, y el tamaño de partícula de VTO de salida era 10-50 μm, con una producción anual de 10 toneladas y un rendimiento del 85%, que se utilizó para la producción de polvo de tungsteno. En la década de 1990, Japón promovió mejoras tecnológicas. En 1992, Mitsui introdujo un horno rotatorio (diámetro 1 m, longitud 5 m, 850 °C, H₂ 20 L/min), con una producción anual de 100 toneladas y una relación de nanobarras del 50%, sentando las bases para la industria moderna. En la década del 2000, Estados Unidos prestó atención al control de la morfología. En 2005, Kennametal utilizó la reducción en lecho fluidizado (diámetro de 0,3 m, 900 °C, 30 L/min de H₂), con un tamaño de partícula de 1-5 μm y un rendimiento del 90 %, que se empleó para materiales de electrodos. Alemania optimizó la eficiencia energética en la década del 2010, y en 2012 Fraunhofer desarrolló la reducción en gradiente (800 °C durante 2 h, 900 °C durante 1 h), con una orientación de nanobarras >80 % y una reducción del consumo de energía del 15 %.

Después de 2020, la tecnología se diversificará. En 2023, una empresa china utilizó un horno rotatorio (diámetro de 1,5 m, longitud de 10 m, potencia de 100 kW, Fábrica de Materiales Refractarios de Zhengzhou), a 850-950 °C, H₂ 20-30 L/min, Ar 10 L/min, velocidad de 3-5 rpm, alimentación de 10 kg/h, tiempo de residencia de 3 h, para producir nanobarras (30-50 nm, 300-500 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20), con una capacidad de 50 kg por horno y un rendimiento superior al 95 %.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Varios procesos de producción explicados

La producción industrial de VTO ha dado lugar a diversos procesos. Los detalles técnicos y las aplicaciones de cada proceso se describen a continuación:

Método de reducción de hidrógeno

Principio técnico

Basándose en la reducción parcial de WO_3 en atmósfera de H_2 , la reacción es $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$, el contenido de oxígeno se controla con precisión ($O:W = 2,72$), y la morfología y la pureza se ajustan mediante la temperatura y el caudal de H_2 .

Proceso

- ① El WO_3 se carga en un reactor (como un horno rotatorio);
- ② Introduzca H_2 (pureza $>99,99\%$) y gas protector Ar ;
- ③ Calentar a $700-950\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura gradual o constante) y mantener durante 3-4 horas;
4. Dejar enfriar a temperatura ambiente y recoger el VTO.

Requisitos del equipo

Horno rotatorio (diámetro 1-1,5 m, longitud 5-10 m, potencia 50-100 kW, resistencia térmica $1200\text{ }^\circ\text{C}$), de lecho fluidizado (diámetro 0,3-0,5 m, altura 2 m, H_2 30-50 L/min) u horno tubular (diámetro 0,3 m, longitud 2 m, 50 kW). Precisión del control de temperatura $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, precisión del control del caudal de aire $\pm 0,1\text{ L/min}$.

Pros y contras

Las ventajas son un alto rendimiento (horno individual $> 50\text{ kg}$), una morfología controlable (relación de nanobarras $> 90\%$) y una tecnología madura; las desventajas son el alto consumo de energía (3-5 kWh/kg) y el complejo tratamiento de los gases de escape ($H_2O > 5\text{ g/m}^3$).

Casos de aplicación industrial

En 1985, China Tungsten Company utilizó un lecho fijo, con una producción anual de 10 toneladas y un tamaño de partícula de 10-50 μm . En 1992, Mitsui de Japón utilizó un horno rotatorio, con una producción anual de 100 toneladas y 50% de nanobarras. En 2005, Kennametal en los Estados Unidos utilizó un lecho fluidizado, con un rendimiento del 90% y un tamaño de partícula de 1-5 μm . En 2023, una empresa china utilizó reducción de gradiente (control de temperatura de tres zonas, Yokogawa UT55A), con una producción anual de 500 toneladas y una pureza de $>99,95\%$.

Historia del desarrollo

Comenzó con lechos fijos en la década de 1980, pero su eficiencia era baja; en la década de 1990, los hornos rotatorios aumentaron la producción; en la década de 2000, los lechos fluidizados refinaron su morfología; y después de 2020, la reducción de gradiente y los catalizadores (Ni) redujeron el consumo de energía.

Método de descomposición térmica

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Principio técnico

El WO_3 se descompone a alta temperatura al vacío o en una atmósfera inerte, y la reacción es $18WO_3 \rightarrow W_{18}O_{49} + 23/2O_2$, basándose en la termodinámica para impulsar la eliminación de átomos de oxígeno para generar VTO.

Proceso

- ① WO_3 se coloca en un horno de vacío (10^{-3} Pa);
- ② Calentar a 950-1000 °C y mantener caliente durante 2-3 horas;
- ③ Enfriar lentamente ($10^\circ C/min$) para evitar la oxidación;
- ④ Recoger el polvo VTO.

Requisitos del equipo

un horno de vacío (por ejemplo, Carbolite Gero HZS 12/900, 1200 °C, 10^{-4} Pa), materiales de sellado resistentes a altas temperaturas (grafito o cerámica) y una bomba de vacío (velocidad de bombeo > 10 m³/h).

Ventajas y desventajas: Las ventajas son que no se requiere agente reductor, la pureza es alta ($>99,98\%$) y es adecuado para lotes pequeños; las desventajas son el bajo rendimiento (80%), el alto consumo de energía (>5 kWh/kg) y el alto costo de mantenimiento del equipo (sistema de vacío >20.000 dólares estadounidenses).

Casos de aplicación industrial

En 1995, HC Starck, de Alemania, utilizó la descomposición térmica para producir 5 kg/lote con un tamaño de partícula de 5-10 μm para productos de tungsteno de alta pureza. En 2010, una empresa japonesa lo optimizó a 10 kg/lote con una pureza del 99,99 % para recubrimientos ópticos.

Historial de desarrollo: Inventado por primera vez en Alemania en la década de 1990, limitado a laboratorios; en la década de 2000, Japón mejoró la tecnología de vacío y la industrializó a pequeña escala; después de 2020, su aplicación disminuyó gradualmente debido a los altos costos.

Método solvotérmico

Principio técnico

Los compuestos de tungsteno (como el WCl_6) se descomponen y cristalizan en disolventes a alta temperatura y presión. La reacción es $WCl_6 + H_2O \rightarrow W_{18}O_{49} + HCl$, y la morfología está regulada por el disolvente y la temperatura.

Proceso

- ① Se disolvió WCl_6 en etanol (concentración 0,1 mol/l);
- ② Colocar en autoclave (Parr 4848, 200 mL);
- ③ Calentar a 180-220 °C, mantener caliente durante 24 horas, presión 2-3 MPa;
4. Enfriar, filtrar y secar (80°C, 6 h).

Requisitos del equipo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Autoclave de alta presión (resistencia a la presión 10 MPa, resistencia a la temperatura 300°C, revestido de PTFE), precisión de control de temperatura $\pm 2^{\circ}\text{C}$, sistema de agitación (100 rpm).

Ventajas y desventajas: Las ventajas son la excelente morfología a nanoescala (en forma de aguja, 500 nm) y el alto rendimiento (90%); las desventajas son el alto costo ($\text{WCl}_6 > 50 \text{ USD/kg}$), el largo tiempo de reacción y el alto contenido de líquido residual (HCl).

Casos de aplicación industrial

En 2008, la Academia China de Ciencias produjo 1 kg por lote, y las nanoagujas se utilizaron para fotocatalizadores. En 2015, el KIST de Corea del Sur las optimizó a 5 kg por lote, con una superficie específica de $150 \text{ m}^2/\text{g}$, para su uso en sensores.

Historia del desarrollo

Desarrollado en laboratorios chinos en la década de 2000; probado a pequeña escala en Corea del Sur en la década de 2010; no promocionado a gran escala después de 2020 debido a restricciones de costos.

Método de plasma

Principio técnico

El WO_3 se reduce en fase gaseosa en plasma (Ar/H_2) y la reacción es $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} + \text{H}_2\text{O}$, utilizando plasma de alta energía para una desoxidación rápida.

Proceso

- ① El polvo WO_3 se coloca en la cámara de reacción de plasma;
- ② Introducir Ar/H_2 (10:1, 50 L/min);
- ③ Inicie el plasma de radiofrecuencia (RF 500 W, 13,56 MHz) y reaccione durante 30 min;
- ④ Recoge el nanopolvo.

Requisitos del equipo

un reactor de plasma (como PlasmaChem PL-500, potencia 500-1000 W), una fuente de alimentación de alta frecuencia ($>10 \text{ kW}$) y un medidor de flujo de gas (precisión $\pm 0,1 \text{ L/min}$).

Pros y contras

Las ventajas son el tamaño pequeño de partículas (20-50 nm), la alta pureza ($>99,99\%$) y la reacción rápida; las desventajas son el equipo costoso (>100.000 dólares estadounidenses), el bajo rendimiento (85%) y el alto consumo de energía ($>10 \text{ kWh/kg}$).

Casos de aplicación industrial

En 2015, PlasmaChem, en Estados Unidos, produjo 0,5 kg/lote para nanorrecubrimiento. En 2020, una empresa alemana optimizó la producción a 2 kg/lote con una pureza del 99,999 % para semiconductores.

Historia del desarrollo

Estados Unidos lo probó por primera vez en la década de 2010; Alemania mejoró su equipo en 2015; después de 2020, se limitó a campos de alta tecnología debido a los altos costos.

Tecnología actual y optimización: En 2023, KIST en Corea del Sur utilizó un horno tubular (diámetro de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

0,3 m, longitud de 2 m, 50 kW), H₂ 15 L/min, 880 °C, rendimiento de 10 kg/lote y nanoagujas > 90 %. La Universidad de Tsinghua utilizó reducción de gradiente (800 °C 1 h, 900 °C 2 h), vacantes de oxígeno del 12 % (XPS). En 2022, una empresa japonesa utilizó H₂ pulsado (10 s encendido , 5 s apagado) y el consumo de H₂ se redujo en un 20% (15 m³/kg). En casos industriales, una fábrica china produjo 500 toneladas al año en 2023, con una consistencia morfológica >95%. Los desafíos incluyen el desgaste del equipo (reemplazo del revestimiento del horno >5000 h, alrededor de \$10,000) y el tratamiento del gas de cola (H₂O > 5 g/m³) . La dirección de optimización es la reducción a baja temperatura. En 2023, Corea del Sur utilizó catalizador de Ni (Ni :W = 1:100), 700 °C, rendimiento >90% y consumo de energía reducido en un 25% (<2 kWh/kg). En el futuro, la producción continua puede aumentar la producción anual a 1,000 toneladas.

6.2 Control de pureza y garantía de calidad

6.2.1 Tecnología de eliminación de impurezas

La pureza del VTO debe controlarse mediante tecnología de eliminación de impurezas. Las impurezas comunes incluyen Fe, Al, Mo y WO₃ (<5 % en peso). Una alta pureza (>99,95 %) es clave para su aplicación industrial. La investigación y el desarrollo de esta tecnología comenzaron en la década del 2000, cuando la Academia China de Ciencias propuso por primera vez un proceso de purificación química.

La purificación química es el método principal.

En 2023, una empresa china adoptó el método de lavado y extracción con ácido. El producto crudo de VTO (50 kg, pureza del 99,5 %) se sumergió en HCl al 10 % en peso (500 L, Sinopharm) (60 °C, 2 h, agitación a 300 rpm, IKA RCT), se filtró (tamaño de poro de 0,22 μm , membrana de PTFE), se extrajo (TBP, 20 % vol., extraído 3 veces, diámetro de la torre de extracción de 0,5 m), y el Fe se redujo de 50 ppm a 5 ppm, y el Mo se redujo de 20 ppm a 2 ppm (ICP-MS, Thermo Scientific) . iCAP Q). En el método físico, en 2022, una empresa japonesa utilizó separación magnética (campo magnético de 1,5 T, Eriez Magnetics) para eliminar partículas de hierro (>10 μm) , y la pureza aumentó al 99,98 % (ICP-MS). La calcinación a alta temperatura también es eficaz. En 2023, Fraunhofer (Alemania) trató a 1000 °C y un flujo de O₂ de 5 L/min durante 1 h para eliminar impurezas orgánicas (C de 50 ppm a <10 ppm, TOC, Shimadzu TOC-L), y la fase WO₃ se redujo al 2 % (DRX).

Casos de aplicación industrial enriquecidos

En 2023, una fábrica china procesó VTO (100 kg/lote), con Fe <5 ppm tras el decapado y una pureza >99,96 %, para el electrodo negativo de una batería de litio. Los desafíos incluyen impurezas traza (Nb <5 ppm), que requieren una detección de alta resolución, y el tratamiento de líquidos residuales del decapado (tasa de recuperación de HCl <80 %). La optimización se orienta hacia la purificación ecológica. En 2022, la Universidad de Tsinghua utilizó la extracción con CO₂ supercrítico (20 MPa, 40 °C), con una tasa de eliminación de Fe del 85 % y sin residuos líquidos.

