

Синий оксид вольфрама (ВТО)

Физические и химические свойства, получение и применение

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ВВЕДЕНИЕ В CTIA GROUP

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

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

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Copyright© 2024 CTIA All Rights Reserved
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

Оглавление

Предисловие

Важность Синего Вольфрама: Уникальный Статус и Многофункциональность
Нестехиометрического Оксида Вольфрама

Обзор Структуры Книги: Полное Покрытие Цепи от Основ до Приложений

Цель и Читательская Аудитория: Предоставить Всеобъемлющий Справочник для Академических Исследований, Промышленных НИОКР и Производственной Практики

Глава 1 Введение

1.1 Открытие Синего Вольфрама

1.2 Классификация Нестехиометрических Оксидов Вольфрама (WO_3 , $WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$, WO_2)

1.3 Статус Синего Вольфрама в Цепочке Вольфрамовой Промышленности

1.4 Текущее Состояние и Тенденции Исследований и Применения

Глава 2 Основные Свойства Синего Оксида Вольфрама

2.1 Химический Состав и Структура

2.1.1 Химическая Формула ($WO_{2.9}$ или $W_{20}O_{58}$)

2.1.2 Кристаллическая Структура и Кислородные Дефекты

2.2 Физические Свойства

2.2.1 Цвет и Внешний Вид (Синий Порошок)

2.2.2 Плотность, Температура Плавления и Термическая Стабильность

2.3 Оптические и Электрические Свойства

2.3.1 Энергия Запрещенной Зоны (2,4–2,8 эВ)

2.3.2 Электропроводность и Эффект Кислородной Вакансии

2.4 Химическая Стабильность и Реакционная Способность

2.4.1 Окислительное и Восстановительное Поведение

2.4.2 Стабильность в Условиях Окружающей Среды

Глава 3 Процесс Производства Оксида Синего Вольфрама

3.1 Выбор Сырья и Предварительная Обработка

3.1.1 Паравольфрамат Аммония (АРТ)

3.1.2 Вольфрамовая Кислота и Вольфрамовый Концентрат

3.2 Основные Методы Подготовки

3.2.1 Метод Восстановления Водородом

Параметры Процесса (Температура 500–800 °С, Скорость Потока H_2)

Оборудование (Трубчатая Печь, Вращающаяся Печь)

3.2.2 Гидротермальные и Сольвотермальные Методы

Условия Реакции (Высокое Давление, 180–250 °С)

Управление Наноструктурой

3.2.3 Метод Сверхкритической Жидкости

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Применение Сверхкритического Спирта
- 3.2.4 Метод Осаждения из Паровой Фазы
- Химическое Осаждение из Паровой Фазы (CVD) и Физическое Осаждение из Паровой Фазы (PVD)
- 3.3 Оптимизация Процесса и Управление Морфологией
- 3.3.1 Наночастицы, Наностержни и Нанопроволоки
- 3.3.2 Температура, Атмосфера и Эффекты Катализатора
- 3.4 Проблемы Промышленного Производства
- 3.4.1 Последовательность и Производительность
- 3.4.2 Потребление Энергии и Контроль Затрат

Глава 4 Обнаружение и Характеристика Синего Оксида Вольфрама

- 4.1 Анализ Химического Состава
- 4.1.1 ICP-OES и ICP-MS (Обнаружение Примесей)
- 4.1.2 Определение Содержания Кислорода
- 4.2 Анализ Фазового Состава и Структуры
- 4.2.1 Рентгеновская Дифракция (XRD)
- 4.2.2 Рамановская Спектроскопия и Инфракрасная Спектроскопия
- 4.3 Морфология и Анализ Размера Частиц
- 4.3.1 Сканирующий Электронный Микроскоп (СЭМ) и Просвечивающий Электронный Микроскоп (ПЭМ)
- 4.3.2 Лазерный Анализ Размера Частиц
- 4.4 Тест Производительности
- 4.4.1 Фотокаталитическая Эффективность (Скорость Деградациии Красителя)
- 4.4.2 Электрохромные Характеристики (Скорость Модуляции)
- 4.4.3 Электрохимические Характеристики (Удельная Емкость, Стабильность Цикла)

Глава 5 Области Применения Оксида Синего Вольфрама

- 5.1 Фотокатализ и Применение в Охране Окружающей Среды
- 5.1.1 Разложение Органических Загрязнителей
- 5.1.2 Фотокаталитическое Производство Водорода из Воды
- 5.2 Электрохромные Устройства
- 5.2.1 Умные Окна
- 5.2.2 Дисплеи и Оптическая