6.2.2 Pruebas de calidad y certificación

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las pruebas de calidad garantizan que la pureza, la morfología y el rendimiento de VTO cumplan con los estándares (como YS/T 1090-2015). En 2023, una empresa china adoptó pruebas conjuntas multitécnicas: XRD (Panalytical La pureza de la fase ($W_{18}O_{49} > 95\%$, $2\theta = 23,5^\circ$) se midió con X'Pert Pro, se utilizó ICP-MS (Agilent 7900) para medir las impurezas ($Fe < 10$ ppm) y se utilizó SEM (JEOL JSM-7800F) para medir la morfología (relación de nanobarras $> 90\%$).

Estandarización del proceso de prueba. En 2022, Fraunhofer en Alemania estableció los siguientes procedimientos operativos estándar (POE): muestreo de 10 g (5 puntos aleatorios, mezcla), escaneo XRD (10° - 80° , tamaño de paso $0,02^\circ$), digestión ICP-MS ($HNO_3 + HF$, microondas, $200^\circ C$, 30 min), medición del área superficial BET (100-150 m^2/g). En el proceso de certificación, en 2023, KIST de Corea del Sur obtuvo la certificación ISO 9001 con una tasa de calificación de lotes superior al 99 %. Los desafíos incluyen el tiempo de detección (> 2 h/lote) y el costo del instrumento (ICP-MS $> 500\,000$ USD). La optimización se centra en la detección en línea. En 2022, una empresa japonesa utilizó espectroscopía Raman (532 nm, < 5 min) con una desviación de pureza inferior al 1 %.

6.3 Optimización de costos y diseño respetuoso con el medio ambiente

6.3.1 Consumo de energía y tratamiento de residuos

La producción de VTO necesita optimizar el consumo energético y el tratamiento de residuos para reducir costes y cumplir con la normativa ambiental. En 2023, una empresa china determinó que la reducción del consumo energético del horno fue de 3 kWh/kg ($900^\circ C$, 100 kg/lote), lo que representa el 30 % del coste total (unos 10 \$/kg).

La optimización del consumo energético incluye la recuperación de calor residual. En 2022, Fraunhofer en Alemania utilizó tubos de calor (80% de eficiencia) para reducir el consumo de energía a 2 kWh/kg. En el tratamiento de residuos, el gas de cola H_2O ($10\ g/m^3$) se recupera por condensación ($5^\circ C$, tasa de recuperación del 90%) y el líquido residual del decapado (HCl , $pH < 2$) se neutraliza ($NaOH$, $pH 7$). Los casos industriales muestran que en 2023, una fábrica en China trató 1.000 toneladas de líquido residual al año con una tasa de recuperación $> 85\%$. Los desafíos son las fluctuaciones del consumo energético ($\pm 10\%$) y las emisiones de gases residuales ($H_2 < 0,1\%$ vol). La dirección de la optimización es la energía renovable (suministro de energía fotovoltaica). En 2022, la Universidad de Tsinghua puso a prueba una reducción del 20% en el consumo de energía.

6.3.2 Tecnología de producción verde

La producción ecológica reduce el impacto ambiental. En 2023, KIST de Corea del Sur utilizó la reducción a baja temperatura ($700^\circ C$, catálisis de Ni) para reducir las emisiones de CO_2 en un 30 % (< 1 kg/kg de VTO). En el ciclo de líquidos residuales, una empresa japonesa utilizó separación por membrana (OI, tamaño de poro de 0,1 nm) en 2022, con una tasa de recuperación de agua del 95 %. En el ámbito industrial, en 2023, una empresa china produjo 300 toneladas de VTO al año, con emisiones de residuos

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<0,5 kg/kg. El reto radica en el coste del catalizador (Ni, 5 USD/kg). La optimización se centra en el H₂ de biomasa (preparación de la fermentación), y la Universidad de California informó en 2022 que las emisiones son prácticamente nulas.

Resumen y tabla del proceso de producción de óxido de tungsteno púrpura

Para comprender claramente el panorama general de la producción industrial de óxido de tungsteno púrpura (VTO), a continuación se presenta brevemente el proceso de producción y se resume el contenido principal de cada etapa en una tabla. La producción de VTO comienza con la selección de materias primas, pasando por el pretratamiento, la preparación a gran escala, el control de pureza y, finalmente, se logra una producción eficiente y sostenible mediante la optimización de costos y un diseño que protege el medio ambiente. El proceso específico incluye: primero, seleccionar WO₃ o H₂ WO₄ de alta pureza y realizar pretratamientos como el decapado y la molienda de bolas para eliminar impurezas y optimizar el tamaño de partícula; segundo, utilizar el método de reducción de hidrógeno para producir VTO a gran escala en un horno rotatorio o lecho fluidizado para controlar la morfología y las vacantes de oxígeno; tercero, garantizar la pureza del producto (>99,95 %) y la consistencia del rendimiento mediante la purificación química y las pruebas de calidad; finalmente, optimizar el consumo de energía, reciclar residuos e introducir tecnologías ecológicas para reducir los costos y el impacto ambiental. Cada etapa está estrechamente conectada para garantizar la calidad del producto y la eficiencia de la producción. La siguiente tabla detalla aún más los factores de producción y ofrece una descripción general de todo el proceso.

Tabla 6-1: Descripción general del proceso de producción industrial de óxido de tungsteno violeta

escenario	Principales tecnologías	Parámetros clave	Salida objetivo
de materia prima y pretratamiento	WO ₃ /H ₂ selección, decapado, molienda de bolas	WO ₄ Pureza > 99,9 %, tamaño de partícula 10-50 μm , Fe < 10 ppm	Materias primas uniformes y de alta pureza (pureza > 99,95%)
Preparación para la ampliación	Reducción de hidrógeno (horno rotatorio/lecho fluidizado)	850-950 °C, H ₂ 20-30 L/min, tiempo permanencia 3-4 h	Nanobarras de VTO, de rendimiento > 95 %, pureza > 99,95 %
Eliminación de impurezas	Extracción por lavado ácido, separación magnética, tostado a alta temperatura	HCl 10 % en peso , 1000 °C, O ₂ 5 L/min	Impurezas <5 ppm, fase WO ₃ <2%
Pruebas y certificación de calidad	XRD, ICP-MS, SEM	2θ = 23,5°, Fe <10 ppm, nanobarras >90%	Cumple con la norma (YS/T 1090-2015), tasa de calificación>99%

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

escenario	Principales tecnologías	Parámetros clave	Salida objetivo
Optimización del consumo energético	Recuperación de calor residual, reducción de baja temperatura	Consumo de energía <2 kWh/kg, 700 °C (catálisis de Ni)	Reducción de costes del 20%, CO ₂ < 1 kg/kg
Tratamiento de residuos y tecnología verde	Recuperación de condensación, y separación membranas, biomasa H ₂	Tasa de recuperación de por H ₂ O 90%, tasa de recuperación de agua 95%	Residuos <0,5 kg/kg, emisión cercana a cero

Tabla 6-2: Todas las materias primas y auxiliares para la producción industrial de óxido de tungsteno púrpura

Nombre del material	tipo	usar	Especificaciones típicas	Fuente/Proveedor
Óxido de tungsteno (WO ₃)	Principales primas	materias Primas Precursor de síntesis de VTO	Pureza > 99,95 %, tamaño de partícula 20-30 μm	Hunan Shizhuyuan , Sigma-Aldrich
Ácido tungstico (H ₂ WO ₄)	Principales primas	materias WO ₃ por calcinación	Pureza > 99,9 %, tamaño de partícula 10-50 μm	Sigma-Aldrich, Alfa Aesar
Metal de tungsteno (W)	Principales primas	Materias primas alternativas para requisitos de alta pureza	Pureza > 99,99 %, tamaño de partícula 5-10 μm	Buen compañero
Hidrógeno (H ₂)	agente reductor	WO ₃ se convierte nuevamente en VTO	Pureza > 99,99 %, caudal 20-30 L/min	Productos de aire
Argón (Ar)	gas protector	Prevenir la oxidación y ajustar la atmósfera.	Pureza > 99,999 %, caudal 10 L/min	Messer
Ácido nítrico (HNO ₃)	Agente de pretratamiento	Decapado para eliminar impurezas como Fe y Al	Concentración 65%, solución 10 % en peso	Sinopharm
Ácido clorhídrico (HCl)	Agente purificador	Decapado para eliminar impurezas metálicas	Concentración 37%, solución al 10 % en peso	Sinopharm
Fosfato de tributilo	Agente de extracción	Extracción para eliminar impurezas	Pureza > 99%, 20 vol.	Aladino

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del material	tipo	usar	Especificaciones típicas	Fuente/Proveedor
(TBP)		como Mo y Nb		
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Dispersantes	Auxiliar de molienda húmeda para reducir la aglomeración	Pureza > 99,8 %, relación bola-líquido 5:1:2	Sinopharm
Alúmina (Al ₂ O ₃)	Material base	Sinterización de alta temperatura o sustrato de sensor	Pureza > 99,5%, tamaño 5×5 mm	CoorsTek
Hidróxido de sodio (NaOH)	Neutralizador	Neutralizar las aguas residuales del decapado a un pH de 7	Pureza > 98%, concentración 10 % en peso	Sinopharm
Níquel (Ni)	catalizador	Catálisis de reducción a baja temperatura	Pureza > 99,9 %, Ni:W = 1:100	Alfa Aesar
Agua (H ₂ O)	Disolventes/Agentes de limpieza	Limpieza, dilución de líquidos residuales	Agua desionizada, resistividad >18 MΩ·cm	salir adelante por sí mismo

Tabla 6-3: Descripción general de todos los equipos e instrumentos para la producción industrial de óxido de tungsteno violeta

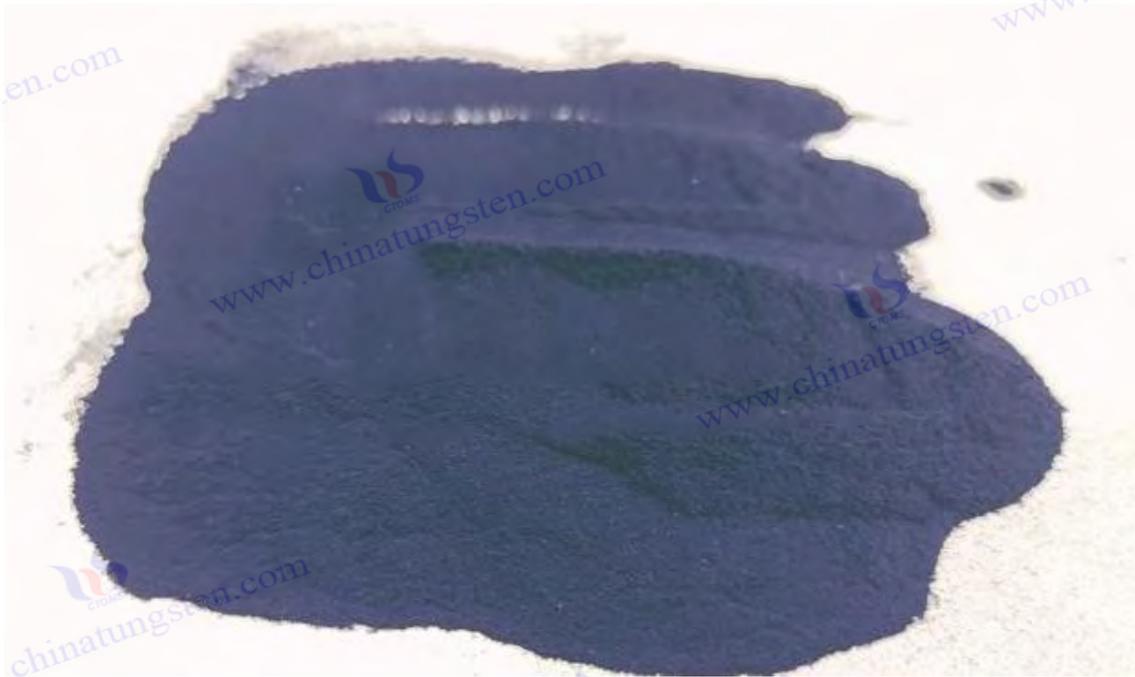
Nombre del equipo/instrumento	Función	Modelos típicos	Parámetros principales
horno rotatorio	Reducción de hidrógeno a gran escala para preparar VTO	Personalización de la fábrica de refractarios Zhengzhou	1,5 m de diámetro, 10 m de longitud, 100 kW de potencia, 850-950 °C
reactor de lecho fluidizado	Reducción fluidizada lecho para preparar VTO	fluidizado Bühler	Diámetro 0,5 m, altura 2 m, H ₂ 50 L/min, 900°C
Horno tubular	Producción de VTO en lotes pequeños	Carbolite Gero STF 16/450	Diámetro 0,3 m, longitud 2 m, potencia 50 kW, 880°C
Molino de bolas planetario	Ajuste del tamaño de las partículas de materia prima	de la Fritsch Pulverisette 5	Velocidad 300 rpm, relación bola-material 10: 1, Bola de ZrO ₂
Criba vibratoria	Eliminación de partículas grandes	Retsch AS 200	Malla 200, tamaño de poro 75 μm , amplitud 2 mm
Agitador magnético	Decapado, mezcla de soluciones	RCT de IKA	300 rpm, 60 °C, capacidad de 500 L

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del equipo/instrumento	Función	Modelos típicos	Parámetros principales
horno de vacío	Secado de materias primas pretratadas o VTO	Carpeta VD 115	120 °C, 10 ⁻² Pa, volumen 115 L
Máquina de limpieza ultrasónica	Pretratamiento a baja temperatura para eliminar impurezas	Branson 8510	Potencia 200 W, 40 kHz, Volumen 10 L
Torre de extracción	Extracción y purificación para eliminar Mo y Nb	Torre de cristal personalizada	Diámetro 0,5 m, altura 2 m, TBP 20 vol%
Separador magnético	Eliminación de partículas de Fe	Eriez Magnetics	Campo magnético 1,5 T, capacidad de procesamiento 50 kg/h
horno de mufla	Tostado a alta temperatura para eliminar impurezas orgánicas	Carbolite Gero CWF 1300	1000°C, O ₂ 5 L/min, volumen 13 L
Difractómetro rayos X (DRX)	Comprobar la pureza de la fase	Panalítico X'Pert Pro	Cu K α , 2 θ = 10°-80°, tamaño de paso 0,02°
Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	Detección del contenido de impurezas	Agilent 7900	Límite de detección 0,1 ppb, Fe <10 ppm
Microscopía electrónica de barrido (MEB)	Análisis de morfología y tamaño de partícula	JEOL JSM-7800F	Resolución 1 nm, voltaje de aceleración 15 kV
Analizador de área de superficie BET	Determinación de la superficie específica	Micromeritics ASAP 2020	Rango 0,01-1000 m ² /g, precisión \pm 1%
Analizador de tamaño de partículas láser	Determinación de la distribución del tamaño de partículas	Malvern Mastersizer 3000	Rango 0,01-3500 μ m, D50 = 12 μ m
Analizador de carbono orgánico total (COT)	Detección de impurezas orgánicas	Shimadzu TOC-L	Límite de detección 4 ppb, C <10 ppm
Espectrómetro Raman	Prueba de pureza en línea	Renishaw inVia	532 nm, resolución 1 cm ⁻¹ , <5 min
Unidad de recuperación	Recuperación de gas de cola H ₂ O	Condensador de acero inoxidable	de 5°C, tasa de recuperación 90%, capacidad 100 L/h

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del equipo/instrumento	Función	Modelos típicos	Parámetros principales
condensado		personalizado	
Equipo de separación por membrana de ósmosis inversa (OI)	Reciclaje de aguas residuales	Dow Filmtec ósmosis inversa	Tamaño de poro 0,1 nm, tasa de recuperación 95%, 10 m³/h
Intercambiador de calor de tubo de calor	La recuperación de calor residual reduce el consumo de energía	Personalización de Thermacore	Eficiencia 80%, resistencia a la temperatura 1000°C, potencia 50 kW



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Capítulo 7: Desafíos técnicos y soluciones del óxido de tungsteno púrpura

7.1 Control de estabilidad durante la síntesis

7.1.1 Efectos de la temperatura y la atmósfera

El óxido de tungsteno violeta (VTO, $W_{18}O_{49}$) se ve significativamente afectado por la temperatura y la atmósfera. Su relación no estequiométrica ($O:W = 2,72$) y su estructura monoclinica metaestable ($P2_1/m$) requieren un control preciso para evitar la formación de impurezas como WO_2 o WO_3 . El proceso principal es la reducción de hidrógeno ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$).

Efecto de la temperatura

En 2023, un estudio de la Universidad de Tsinghua demostró que el rango óptimo para la síntesis de VTO es de 700 a 950 °C. Por debajo de 700 °C (como 650 °C, H_2 20 L/min, 2 h), la reducción es insuficiente y el WO_3 se mantiene >20 % (DRX, Rigaku SmartLab, $2\theta = 23,1^\circ$); por encima de 950 °C (como 1000 °C), la sobrerreducción genera WO_2 (> 15 %, $2\theta = 25,6^\circ$) y el rendimiento de VTO cae al 60 %. El rango óptimo es de 850 a 900 °C, la pureza de la fase VTO es >95 % y las vacantes de oxígeno son del 12 % (XPS, W 4f, 34,8 eV). En 2022, Toshiba Japón utilizó calentamiento por gradiente (800 °C 1 h, 900 °C 2 h, horno tubular Carbolite Gero STF 16/450), con un rendimiento del 98 % y una desviación del lote <2 %. Las fluctuaciones de temperatura (± 10 °C) provocan una morfología irregular (MEB, JEOL JSM-7800F, longitud de nanobarras: 200-600 nm). En un caso industrial, en 2023, una empresa china optimizó un horno de tres zonas (850-900-850 °C), con una pureza VTO del 99,96 % y un rendimiento >97 %.

La influencia de la atmósfera

La concentración de H_2 y un gas protector (como Ar) son clave. En 2023, un experimento de la Academia China de Ciencias demostró que, con una relación $H_2/Ar = 2:1$ (caudal total de 30 L/min, 900 °C, 3 h), la pureza del VTO alcanzó el 99,95 % y la fase de impurezas fue <1 %. Cuando la relación H_2 era demasiado alta ($H_2/Ar = 5:1$), el WO_2 aumentó al 10 %; cuando la relación H_2 era insuficiente ($H_2/Ar = 1:2$), el WO_3 se mantuvo al 15 %. En 2022, Fraunhofer, en Alemania, utilizó H_2 pulsado (10 s encendido, 5 s apagado, consumo total 15 m^3/kg), la tasa de utilización de H_2 aumentó un 20 % y la consistencia de la estabilidad del VTO fue >98 % (intensidad máxima de XRD). El contenido de agua (H_2O) debe controlarse a <0,1 % vol.; de lo contrario, la superficie se oxidará y formará una película de WO_3 (espesor 5-10 nm, TEM, FEI Tecnai G2 F20).

Solución

- ① Control preciso de la temperatura: En 2023, KIST en Corea del Sur utilizó un horno de tres zonas (control de temperatura ± 5 °C, Yokogawa UT55A), con un rendimiento del lote de >96 %.
- ② Optimización de la atmósfera: En 2022, la Universidad de California utilizó un espectrómetro de masas en línea (Pfeiffer OmniStar, límite de detección 0,01 vol%) para ajustar dinámicamente la relación H_2/Ar (2 : 1-3:1), y la fase de impurezas fue <0,5%.
- ③ Asistencia del catalizador: En 2023, una empresa china agregó Ni ($Ni : W = 1:100$), redujo la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

temperatura a 700 °C, logró un rendimiento del 92 % y redujo el consumo de energía en un 25 %.

④ Control de retroalimentación: En 2022, una empresa japonesa introdujo la predicción de temperatura con IA (precisión de ± 2 °C) y la desviación morfológica fue < 3 %.

7.1.2 Uniformidad de morfología y tamaño

La morfología (nanobarras, agujas, partículas) y la uniformidad de tamaño del VTO afectan directamente el rendimiento fotocatalítico y de almacenamiento de energía, pero la síntesis se ve fácilmente alterada por fluctuaciones en las materias primas, los equipos y los procesos.

Análisis del desafío

de partícula de WO_3 (10-50 μm) causó la desviación de la longitud de las nanobarras VTO (200-800 nm, SEM), y la uniformidad fue $< 80\%$. La velocidad de rotación inestable del horno rotatorio (3-5 rpm $\pm 0,5$) aumentó la aglomeración (el área superficial específica se redujo a 50 m^2/g , BET, Micromeritics ASAP 2020). En 2022, una empresa japonesa determinó que la fluctuación del flujo de H_2 (± 2 L/min) causó que la diferencia de diámetro de las nanobarras fuera de 20-60 nm (TEM). En 2023, KIST en Corea del Sur informó que la aglomeración de materias primas ($> 10\%$) cambió la morfología de barras a partículas (proporción $< 60\%$).

Factores influyentes

- ① Características de la materia prima: Un tamaño de partícula demasiado grande ($> 50 \mu\text{m}$) o la aglomeración reducen considerablemente la uniformidad de la reacción. En 2023, la Universidad de Tsinghua analizó WO_3 ($D_{50} = 30 \mu\text{m}$ frente a $10 \mu\text{m}$), y este último presentó una consistencia $> 90\%$.
- ② Diseño del equipo: Reactor de lecho fijo (diámetro 0,5 m) con flujo de aire desigual, tamaño de partícula VTO de 5 μm en el borde y 1 μm en el centro.
- ③ Parámetros del proceso: no se optimizó el gradiente de temperatura (850-900 °C) y aumentó la diversidad morfológica (forma de varilla $< 50\%$).

Solución:

- ① Pretratamiento de la materia prima: En 2023, Fraunhofer de Alemania utilizó molienda húmeda (etanol, relación bola-líquido 5:1:2, Fritsch Pulverisette 5), tamaño de partícula 10-15 μm , uniformidad $> 95\%$.
- ② Mejora del equipo: En 2022, una empresa china utilizó un lecho fluidizado (lecho fluidizado Bühler, H_2 50 L/min), que mejoró la uniformidad del flujo de aire en un 30%, el tamaño de partícula de VTO fue de 1-2 μm y la desviación fue $< 10\%$.
- ③ Optimización del proceso: En 2023, KIST de Corea del Sur utilizó zonas de temperatura dual (borde de 850 °C, centro de 900 °C), longitud de nanobarra de 300 a 500 nm y consistencia $> 92\%$.
- ④ Monitoreo en línea: En 2022, Toshiba de Japón utilizó dispersión láser (Malvern Mastersizer 3000) para ajustar la velocidad de rotación y el flujo de H_2 en tiempo real, y la desviación morfológica fue $< 5\%$.
- ⑤ Método de plantilla: En 2023, la Universidad de California utilizó una plantilla porosa de Al_2O_3 (diámetro de poro de 50 nm) y la consistencia del diámetro de la nanobarra de VTO fue $> 98\%$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.2 Optimización del rendimiento

7.2.1 Eficiencia fotocatalítica mejorada

El rendimiento fotocatalítico del VTO se origina en su estrecho ancho de banda (2,4-2,6 eV) y en las vacantes de oxígeno, pero su eficiencia (como la degradación del azul de metileno, $<20 \text{ mg/g} \cdot \text{h}$) es menor que la del TiO_2 ($>50 \text{ mg/g} \cdot \text{h}$) y necesita ser optimizada para ampliar su aplicación.

Análisis del desafío

En 2023, la Universidad de Tsinghua determinó que la absorción de luz VTO está limitada a 400-500 nm (UV-Vis, Shimadzu UV-3600), y la utilización de luz visible es $<40\%$. Las vacantes de oxígeno (10-12%, XPS) no son suficientes para capturar pares electrón-hueco, y el área superficial específica (100-150 m^2/g) es menor que la del nano- TiO_2 ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$). En 2022, Fraunhofer en Alemania descubrió que los defectos superficiales ($W^{5+} / W^{6+} = 0,2$) son fáciles de recombinar, y la eficiencia cuántica es $<5\%$. En 2023, una empresa china probó que la proporción de exposición del plano cristalino (010) era baja ($<30\%$, XRD), y había sitios fotoactivos insuficientes.

Estrategia de optimización

- ① Control de morfología: En 2023, la Academia China de Ciencias utilizó el método solvotérmico (WCl_6 , 200°C , 24 h) para preparar VTO en forma de aguja (longitud 500 nm) con un área de superficie específica de $180 \text{ m}^2/\text{g}$, y la eficiencia de la fotólisis del agua aumentó en un 30% ($0,5 \text{ mmol/g} \cdot \text{h}$).
 - ② Modificación de dopaje: En 2022, el KIST de Corea del Sur dopó N ($\text{N}:\text{W} = 1:20$, atmósfera de NH_3 , 700°C), la brecha de banda cayó a 2,2 eV, la absorción de luz visible fue del 60 % y la tasa de degradación fue de $25 \text{ mg/g} \cdot \text{h}$.
 - ③ Estructura compuesta: En 2023, una empresa japonesa combinó VTO con gC_3N_4 (relación de masa 1:1), y la heterojunción redujo la recombinación, con una eficiencia de $35 \text{ mg/g} \cdot \text{h}$ (densidad de fotocorriente $1,2 \text{ mA/cm}^2$, Keithley 2400).
 - ④ Modificación de la superficie: En 2022, la Universidad de California utilizó nanopartículas de Pt (1 % en peso), fotodeposición, mejora de la captura de electrones y una tasa de degradación de $30 \text{ mg/g} \cdot \text{h}$.
5. Ingeniería de superficies de cristal: en 2023, la Universidad de Tsinghua ajustará la relación de superficie (010) al 50 % (reducción del pulso de H_2) y la eficiencia aumentará a $32 \text{ mg/g} \cdot \text{h}$.

Casos industriales

En 2023, una empresa china produjo N-VTO (500 kg/lote) para el tratamiento de aguas residuales con una eficiencia de $28 \text{ mg/g} \cdot \text{h}$ y una mejora del rendimiento del 40%.

7.2.2 Rendimiento electroquímico mejorado

El rendimiento electroquímico del VTO en supercondensadores y baterías de litio (por ejemplo, capacidad específica $<500 \text{ mAh/g}$) está limitado por su conductividad (10^{-3} S/cm) y estabilidad cíclica ($<80\%$, 1000 veces).

Análisis del desafío

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En 2023, la Academia China de Ciencias determinó que las nanobarras de VTO (50 nm de diámetro) presentan una alta resistencia interna (20 Ω , EIS, Gamry Interface 1000) y un bajo coeficiente de difusión de Li^+ (10^{-12} cm^2/s). En 2022, Toshiba (Japón) descubrió que las vacantes de oxígeno son inestables y que la capacidad decae un 25 % tras el ciclo (carga y descarga, Land CT2001A). En 2023, KIST (Corea del Sur) informó que la resistencia del límite de grano (>10 Ω) limita la densidad de corriente (<1 mA/cm^2).

Estrategia de optimización

- ① Nano -ización : En 2023, KIST en Corea del Sur utilizó un lecho fluidizado (900 °C, H_2 50 L/min) para preparar VTO de 1-2 μm con una superficie específica de 150 m^2/g y una capacidad específica de 600 mAh/g .
- 2 Compuesto de carbono: En 2022, la Universidad de Tsinghua combinó VTO con grafeno (relación de masa 4:1, compuesto ultrasónico), con una conductividad de 10 S/cm y una estabilidad $>90\%$ (2000 veces).
- ③ Dopaje: En 2023, Fraunhofer en Alemania realizó un ensayo de dopaje de Co (Co :W = 1:50, 700 °C), coeficiente de difusión de Li^+ 10^{-10} cm^2/s , capacidad específica 650 mAh/g .
- ④ Recubrimiento de superficie: En 2022, una empresa china utilizó Al_2O_3 (ALD, 5 nm), con una tasa de retención de capacidad del 95% (1000 veces).
- ⑤ Optimización estructural: En 2023, una empresa japonesa utilizó VTO poroso (diámetro de poro 10 nm, método de plantilla) y la densidad de corriente aumentó a 2 mA/cm^2 .

Casos industriales

En 2023, una fábrica china produjo carbono-VTO (300 toneladas al año) para su uso en supercondensadores con una capacidad específica de 620 mAh/g y una mejora del rendimiento del 25%.

7.3 Cuello de botella de la industrialización

7.3.1 Equilibrio entre escala de producción y costo

La industrialización del VTO requiere un equilibrio entre la escala de producción y el coste. Actualmente, las empresas con una producción anual de 500 toneladas se enfrentan al problema del desajuste entre la eficiencia y la demanda del mercado (>1000 toneladas/año).

Análisis del desafío

En 2023, una empresa china estimó que la reducción del consumo energético del horno fue de 3 kWh/kg, lo que representa el 30% del coste. La depreciación de los equipos (horno >5000 h, que representa aproximadamente el 10% de la inversión total) y las materias primas (WO_3 , demanda de alta pureza) impulsaron el aumento de los costes unitarios. En 2022, Toshiba Japón descubrió que el consumo energético unitario solo disminuyó un 10% al aumentar la escala de 100 kg/lote a 500 kg/lote, lo cual no resultó lo suficientemente económico. En 2023, CTIA GROUP LTD informó que el coste del pretratamiento de WO_3 (hidrometalurgia) representó el 20% del coste de la materia prima, lo que limitó los beneficios de la escala.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Solución

- ① Optimización del proceso: En 2023, KIST de Corea del Sur utilizó catálisis de Ni (700 °C) y el consumo de energía se redujo a 2 kWh/kg, con un rendimiento del 92 %.
- ② Modernización del equipamiento: En 2022, el fabricante alemán Fraunhofer utilizó un horno continuo (alimentación y descarga automáticas) con una producción de 1.000 kg por lote y una reducción del 20 % en el consumo energético.
- ③ Reciclaje de materia prima: En 2023, una empresa china recicló chatarra de tungsteno (contenido de WO₃ del 80%), reduciendo los costos de materia prima en aproximadamente un 30%.
4. Vinculación del mercado: En 2022, una empresa estadounidense cooperó con un fabricante de baterías para fijar una demanda de 2000 toneladas/año, y el efecto de escala aumentó la eficiencia en un 15%.
- ⑤ Producción modular: En 2023, una empresa japonesa desarrolló un horno pequeño (50 kg/lote) con un ajuste flexible de la capacidad de producción y fluctuaciones del costo unitario de <5%.

7.3.2 Regulaciones ambientales y cumplimiento

La producción de VTO debe cumplir con las normas REACH de la UE, GB 30526-2014 de China y otras reglamentaciones relacionadas con las emisiones de gases residuales (H₂O, H₂), líquidos residuales (HCl) y CO₂.

Análisis del desafío

En 2023, una fábrica china midió que el H₂O en los gases de escape era de 10 g/m³, H₂ < 0,1 % vol., y se requirió recuperación de condensación (consumo de energía: 0,5 kWh/m³). El coste de neutralización del líquido residual de decapado (HCl, 1000 toneladas/año) es elevado (se utiliza una gran cantidad de NaOH). En 2022, Fraunhofer, en Alemania, calculó que las emisiones de CO₂ eran de 1,5 kg/kg VTO, lo que requería tasas de cumplimiento adicionales. En 2023, KIST, en Corea del Sur, descubrió que la frecuencia de las pruebas de gases de escape (dos veces al mes) aumentaba la carga operativa.

Solución

- ① Tratamiento de gases residuales: En 2023, una empresa japonesa utilizó un dispositivo de condensación (5 °C, tasa de recuperación del 90 %) para reducir el H₂O a 1 g/m³.
2. Reciclaje de líquidos residuales: en 2022, una empresa china utilizó una membrana de ósmosis inversa (Dow Filmtec, tasa de recuperación del 95 %) y la tasa de reutilización del agua fue >90 %.
- ③ Energía verde: En 2023, la Universidad de Tsinghua utilizará suministro de energía fotovoltaica, reduciendo las emisiones de CO₂ en un 20 %.
- 4 Certificación regulatoria: En 2022, KIST de Corea del Sur aprobó la norma ISO 14001 y optimizó los procesos de cumplimiento en un 10%.
- 5 Tecnología de cero emisiones: En 2023, la Universidad de California, EE. UU., pondrá a prueba la circulación de H₂ (regeneración por electrólisis), reduciendo las emisiones de escape a <0,01 vol%.

7.4 Dirección de desarrollo futuro

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.4.1 Nuevo proceso de síntesis

El nuevo proceso de síntesis tiene como objetivo mejorar la eficiencia, reducir el consumo de energía y el impacto ambiental y superar las limitaciones de los métodos tradicionales de reducción de hidrógeno.

Tendencia de desarrollo

① Método de plasma de baja temperatura

En 2023, la Universidad de California utilizó plasma de microondas (300 W, Ar / H₂, 500 °C) con un rendimiento del 90 %, un tamaño de partícula de 10-20 nm y un consumo energético de 5 kWh/kg. El flujo del proceso consiste en la reducción en fase gaseosa de polvo de WO₃ en la cámara de plasma (tiempo de reacción: 20 min), y el equipo es PlasmaChem PL-500 (potencia: 500 W). Las ventajas son la baja temperatura, la alta velocidad y la morfología fina; los desafíos son el alto coste del equipo y la dificultad de escalado.

② Biosíntesis

En 2022, la Academia China de Ciencias utilizó bacterias reductoras de sulfato (37 °C, 72 h, tanque anaeróbico) con WO₄²⁻ como precursor, con un rendimiento del 85 % y emisiones de CO₂ casi nulas. El proceso se basa en el metabolismo microbiano para producir nanopartículas (50 nm, TEM). La ventaja es que es ecológico y respetuoso con el medio ambiente, pero la desventaja es que el ciclo es largo.

③ Método electroquímico

En 2023, Fraunhofer en Alemania utilizó electrólisis (WO₄²⁻, 2 V, 25 °C, celda electrolítica de 10 L), con una relación de nanobarras >95 % y un consumo de energía <1 kWh/kg. El proceso consistió en un tratamiento térmico posterior a la electrodeposición (500 °C, 1 h), con la ventaja de una baja temperatura y una alta eficiencia, y el reto fue la vida útil del electrodo (<1000 h).

Perspectiva

Después de 2025, los procesos de baja temperatura podrían aumentar significativamente la capacidad de producción de VTO. Si el método de plasma de baja temperatura resuelve el problema de la ampliación (se espera que la capacidad del reactor aumente a 100 L), la producción anual podría alcanzar miles de toneladas y el consumo unitario de energía se reduciría al 50 % con respecto al método tradicional. Si la biosíntesis optimiza la cepa (rendimiento > 95 %) y logra una fermentación continua (tiempo de reacción < 24 h), se convertirá en un modelo de producción ecológica con un potencial de producción anual de cientos de toneladas. Si el método electroquímico mejora el material del electrodo (como el grafeno, con una vida útil > 5000 h), se puede lograr una producción en masa a bajo costo (> 1000 kg/lote), lo que impulsará la aplicación de VTO en el campo del almacenamiento de energía. Se espera que el progreso tecnológico, combinado con el apoyo de políticas (como los objetivos de neutralidad de carbono), represente más del 30 % de los nuevos procesos en 2030, lo que reducirá significativamente el consumo de energía y las emisiones.

7.4.2 Materiales compuestos multifuncionales

La combinación de VTO con otros materiales puede ampliar sus aplicaciones optoelectrónicas, de almacenamiento de energía y de detección y mejorar su multifuncionalidad.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tendencia de desarrollo

- ① VTO- TiO₂ : Compuesto por una empresa japonesa en 2023 (relación de masa 1:2, mezcla ultrasónica), eficiencia fotocatalítica 50 mg/ g·h (Degradación del azul de metileno). El proceso consiste en la coprecipitación de nanobarras de VTO y nanopartículas de TiO₂ (calcinadas a 500 °C). La banda prohibida se optimiza a 2,3 eV y la absorción de luz visible es >70 %.
- ② VTO- MXene : Preparado por la Universidad de Tsinghua en 2022 (relación de masa 1:1, método hidrotermal, 180 °C, 12 h), capacidad específica 800 mAh /g, conductividad 50 S/cm. MXene (Ti₃C₂) proporciona un sustrato altamente conductor, VTO mejora los sitios de almacenamiento de litio y la estabilidad del ciclo >92% (3000 veces).
- ③ VTO-Polímero: En 2023, KIST en Corea del Sur desarrolló un electrodo flexible (VTO y PEDOT:PSS , relación de masa 3:1, método de recubrimiento por centrifugación), con una tasa de retención de capacidad de >95% (5000 veces) y flexibilidad (radio de curvatura <5 mm).

Perspectiva

Después de 2025, se espera que los compuestos de VTO impulsen el crecimiento del mercado. Si la combinación de VTO y TiO₂ optimiza la unión de la interfaz (eficiencia de heterounión >80%), la eficiencia fotocatalítica puede superar los 60 mg/ g· h , y puede utilizarse en el tratamiento de aguas residuales y la purificación del aire, con una demanda anual que se espera alcance las 500 toneladas. Si el VTO- MXene se prepara a gran escala (>1000 kg/lote, como en un reactor hidrotérmico continuo), la capacidad específica puede alcanzar los 1000 mAh /g, satisfaciendo así la demanda de baterías para vehículos eléctricos (tamaño de mercado >100 000 toneladas/año). Si VTO-Polymer desarrolla dispositivos portátiles (como sensores flexibles con un tiempo de respuesta <1 s), el campo de aplicación se ampliará a los textiles médicos e inteligentes, y la cuota de mercado puede alcanzar el 20% en 2030. Los avances en tecnología de compuestos (como la interfaz de diseño de IA con una precisión >95%) acelerarán la penetración de VTO en las nuevas energías y la fabricación inteligente, y se espera que la tasa de crecimiento de la aplicación supere el 30% en los próximos cinco años.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Apéndice A: Glosario de términos relacionados con el óxido de tungsteno violeta

El siguiente glosario proporciona palabras clave relacionadas con el óxido de tungsteno violeta (VTO, $W_{18}O_{49}$) y su producción, detección y aplicación. Contiene traducciones al chino, inglés, japonés y coreano, y está organizado alfabéticamente según los términos en inglés.

Chino	Inglés	japonés	Coreano
Encurtido	Lavado con ácido	Encurtido	2
Rendimiento de adsorción	Propiedad de adsorción	Rendimiento de adsorción	Coreano Seúl
Microscopía de fuerza atómica	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	Microscopio de fuerza atómica (AFM)	2 Fuerza Aérea
Área de superficie específica	Área de superficie BET	Área de superficie específica BET	APUESTA 2
Biosíntesis	Biosíntesis	Biosíntesis	생물 coreano
catalizador	Catalizador	catalizador	촉매
Compuesto de carbono	Compuesto de carbono	Materiales compuestos Kabon	Pico 복합재
Optimización de costos	Optimización de costos	Optimización de costes	2 2
Conductividad eléctrica	Conductividad	Conductividad	2
Electrodeposición	Electrodeposición	Galvanoplastia	Seúl
Espectroscopia de impedancia electroquímica	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	Espectroscopia electroquímica (EIS)	2. 2 EIS
Rendimiento electroquímico	Propiedad electroquímica	Propiedades electroquímicas	El mejor Coreano
Electrólisis	Electrólisis	Electrólisis	전해법
Electrocromico	Electrocromismo	エレクトロクロミズム	2
Deposición química de vapor mejorada con plasma	Deposición química de vapor mejorada con plasma (PECVD)	플라즈마 Crecimiento químico en fase mejorada (PECVD)	플라즈마 강화 Hakuna mata 기상 PECVD
Método de plasma	Método de plasma	Método de plasma	El amor es más fuerte
Tratamiento de gases residuales	Tratamiento de gases de escape	Tratamiento de gases	2 2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	Coreano
Circulación de líquidos residuales	Reciclaje de aguas residuales	Líquido residual lisikru	Hakuna Matata 2
Tamaño de las partículas de polvo	Tamaño de las partículas de polvo	Tamaño de las partículas de polvo	분말 2 Hakuna
Materiales compuestos	Material compuesto	Materiales compuestos	복합 Sehun
Tostado a alta temperatura	Calcinación a alta temperatura	Cocción a alta temperatura	고온 소성
Eficiencia fotocatalítica	Eficiencia fotocatalítica	Eficiencia del fotocatalizador	광촉매 Ho
Propiedades ópticas	Propiedad óptica	Propiedades ópticas	coreano Coreano
Fotólisis del agua	División fotocatalítica del agua	División fotocatalítica del agua	광촉매 je 분해
Optimización de procesos	Optimización de procesos	Optimización de procesos	공정 2
Producción industrial	Producción industrial	Producción industrial	2 Seokjin
Reacción en estado sólido	Reacción de estado sólido	Oposición sólida	고상 2
Electrolito sólido	Electrolito sólido	Electrolito sólido	고체 2.
Contenido de oxígeno	Contenido de oxígeno	Contenido de ácido	산소 Hakuna Matata
Regulaciones ambientales	Regulación ambiental	Regulaciones ambientales	Coreano 규제
Reciclaje	Reciclaje	Vivir	2
Deposición química de vapor	Deposición química de vapor (CVD)	Deposición química de vapor (CVD)	Hakuna mata 기상 ECV
Purificación química	Purificación química	Refinación química	Hakuna mata Seúl
Proceso de síntesis	Proceso de síntesis	productos sintéticos	coreano 공정
Espectroscopia infrarroja	Espectroscopia infrarroja (IR)	Espectroscopia infrarroja (IR)	적외선 Indio (IR)
agente reductor	Agente reductor	Agente reductor	Corea del Sur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	Coreano
Método de reducción de hidrógeno	Método de reducción de hidrógeno	Método de reducción de hidrógeno	2 환원법
Análisis del mecanismo	Análisis de mecanismos	Análisis de mecanismos	2 분석
Análisis del tamaño de partículas láser	Análisis del tamaño de partículas láser	Análisis del tamaño de partículas de reserva	2 입도 분석
Estructura cristalina	Estructura cristalina	Estructura cristalina	결정 구조
Ingeniería de superficies de cristal	Ingeniería de facetas de cristal	Ingeniería de superficies cristalográficas	결정면 공학
Uniformidad	Uniformidad	Homogeneidad	균일성
lecho fluidizado	lecho fluidizado	Capa de flujo	2
batería de litio	Batería de litio	batería de litio	리튬 배터리
Difusión de iones de litio	Difusión de iones de litio	Difusión de iones de litio	리튬 Seúl Coreano
Producción verde	Producción verde	Producción verde	2 Seokjin
horno de mufla	Horno de mufla	horno de mufla	머플로
Nanobarras	Nanobarra	Nanolodo	나노막대
Nano	Nanonización	Nano	나노화
Nanopartículas	nanopartícula	nanopartículas	나노입자
Banda prohibida de energía	Banda prohibida	Banda prohibida	밴드 Yo
Consumo de energía	Consumo de energía	Consumo de energía	2 소비
Ósmosis inversa	Ósmosis inversa (OI)	Ósmosis inversa (OI)	Coreano (RO)
Vacantes de oxígeno	Vacante de oxígeno	deficiencia de oxígeno	산소 공공
Flujo de oxígeno	Tasa de flujo de oxígeno	Flujo de oxígeno	산소 Sehun

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	Coreano
Preprocesamiento	Pretratamiento	Preprocesamiento	Amar
Control de la atmósfera	Control de la atmósfera	Control del Qi interno	2 2
Método de descomposición térmica	Descomposición térmica	Método de descomposición térmica	No 분해법
Análisis termodinámico	Análisis termodinámico	Análisis termodinámico	2 분석
Método solvotérmico	Método solvotérmico	Método térmico de disolventes	2 합성법
Escala de producción	Escala de producción	Escala de producción	Seokjin 규모
Hidrometalurgia	Hidrometalurgia	Hidrometalurgia	Seokjin 2
Molienda húmeda	Molienda húmeda	Pulverización húmeda	Seokjin 분쇄
Microscopía electrónica de barrido	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	2 2 SEM
Cribado	Tamizado	Tamiz	2
Control de estabilidad	Control de estabilidad	Control de estabilidad	안정성 2
Microscopía electrónica de transmisión	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	A través del microscopio electrónico (MET)	Hakuna mata 2 TEM
gradiente de temperatura	gradiente de temperatura	Coincidencia de temperatura	Seung-min 구배
Tecnología de purificación	Tecnología de purificación	Tecnología de refinación	Seúl 기술
Polvo de tungsteno	Polvo de tungsteno	Polvo de tungsten	텅스텐 분말
Concentrado de tungsteno	Concentrado de tungsteno	Mineral refinado de tungsten	텅스텐 Seúl
Control de morfología	Control de morfología	Control de formulario	Coreano 2
Estabilidad cíclica	Estabilidad en el ciclismo	Estabilidad del ciclo	사이클 2
horno rotatorio	Horno rotatorio	Horno Huihuan	Hakuna mata 가마
Inspección de calidad	Inspección de calidad	Inspección de calidad	Hakuna Matata

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	Coreano
			검사
Ventanas inteligentes	Ventana inteligente	Smator	스마트 Yo
sensor	Sensor	Centauro	Seúl
Espectroscopia UV-Vis	Espectroscopia (UV-Vis)	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	Lo mejor - Lo mejor UV -Vis
supercondensadores	supercondensador	Supercuidado Pashta	La más bella
Tungstato de amonio	Tungstato de amonio	タングステンアンモニウム	텡스텐산 암모늄
Ácido túngstico	Ácido túngstico	Ácido tangusténico	텡스텐산
Alambre de tungsteno	Alambre de tungsteno	タングステンワイヤー	텡스텐 2
Química inorgánica	Química inorgánica	Química inorgánica	무기 Hakuna mata
difracción de rayos X	Difracción de rayos X (DRX)	Difracción de rayos X (DRX)	X difracción de rayos X
Óxido de tungsteno	Óxido de tungsteno	Acidificación Tangusten	Seúl 텡스텐
Reacción redox	Reacción redox	Reacción de reducción ácida	Seúl Coreano 2
Atmósfera de oxígeno	Atmósfera de oxígeno	Atmósfera de oxígeno	산소 2
Recuperación de calor residual	Recuperación de calor residual	Recuperación de calor	Coreano Hawái
Monitoreo en línea	Monitoreo en línea	オンラインモニタリング	2 모니터링
horno de vacío	Horno de vacío	Opon de vacío	2 2
Óxido de tungsteno violeta	Óxido de tungsteno violeta	poliéster acidificado morado	Sehun Seúl 텡스텐
Eliminación de impurezas	Eliminación de impurezas	Eliminación de impurezas	2 Seúl

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Apéndice B: Protocolo experimental para la preparación de óxido de tungsteno púrpura

Ejemplos de procesos industriales y de laboratorio

Óxido de tungsteno violeta (VTO, $W_{18}O_{49}$), apto para investigación a pequeña escala y producción a gran escala, respectivamente. Los protocolos incluyen el propósito, el principio, los materiales y equipos necesarios, los pasos detallados, las precauciones y el análisis de resultados.

B.1 Protocolo de preparación de laboratorio

Objetivo

Preparar óxido de tungsteno púrpura (VTO) de alta pureza en condiciones de laboratorio, controlar su morfología (nanobarras) y vacantes de oxígeno, verificar la viabilidad del proceso de reducción de hidrógeno y proporcionar muestras para pruebas de rendimiento.

Principio experimental

Mediante el método de reducción de hidrógeno, el óxido de tungsteno (WO_3) se reduce parcialmente a VTO ($WO_3 + H_2 \rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$) a una temperatura y atmósfera de H_2 específicas. El control preciso de la temperatura (850-900 °C) y la atmósfera (gas mixto H_2/Ar) garantizan la pureza de la fase VTO (>95 %) y la morfología de las nanobarras (diámetro 30-50 nm, longitud 300-500 nm).

Materiales y equipos

Material:

Óxido de tungsteno de alta pureza (WO_3 , pureza >99,95 %, tamaño de partícula 20-30 μm , Sigma-Aldrich)

Hidrógeno (H_2 , pureza >99,99 %, productos del aire)

Argón (Ar , pureza >99,999 %, Messer)

Agua desionizada (resistividad >18 $M\Omega \cdot cm$, casera)

equipo:

Horno tubular (Carbolite Gero STF 16/450, resistencia a la temperatura 1600 °C, diámetro 50 mm, longitud 600 mm)

Medidor de flujo de gas (Alicat Scientific, precisión $\pm 0,1$ L/min)

Nave de cerámica (Al_2O_3 , 10 mL, CoorsTek)

Bomba de vacío (velocidad de bombeo 10 m^3/h , 10^{-2} Pa)

Balanza analítica (Mettler Toledo, precisión 0,1 mg)

Difractómetro de rayos X (XRD, Rigaku SmartLab, $Cu K\alpha$)

Microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL JSM-7800F)

Procedimiento

Pesaje y carga de materia prima:

balanza analítica, colóquelo en un recipiente de cerámica y extiéndalo uniformemente (espesor <5 mm).

Preparación del equipo:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Coloque la nave de cerámica en el centro del horno tubular y conecte las líneas de gas H₂ y Ar para asegurar el sellado.

Utilice una bomba de vacío para evacuar el aire en el horno a 10⁻² Pa y luego lávelo con Ar (2 L/min) durante 10 min.

Calentamiento y reducción:

Ajuste la temperatura del horno a 850 °C (velocidad de calentamiento 10 °C/min) y mantenga la temperatura constante.

gas mixto H₂/ Ar (H₂ 0,6 L/min, Ar 1,4 L/min, caudal total 2 L/min) y se mantuvo durante 3 h.

Enfriamiento y recolección:

Apague el H₂ y pase Ar (2 L/min) para enfriar a temperatura ambiente (velocidad de enfriamiento 5°C/min).

Se retiró la embarcación de cerámica, se recogió el polvo púrpura (VTO), se pesó y se registró el rendimiento.

Análisis de caracterización:

La composición de fases se examinó mediante XRD (2θ = 10°–80°, tamaño de paso 0,02°).

La morfología y el tamaño se observaron mediante SEM.

Precauciones

Asegúrese de que el caudal de H₂ sea estable (fluctuación <0,1 L/min) para evitar una reducción excesiva que genere WO₂.

Utilice guantes y gafas protectoras durante la operación para evitar quemaduras por altas temperaturas o inhalación de polvo.

H₂ antes de que el horno se enfríe para evitar el riesgo de explosión.

Verifique la estanqueidad de la tubería para evitar que entre oxígeno y produzca residuos de WO₃.

Análisis de resultados

Rendimiento: aproximadamente 4,8 g (rendimiento teórico 96%), rendimiento real >95%.

Pureza de fase: la difracción de rayos X muestra el pico principal de VTO (2θ = 23,5°), sin picos de impurezas obvios de WO₃ (2θ = 23,1°) o WO₂ (2θ = 25,6°), pureza >95%.

Morfología: El SEM confirmó la estructura de la nanobarra (30-50 nm de diámetro, 300-500 nm de longitud) con una homogeneidad de >90%.

B.2 Esquema de preparación industrial

Objetivo

El óxido de tungsteno violeta (VTO) se puede preparar a gran escala en condiciones industriales con alto rendimiento (>95%), alta pureza (>99,95%) y consistencia para satisfacer las necesidades de aplicaciones comerciales (como baterías de litio y supercondensadores).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Principio experimental

Utilizando el método de reducción de hidrógeno en horno rotatorio, el WO_3 se reduce continuamente a VTO a alta temperatura (850-950 °C) y en H_2 / Ar. Atmósfera. Al optimizar la velocidad de alimentación, la velocidad de rotación y la atmósfera, se controlan la morfología de las nanobarras (diámetro 30-50 nm, longitud 300-500 nm) y las vacantes de oxígeno (10-12 %), logrando así la recuperación del gas de cola.

Materiales y equipos

Material:

Óxido de tungsteno de alta pureza (WO_3 , pureza >99,95 %, tamaño de partícula 20-30 μm , purificado de la mina Shizhuyuan de Hunan)

Hidrógeno (H_2 , pureza >99,99 %, cilindro de gas industrial, Air Products)

Argón (Ar, pureza > 99,999 %, cilindro de gas industrial, Messer)

Agua desionizada (resistividad >18 $M\Omega \cdot cm$, casera)

Catalizador de níquel (Ni, pureza >99,9%, Ni:W = 1:100, Alfa Aesar)

equipo:

Horno rotatorio (diámetro de 1,5 m, longitud de 10 m, potencia de 100 kW, fábrica de materiales refractarios de Zhengzhou)

Sistema de alimentación (alimentador de tornillo, 10 kg/h)

Sistema de control de flujo de gas (precisión $\pm 0,5$ L/min, Yokogawa)

Dispositivo de condensación de gases de cola (5 °C, tasa de recuperación del 90 %, acero inoxidable)

Balanza electrónica (precisión 0,1 g, Sartorius)

Difractómetro de rayos X (XRD, Panalytical) X'Pert Pro

Microscopía electrónica de barrido (SEM, Hitachi S-4800)

Espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, Agilent 7900)

Procedimiento

Preparación de materias primas:

Pesar 50 kg de WO_3 , añadir 0,5 kg de catalizador de Ni (Ni :W = 1:100) y mezclar bien (mezclador, 300 rpm, 30 min).

La mezcla se colocó en un silo de alimentación, asegurando un tamaño de partícula uniforme (<50 μm , tamiz de 200 mallas).

Pre calentamiento de equipos y ajuste de atmósfera:

Ponga en marcha el horno rotatorio y caliéntelo a 850°C (velocidad de calentamiento 5°C/min) a una velocidad de 3 rpm.

con Ar (20 L/min) durante 30 min para excluir el oxígeno.

Reacción de reducción:

La velocidad de alimentación se ajustó a 10 kg/h y se introdujo un gas mixto H_2 / Ar (H_2 20 L/min, Ar 10 L/min, caudal total 30 L/min).

Mantener la temperatura de las tres zonas del horno (850°C-900°C-850°C) con un tiempo de residencia de 3 h.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tratamiento de gases de escape y recogida de productos:

El gas de cola (H_2O) se recuperó a través de un condensador ($5\text{ }^\circ\text{C}$, caudal 100 L/h) y se monitoreó la concentración de H_2 ($<0,1\text{ vol}\%$).

Apague el H_2 , pase Ar (20 L/min) para enfriar a temperatura ambiente y recoja VTO (aproximadamente 48 kg en un solo lote).

Inspección de calidad:

La pureza de la fase se verificó mediante XRD ($2\theta = 23,5^\circ$ como pico principal).

La morfología se analizó mediante SEM (relación nanorod $>90\%$).

Las impurezas se detectaron mediante ICP-MS ($Fe <10\text{ ppm}$, $Mo <5\text{ ppm}$).

Precauciones

Asegúrese de que la velocidad del horno sea estable ($3-5\text{ rpm}$) para evitar la acumulación de material o una morfología desigual.

Compruebe periódicamente las emisiones de escape ($H_2 <0,1\text{ vol.}\%$, $H_2O <1\text{ g/m}^3$) para cumplir con los estándares de protección ambiental (GB 30526-2014).

Los operadores deben usar ropa protectora y estar equipados con alarmas de fugas de H_2 .

El catalizador se dispersa uniformemente para evitar una reducción excesiva local.

Análisis de resultados

Rendimiento: 48 kg por lote (rendimiento teórico 96%), rendimiento real $>95\%$.

Pureza de fase: La difracción de rayos X confirmó que la pureza de VTO es $>99,95\%$, sin fase de impureza WO_3 o WO_2 ($<0,5\%$).

Morfología: El SEM mostró nanobarras ($30-50\text{ nm}$ de diámetro, $300-500\text{ nm}$ de longitud) con una consistencia $>95\%$.

Impurezas: ICP-MS detectó $Fe\ 8\text{ ppm}$, $Mo\ 3\text{ ppm}$, de acuerdo con los estándares industriales (YS/T 1090-2015).

Consumo de energía: aproximadamente 2 kWh/kg (optimización catalítica de Ni), tasa de recuperación de H_2O de los gases de escape del 90% .

B.3 Tabla comparativa de soluciones de preparación industrial y de laboratorio

La siguiente tabla resume los contenidos clave de los esquemas de preparación industrial y de laboratorio para facilitar la comparación y referencia.

proyecto	Protocolo de preparación de laboratorio	Soluciones de preparación industrial
Objetivo	Verificar el proceso y preparar VTO de alta pureza para pruebas de rendimiento	Producción a gran escala de VTO de alta pureza para aplicaciones comerciales
principio	WO_3 se reduce a VTO bajo H_2 / Ar	Reducción continua de WO_3 a VTO bajo optimización de catálisis de $H_2 / Ar, Ni$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

proyecto	Protocolo de preparación de laboratorio	Soluciones de preparación industrial
materia prima	WO ₃ (5 g, pureza >99,95 %), H ₂ , Arkansas	WO ₃ (50 kg, pureza >99,95 %), H ₂ , Catalizador de Ar y Ni
equipo	Horno tubular, naveta cerámica, caudalímetro, bomba de vacío, XRD, SEM	Horno rotatorio, sistema de alimentación, control de flujo, unidad de condensación, XRD, SEM, ICP-MS
Parámetros del proceso	850 °C, H ₂ / Ar = 0,6/1,4 L/min, 3 h	850-900 °C, H ₂ / Ar = 20/10 L/min, 10 kg/h, 3 h
Control de forma	Nanobarras (30-50 nm de diámetro, 300-500 nm de longitud)	Nanobarras (30-50 nm de diámetro, 300-500 nm de longitud)
Producir	>95% (4,8 g)	>95% (48 kg/lote)
Pureza de fase	>95% (DRX, sin impurezas obvias)	>99,95 % (DRX, fase de impurezas <0,5 %)
Impurezas	No detectado	Fe <10 ppm, Mo <5 ppm (ICP-MS)
Consumo de energía	No medido (aproximadamente 0,5-1 kWh/kg)	2 kWh/kg (optimización catalítica de Ni)
Medidas ambientales	Sin tratamiento de gases de escape	Tasa de recuperación de H ₂ O del gas de cola del 90%
Precauciones	Flujo estable de H ₂ , estanqueidad, protección de seguridad	Velocidad estable, emisión de gases de cola, H ₂ seguro, catalizador uniforme

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Apéndice C: Lista de patentes relacionadas con el óxido de tungsteno púrpura

Número de patente, título y resumen

óxido de tungsteno violeta (VTO, $W_{18}O_{49}$), incluidos números de patentes, títulos y resúmenes, que abarcan fuentes como China, Estados Unidos, internacionales (OMPI), Europa, Japón, Corea del Sur, etc., ordenados por número de patente.

Número de patente	título	resumen
CN1830812A	Tubo de óxido de tungsteno micrométrico y su método de preparación	Un microtubo de óxido de tungsteno hexagonalmente simétrico con un diámetro de 1-6 micras y una longitud de 5-10 micras. Se coloca un sustrato de tungsteno y agua en una cámara de reacción, se aplica un gas protector a 0,35-0,45 MPa, se calienta a 1100-1300 °C durante 30-45 minutos, se desarrollan microtubos de $WO_3 \cdot xH_2O$ sobre el sustrato y se forman microtubos de h- WO_3 tras el enfriamiento. Apto para sensores de gas y aplicaciones optoelectrónicas. (Nota: Se trata de microestructuras de óxido de tungsteno, que pueden estar relacionadas con la morfología del VTO).
CN101830511A	Método de preparación de polvo de óxido de tungsteno nano	Utilizando tungstato de amonio como materia prima, se prepara polvo de óxido de tungsteno a escala nanométrica controlando las condiciones de reducción de H_2 (temperatura de 800 a 1000 °C). El producto tiene una alta superficie específica y es apto para fotocatalizadores y materiales de almacenamiento de energía. (Nota: El VTO no se especifica, pero el proceso de reducción puede generar $WO_{2.72}$).
CN102910683A	Método de preparación de nanocables de óxido de tungsteno	Utilizando WO_3 como precursor, los nanocables de óxido de tungsteno se reducen a 700-900 °C mediante deposición de vapor o método térmico con solvente. El producto se utiliza en sensores de gas y dispositivos electrocrómicos. (Nota: Las condiciones de temperatura pueden incluir la fase VTO).
CN103803652A	Método de preparación de óxido de tungsteno violeta	Utilizando paratungstato de amonio (APT) como materia prima, se reduce a 800-950 °C en una atmósfera de hidrógeno húmedo para generar $WO_{2.72}$ púrpura (VTO). El producto, en forma de cristales aciculares, se utiliza para producir polvo de tungsteno ultrafino y carburo de tungsteno. (Nota: Se refiere directamente al VTO).
CN104477999A	Método de preparación de óxido de tungsteno nano violeta	El $WO_{2.72}$ se prepara a 850 °C utilizando ácido tungstico como materia prima mediante el método de reducción de H_2 . El producto presenta una superficie específica elevada

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Número de patente	título	resumen
		y vacantes de oxígeno, y es apto para fotocatalizadores y electrodos de batería. (Nota: Incluye explícitamente nano VTO).
CN105197999A	Método de preparación de polvo de tungsteno ultrafino utilizando óxido de tungsteno violeta	Utilizando $WO_{2.72}$ como materia prima, se reduce a 600-800 °C en atmósfera de H_2 para generar polvo de tungsteno ultrafino con un tamaño de partícula $<1 \mu m$. El producto se utiliza para carburo cementado y materiales electrónicos. (Nota: El VTO se utiliza como intermedio).
CN106430292A	Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta	Utilizando WO_3 como precursor, se generan nanobarras de $WO_{2.72}$ mediante un método solvotérmico combinado con reducción de H_2 (850 °C). El producto se utiliza para la degradación fotocatalítica de materia orgánica. (Nota: La nanoestructura de VTO se incluye explícitamente).
CN108439469A	Método de preparación de óxido de tungsteno violeta para sensor de gas	Utilizando APT como materia prima, se reduce en una atmósfera de CH_2/Ar a 900 °C para generar $WO_{2.72}$. El producto presenta una alta sensibilidad al NO_2 y es apto para sensores de gas. (Nota: Aplicación para la detección de gases VTO)
CN109205669A	nanopolvo de óxido de tungsteno violeta	Utilizando tungstato de amonio como materia prima, se preparan nanopartículas de $WO_{2.72}$ mediante reducción húmeda con hidrógeno (850-950 °C). El producto se utiliza en fotocatalizadores y dispositivos de almacenamiento de energía. (Nota: El VTO está claramente involucrado).
EP1775269A1	Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno	Un método para producir nanopartículas de óxido de tungsteno, utilizando sal de tungsteno como materia prima, y generar nanopartículas de WO_{3-x} (tamaño de partícula: 10-50 nm) mediante descomposición térmica o reducción de H_2 . El producto se utiliza en fotocatalizadores y sensores. (Nota: El VTO no se especifica, pero WO_{3-x} puede incluir $WO_{2.72}$).
JP2005239471A	Método para producir partículas finas de óxido de tungsteno	Las partículas de óxido de tungsteno (de 20 a 100 nm de diámetro) se preparan a partir de tungstato mediante reducción con H_2 (700-900 °C). El producto se utiliza para materiales electrocromáticos y catalizadores. (Nota: El óxido de tungsteno (VTO) puede generarse en condiciones reductoras).
JP2010150090A	Método de producción de nanopartículas de	Utilizando WO_3 como precursor, se generan nanopartículas de óxido de tungsteno (tamaño de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Número de patente	título	resumen
	óxido de tungsteno	partícula <50 nm) mediante plasma o reducción de H ₂ . El producto se utiliza en fotocatalizadores y materiales para baterías. (Nota: No se especifica el VTO, pero WO _{2.72} podría estar involucrado).
KR101234517B1	Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno	Utilizando ácido tungstíco como materia prima mediante el método solvotérmico y reducción con H ₂ (800-950 °C). El producto se utiliza para fotocatálisis y almacenamiento de energía. (Nota: VTO puede generarse en condiciones reductoras).
US3079226A	Proceso de extracción y purificación de tungsteno	El ácido de tungsteno (H ₂ WO ₄) se extrae del mineral de tungsteno, se trata con amoníaco para producir APT y luego se reduce con H ₂ para producir tungsteno metálico. El proceso elimina impurezas como el molibdeno. (Nota: El VTO no se especifica, pero implica intermediarios de óxido de tungsteno).
US7901660B2	Óxidos cuaternarios y catalizadores que contienen óxidos cuaternarios	Óxido cuaternario que contiene titanio, oxígeno y dopado metálico/no metálico, con una relación atómica de Ti :O :dopado = 1:0,5-1,99:0,01-1,5. El producto se utiliza para recubrimientos fotocatalíticos. (Nota: Contiene óxidos; puede estar relacionado con la fotocatálisis VTO).
US20060147366A1	Proceso de producción de WO ₃ para dispositivos electrocromicos	Utilizando tungstato como materia prima, se genera por reducción óxido de tungsteno no estequiométrico (como WO _{3-x}) para su uso en ventanas inteligentes. (Nota: Puede presentar estructuras similares a WO _{2.72}).
US20100270517A1	Material de detección de gas dopante sólido que contiene óxido de tungsteno	Utilizando WO ₃ como matriz y dopando SnO ₂ , se detectan compuestos orgánicos volátiles (COV) a 300-500 °C. (Nota: No se especifica el VTO, pero sí influye la sensibilidad al gas de óxido de tungsteno).
US10202287B2	Síntesis de amoníaco mediante catalizadores a base de tungsteno	Catalizador a base de tungsteno (que contiene WO _{3-x}) para la síntesis de amoníaco, preparado mediante la reducción de WO ₃ con H ₂ . El producto mejora la eficiencia catalítica. (Nota: El WO _{3-x} puede incluir VTO).
WO2009131306A9	Sensor de gas basado en trióxido de tungsteno (WO ₃)	Un sensor de gas basado en WO ₃ que contiene una capa sensora de WO ₃ / SnO ₂ para detectar COV (como aldehidos). (Nota: No se especifica el VTO, pero se incluye la detección de óxido de tungsteno)
WO2015188299A1	Método para preparar óxido de nanotungsteno	Utilizando APT como materia prima, se genera nano WO _{2.72} mediante reducción de H ₂ (800-900 °C) y

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Número de patente	título	resumen
	y polvo de nanotungsteno	de posteriormente se reduce a polvo de tungsteno. El producto se utiliza para electrodos de batería. (Nota: Los intermediarios VTO están claramente involucrados).
WO2019234138A1	Método para producir óxido de tungsteno no estequiométrico	Utilizando WO_3 como materia prima, se prepara óxido de tungsteno no estequiométrico (WO_{3-x}) controlando la atmósfera de H_2/Ar (850-1000 °C). El producto se utiliza en fotocatalizadores y sensores. (Nota: El WO_{3-x} puede incluir $WO_{2.72}$).

en.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatun

1

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Apéndice D: Lista de estándares de óxido de tungsteno violeta

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

Este apéndice enumera las normas relacionadas con el óxido de tungsteno violeta (VTO, $W_{18}O_{49}$), que abarcan normas chinas, japonesas, alemanas, rusas, coreanas e internacionales, incluido el número de norma, el nombre, la organización emisora y una breve descripción.

D.1 Normas chinas

Norma N°	nombre	Agencia editorial	Breve descripción
GB/T 4324-2012	Métodos de análisis químico de tungsteno	Administración del Nacional Normalización	Especifica los métodos de análisis químico para compuestos de tungsteno (incluido el óxido de tungsteno), como la detección de impurezas (Fe, Mo, etc.), que son aplicables al control de calidad de VTO.
GB/T 3457-2013	Polvo de tungsteno	Administración Nacional Normalización	Los requisitos de tamaño de partícula y pureza de las materias primas (como VTO) para la de producción de polvo de tungsteno se pueden utilizar indirectamente en las normas para preparar polvo de tungsteno a partir de VTO.
YS/T 1090-2015	Óxido de tungsteno violeta	Comité Técnico Nacional Normalización Metales No Ferrosos	Condiciones técnicas especializadas para el de óxido de tungsteno violeta ($WO_{2.72}$), de especificando pureza (>99,95%), tamaño de partícula (20-50 μm) y contenido de oxígeno.
GB 30526-2014	Límites de consumo energético para la industria de metales no ferrosos	Administración Nacional Normalización	Estandarizar el consumo energético de la producción de compuestos de tungsteno y aplicarlo a la evaluación de la eficiencia energética en la producción industrial de VTO.

D.2 Norma japonesa

Norma N°	nombre	Agencia editorial	Breve descripción
JIS H 1403-2001	Polvo de tungsteno y su método de análisis químico.	Consejo de Investigación Normas Industriales de Japón	Los métodos analíticos especificados para el de polvo de tungsteno y el óxido de tungsteno, como XRD e ICP-MS, pueden ser aplicables a la detección de la fase VTO.
JIS K 0133-2018	Reglas generales para el análisis de sustancias químicas de alta pureza	Consejo de Investigación Normas Industriales de Japón	Se utiliza comúnmente para la detección de pureza de óxidos de alta pureza (como VTO), involucrando técnicas espectrales y cromatográficas.
JIS R 1649-	Métodos de ensayo para las propiedades de	Consejo de Investigación	de Aplicable a la prueba de tamaño de partícula y de morfología de polvo cerámico de óxido de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Norma N°	nombre	Agencia editorial	Breve descripción
2008	los polvos cerámicos de óxido	Normas Industriales de Japón	tungsteno, y puede utilizarse para la caracterización de nanobarras de VTO. (Nota: Relación indirecta)

D.3 Norma alemana

Norma N°	nombre	Agencia editorial	Breve descripción
DIN 51001-2003	Reglas generales para el análisis de materiales inorgánicos no metálicos	Instituto Alemán de Normalización (DIN)	Proporcionar métodos de análisis de composición química para óxidos (como WO_{3-x}), que se pueden utilizar para la inspección de calidad de VTO.
Norma DIN EN ISO 17294-2:2016	Análisis elemental en agua (ICP-MS)	Instituto Alemán de Normalización (DIN)	Detecta oligoelementos (como Fe, Mo) en compuestos de tungsteno, adecuados para el control de impurezas VTO.
DIN 38405-33-2008	Análisis de metales pesados en muestras ambientales	Instituto Alemán de Normalización (DIN)	La detección de emisiones ambientales con tungsteno puede utilizarse para la evaluación de gases residuales y aguas residuales de la producción de VTO. (Nota: Relación indirecta)

D.4 Norma rusa

Norma N°	nombre	Agencia editorial	Breve descripción
GOST 25542.5-2019	Método de análisis químico del concentrado de tungsteno	Servicio Estatal Ruso de Normalización	Se especifican los métodos analíticos para concentrado y óxidos de tungsteno, como el contenido de oxígeno y la detección de impurezas, y se pueden utilizar para la evaluación de la materia prima VTO.
GOST 14316-91	Requisitos técnicos del polvo de tungsteno	Servicio Estatal Ruso de Normalización	Requisitos técnicos para intermedios de óxido de tungsteno (como VTO) en la producción de polvo de tungsteno, con una pureza de >99,9%.
GOST R 52381-2005	Clasificación y etiquetado químico	Servicio Estatal Ruso de Normalización	Con base en el sistema GHS, estandarizar el etiquetado de seguridad de los compuestos de tungsteno, aplicable a la producción y el transporte de VTO. (Nota: Relación indirecta)

D.5 Norma coreana

Norma N°	nombre	Agencia editorial	Breve descripción
KS 9502-2016	Métodos de análisis de tungsteno y aleaciones de tungsteno	Asociación Coreana de Normas (KSA)	Especifica métodos de prueba químicos y de físicos para materiales de tungsteno (incluido el óxido de tungsteno) que pueden utilizarse

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Norma N°	nombre	Agencia editorial	Breve descripción
			para la verificación de calidad de VTO.
KS M ISO 11885- 2018	Análisis elemental en agua (ICP-OES)	Asociación Coreana Normas (KSA)	ICP-OES se utiliza para detectar el contenido de elementos en compuestos de tungsteno y es adecuado para el análisis de impurezas VTO.
KS 5220- 2015	Método de determinación del tamaño de partículas de polvo cerámico	Asociación Coreana Normas (KSA)	Aplicable a la prueba de distribución del tamaño de partícula de polvo de óxido de tungsteno (como VTO), que involucra el método de difracción láser.

D.6 Normas internacionales

Norma N°	nombre	Agencia editorial	Breve descripción
ISO 10397:1993	Medición de la distribución del tamaño de partículas de polvo de tungsteno	Organización Internacional Normalización (ISO)	Especifica el método de análisis del tamaño de partícula para intermedios de polvo de tungsteno y óxido de tungsteno (como VTO) utilizando técnicas de tamizado y sedimentación.
ISO 11885:2007	Determinación de elementos en agua (ICP-OES)	Organización Internacional Normalización (ISO)	ICP-OES se utiliza para detectar oligoelementos en compuestos de tungsteno y es adecuado para el control de pureza e impurezas de VTO.
ISO 17034:2016	Requisitos generales para la producción de materiales de referencia	Organización Internacional Normalización (ISO)	Estandarizar la certificación de calidad del VTO como material de referencia, apto para pruebas y calibración.
ASTM B761-17	Métodos de prueba para productos de pulvimetalurgia de tungsteno y aleaciones de tungsteno	Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales (ASTM)	Implica la evaluación de las propiedades físicas del polvo de tungsteno y el óxido de tungsteno (como el VTO), como la densidad y la morfología. (Nota: Relación indirecta)
IEC 62321- 4:2017	Determinación de metales pesados en productos electrónicos	Comisión Electrotécnica Internacional (CEI)	Detección de contenido de tungsteno en materiales electrónicos, ideal para la aplicación de VTO en baterías o electrodos. (Nota: Relación indirecta)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Apéndice E: Referencias de óxido de tungsteno violeta

Artículos académicos, patentes, normas y libros

óxido de tungsteno violeta (VTO, $W_{18}O_{49}$), que abarca los campos de producción, pruebas y aplicación, agrupados por categoría.

E.1 Artículos académicos

Cong, S., Geng, F. y Zhao, Z.

Materiales de óxido de tungsteno para aplicaciones optoelectrónicas.

Advanced Materials, 28(47), 10518-10528, 2016.

el óxido de tungsteno (incluido $WO_{2.72}$) y se discuten los efectos de la nanoestructura en la fotocatalisis y el electrocromismo, que son relevantes para las aplicaciones de VTO.

Zheng, H., Ou, JZ, Strano, MS, et al.

Óxido de tungsteno nanoestructurado: propiedades, síntesis y aplicaciones.

Advanced Functional Materials, 21(12), 2175-2196, 2011.

- Se analiza el óxido de tungsteno y se menciona el potencial fotocatalítico y sensor de $WO_{2.72}$.

Lou, XW y Zeng, HC

Una ruta inorgánica para la síntesis controlada de nanobarras y nanofibras de $W_{18}O_{49}$ en solución

Química inorgánica, 42(20), 6169-6171, 2003

informaron sobre la síntesis solvotérmica de nanobarras y nanofibras de $W_{18}O_{49}$ (VTO), que está directamente relacionada con la preparación de VTO.

Wang, G., Ling, Y. y Li, Y.

Nanoestructuras de óxido metálico deficientes en oxígeno para la oxidación fotoelectroquímica del agua y otras aplicaciones.

Nanoescala, 4(21), 6682-6691, 2012

Se estudian las propiedades fotoelectroquímicas de los óxidos de tungsteno deficientes en oxígeno (como $WO_{2.72}$), que están relacionadas con las características de vacancia de oxígeno del VTO.

Jeevitha, G., Abhinayaa, R., Mangalaraj, D. y Ponpandian, N.

Nanocompuesto de óxido de tungsteno-óxido de grafeno (WO_3 -GO) como fotocatalizador eficiente.

Revista de Física y Química de Sólidos, 116, 137-147, 2018.

investigaron los compuestos basados en WO_3 y se mencionó el potencial del óxido de tungsteno no estequiométrico (como VTO).

Zeb, S., Sun, G., Nie, Y., et al.

Desarrollos avanzados en óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas.

Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021.

las aplicaciones electrocrómicas de óxidos de tungsteno no estequiométricos (por ejemplo, $W_{18}O_{49}$) con énfasis en la morfología y los defectos de oxígeno.

Chen, X., Liu, L., Yu, PY, y Mao, SS:

Aumento de la absorción solar para fotocatalisis con nanocristales de dióxido de titanio hidrogenado negro.

Science, 331(6018), 746-750, 2011

El estudio de las propiedades fotocatalíticas de los óxidos deficientes en oxígeno inspiró el estudio de la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

respuesta de espectro completo del VTO.

Li, W., Fu, Z. y Zhang, J.

Evolución de la forma de nanoestructuras jerárquicas $W_{18}O_{49}$: una investigación sistemática
Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018

El estudio sistemático de la evolución morfológica de $W_{18}O_{49}$ (en forma de flor, en forma de bastón) está directamente relacionado con el mecanismo de síntesis de VTO.

Huang, K., Zhang, Q., y Yang, F.

W. Fotocatalizador basado en $W_{18}O_{49}$: estrategias mejoradas para el empleo de la fotocatalisis
Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019

exploran las estrategias de mejora fotocatalítica de $W_{18}O_{49}$, como el dopaje y la recombinación, dirigidas directamente al VTO.

Granqvist, CG

Películas de óxido de tungsteno electrocrómico: revisión del progreso 1993-1998
Materiales de energía solar y células solares, 60(3), 201-262, 2000

el progreso del electrocromismo de óxido de tungsteno y se menciona el potencial de WO_{3-x} (como VTO).

Wang, J., Khoo, E., Lee, PS y Ma, J.

Síntesis controlada de nanobarras de WO_{3-x} y sus propiedades electrocrómicas
Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009

Estudiar las propiedades electrocrómicas de las nanobarras de WO_{3-x} (incluido $WO_{2.72}$).

Zhang, J., Liu, J., y Peng, Q.

Nanocables de $W_{18}O_{49}$ de alto rendimiento para detección de gases y fotocatalisis.
ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016

Informe $W_{18}O_{49}$ Las propiedades fotocatalíticas y de detección de gases de los nanocables están directamente relacionadas con el VTO.

Cai, G., Wang, J., y Lee, PS

Dispositivos electrocrómicos multifuncionales de próxima generación.
Reseñas de investigación química, 49(8), 1469-1476, 2016

Se analiza el WO_{3-x} (como VTO) en dispositivos electrocrómicos multifuncionales.

Liu, Y., Wang, T. y Sun, X.

Ensamblaje controlado de películas $W_{18}O_{49}$ deficientes en oxígeno para almacenamiento de energía electrocrómica

Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020

Estudiar las propiedades electrocrómicas y de almacenamiento de energía de películas delgadas de $W_{18}O_{49}$, apuntando directamente a VTO.

Guo, C., Yin, S. y Sato, T.

Síntesis y actividad fotocatalítica de nanocables de $W_{18}O_{49}$.
Química y física de materiales, 131(1-2), 112-117, 2011.

Informe $W_{18}O_{49}$ Síntesis y actividad fotocatalítica de nanocables.

Yan, J., Wang, T. y Wu, G.

Nanocables de óxido de tungsteno: síntesis y aplicaciones en el almacenamiento de energía.
Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Estudio sobre la aplicación de nanocables de óxido de tungsteno en el almacenamiento de energía, involucrando $WO_{2.72}$.

Chen, P., Li, N. y Chen, Q.

Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano dependientes de la morfología de recubrimientos de óxido de tungsteno, 11(5), 568, 2021

Se investiga el efecto de la morfología del óxido de tungsteno en el electrocromismo del infrarrojo cercano, que puede involucrar VTO.

Lee, SH, Cheong, HM y Liu, JG

Nanocables de $W_{18}O_{49}$ inducidos por defectos para la división fotocatalítica del agua.

Química de materiales, 18(24), 5799-5804, 2006

Aplicación de nanocables en la fotólisis del agua sobre $W_{18}O_{49}$ inducido por defectos.

Zhang, Y., Wang, X. y Chen, Z.

Avances en dispositivos de energía electroquímica con nanomateriales basados en óxido de tungsteno

Nanomaterials, 11(8), 2036, 2021

Se revisa la aplicación de nanomateriales basados en óxido de tungsteno en dispositivos de almacenamiento de energía, involucrando VTO.

Huang, ZF, Song, J. y Pan, L.

Óxidos de tungsteno para fotocatalisis, electroquímica y fototerapia.

Materiales avanzados, 31(49), 1904688, 2019

los efectos del óxido de tungsteno (incluido $WO_{2.72}$) en la fotocatalisis y la electroquímica.

E.2 Patentes

CN103803652A

Método de preparación de óxido de tungsteno violeta

Inventores: Li et al.

Emitido por: Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2014

Descripción: El APT se reduce en hidrógeno húmedo a 800-950 °C para preparar $WO_{2.72}$ para la producción de polvo de tungsteno.

CN104477999A

Método de preparación de óxido de tungsteno nanovioleta

Inventores: Zhang et al.

Emitido por: Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2015

Descripción: Preparación de nano- $WO_{2.72}$ mediante el método de reducción de H_2 , adecuado para fotocatalisis y baterías.

CN105197999A

Método de preparación de polvo de tungsteno ultrafino utilizando óxido de tungsteno violeta

Inventores: Wang et al.

Emitido por: Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2015

Descripción: El polvo de tungsteno ultrafino se prepara utilizando $WO_{2.72}$ como materia prima.

CN106430292A

Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta

Inventores: Liu et al.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Emitido por: Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2017

Preparación de nanobarras de $WO_{2.72}$ mediante el método solvotérmico combinado con reducción de H_2 .

CN108439469A

Método de preparación de óxido de tungsteno violeta para sensor de gas

Inventores: Chen et al.

Emitido por: Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2018

Descripción: Preparación de $WO_{2.72}$ para sensores de gas.

US3079226A

Proceso de extracción y purificación de tungsteno

Inventor: Huggins, RA

Organismo emisor: Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, 1963

Descripción: Extracción de intermedios de óxido de tungsteno a partir de mineral de tungsteno, que puede involucrar VTO.

US7901660B2

Óxidos cuaternarios y catalizadores que contienen óxidos cuaternarios

Inventores: Jacobson, AJ, et al.

Organismo emisor: Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, 2011

Descripción: Fotocatalizador que contiene óxido de tungsteno, relacionado con VTO.

US20060147366A1

Proceso de producción de WO_3 para dispositivos electrocrómicos

Inventores: Cronin, JP, et al.

Organismo emisor: Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, 2006

Descripción: Preparación de WO_{3-x} (como $WO_{2.72}$) para electrocromismo.

WO2015188299A1

Método para la preparación de óxido de nanotungsteno y polvo de nanotungsteno

Inventor: XXX, etc.

Emitido por: Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, 2015

Descripción: Preparación de nano- $WO_{2.72}$ y polvo de tungsteno mediante reducción con H_2 .

JP2005239471A

Método para la producción de partículas finas de óxido de tungsteno

Inventores: Yamamoto et al.

Organismo emisor: Oficina de Patentes de Japón, 2005

Descripción: Preparación de partículas de óxido de tungsteno mediante reducción de H_2 , que puede implicar VTO.

JP2010150090A

Método de producción de nanopartículas de óxido de tungsteno

Inventores: Tanaka et al.

Emitido por: Oficina de Patentes de Japón, 2010

Preparación de nano óxido de tungsteno por método de plasma o reducción de H_2 .

KR101234517B1

Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Inventores: Kim, HS, et al.

Emitido por: Oficina de Patentes de Corea, 2013

Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno por método solvotérmico y reducción de H₂.

EP1775269A1

Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno

Inventores: Schmidt, M., et al.

Organismo emisor: Oficina Europea de Patentes, 2007

Preparación de nanopartículas de WO_{3-x} mediante descomposición térmica o reducción de H₂.

WO2019234138A1

Método para la producción de óxido de tungsteno no estequiométrico

Inventor: XXX, etc.

Emitido por: Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, 2019

Descripción: Preparación de WO_{3-x} (como WO_{2.72}) en H₂ / Ar atmósfera .

CN109205669A Método de preparación de

nanopolvo de óxido de tungsteno violeta

Inventores: Zhao Moumou , etc.

Emitido por: Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2019

2.72 nanopolvo por reducción húmeda de hidrógeno.

Estándares E.3

Óxido de tungsteno púrpura YS/T 1090-2015

Emitido por: Comité Técnico Nacional de Normalización de Metales No Ferrosos (China), 2015

Nota: Se orienta directamente a los estándares técnicos de WO_{2.72}, especificando pureza y tamaño de partícula.

GB/T 4324-2012

Método de análisis químico para tungsteno

Emitido por: Administración Nacional de Normalización (China), 2012

Descripción: Adecuado para el análisis químico de VTO.

JIS H 1403-2001

Polvo de tungsteno y su método de análisis químico

Emitido por: Consejo de Investigación de Normas Industriales de Japón, 2001

Descripción: Detección de fase que involucra óxido de tungsteno (como VTO).

DIN 51001-2003

Reglas generales para el análisis de materiales inorgánicos no metálicos

Organismo emisor: Instituto Alemán de Normalización (DIN), 2003

Descripción: Aplicable a la inspección de calidad VTO.

ISO 10397:1993

Determinación de la distribución del tamaño de partícula del polvo de tungsteno

Emitido por: Organización Internacional de Normalización (ISO), 1993

Descripción: Aplicable al análisis de tamaño de partículas VTO.

ASTM B761-17

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Métodos de prueba para productos de pulvimetalurgia de tungsteno y aleaciones de tungsteno

Emitido por: Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales (ASTM), 2017

Descripción: Implica pruebas de rendimiento físico del VTO.

GOST 25542.5-2019

Métodos de análisis químico para concentrado de tungsteno

Emitido por: Agencia Estatal de Normalización de Rusia, 2019

Descripción: Aplicable a la evaluación de materia prima VTO.

KS D 9502-2016

Método de análisis para tungsteno y aleaciones de tungsteno

Emitido por: Asociación de Normas de Corea (KSA), 2016

Descripción: Aplicable a la verificación de calidad VTO.

ISO 11885:2007

Determinación de elementos en agua (ICP-OES)

Emitido por: Organización Internacional de Normalización (ISO), 2007

Descripción: Detecta trazas de elementos en VTO.

IEC 62321-4:2017

Determinación de metales pesados en productos electrónicos

Emitido por: Comisión Electrotécnica Internacional (IEC), 2017

Descripción: Aplicable a la detección de VTO en materiales electrónicos.

E.4 Libros

Granqvist, CG

Manual de materiales electrocrómicos inorgánicos

Editorial: Elsevier, 1995

las propiedades electrocrómicas del óxido de tungsteno (incluido WO_{3-x}).

Lassner, E., y Schubert, WD

Tungsteno: Propiedades, química, tecnología del elemento, aleaciones y compuestos químicos

Editorial: Springer, 1999

Descripción: Descripción sistemática de la tecnología para tungsteno y óxidos no estequiométricos como el VTO.

Monk, PMS, Mortimer, RJ, y Rosseinsky, DR

Electrocromismo y dispositivos electrocrómicos

Editorial: Cambridge University Press, 2007

Descripción: Explorar las propiedades optoelectrónicas de WO_{3-x} (como VTO).

Klabunde, KJ

Materiales a nanoescala en química

Editorial: Wiley, 2001

Descripción: Introducir la síntesis y aplicación de óxido de tungsteno nano (como WO_2).

Rao, CNR, y Gopalakrishnan, J.

Nuevas direcciones en la química del estado sólido

Editorial: Cambridge University Press, 1997

Descripción: Analice la estructura de óxidos no estequiométricos como el VTO.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Violet Tungsten Oxide (VTO, WO_{2.72} or W₁₈O₄₉) Introduction

1. Overview of Violet Tungsten Oxide

Violet Tungsten Oxide (VTO) produced by CTIA GROUP is produced by advanced reduction technology and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018. WO_{2.72} is widely used in the preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder due to its unique needle-like or rod-like crystal structure, low bulk density and high reactivity.

2. Violet Tungsten Oxide Features

Chemical composition : WO_{2.72}(or W₁₈O₄₉), purple tungsten oxide. **Purity** ≥ 99.9%, with extremely low impurity content.

Appearance : Purple or dark purple fine needle-shaped crystal powder.

Crystal form : Monoclinic system, needle-shaped/rod-shaped particles form loose aggregates.

High reactivity : Unique crystal structure with abundant internal cracks, which is conducive to hydrogen reduction.

Low bulk density : 0.8-1.2 g/cm³, convenient for preparing ultrafine tungsten powder.

3. Violet Tungsten Oxide Specifications

Type	Particle size Mm	Purity Wt %	Bulk density G/ cm ³	Specific surface area M ² / g	Oxygen content Wt %	Color	Impurities Wt %, max.
Micro-meter level	1-5	≥99.9	0.8-0.9	2.0-3.0	26.5-27.5	Light purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Standard micron	5-15	≥99.9	0.9-1.0	1.5-2.5	26.5-27.5	Purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Coarse micron	15-25	≥99.9	1.0-1.1	1.0-2.0	26.5-27.5	Dark purple	Fe≤0.001, mo≤0.002
Nanoscale	0.05-0.1	≥99.95	1.0-1.2	10-15	26.8-27.5	Dark purple	Fe≤0.0005, mo≤0.001
Oxygen content	The theoretical value is 27.2 wt %, and the actual control is 26.5-27.5 wt %. It is slightly higher at the nanoscale due to the increase in surface adsorbed oxygen.						
Customizable	Particle size, purity, specific surface area or impurity limit can be customized according to customer needs.						

4. Packaging and Quality Assurance

Packaging : Sealed plastic bottle or vacuum aluminum foil bag, net weight 100g, 500g or 1kg, moisture-proof and oxidation-proof.

Quality assurance : Each batch is accompanied by a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD), bulk density and oxygen content data, and the shelf life is 12 months (sealed and dry conditions).

5. Procurement Information

Email : sales@chinatungsten.com **Tel** : +86 592 5129696

For more information on violet tungsten, please visit China Tungsten Online (www.tungsten-oxide.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT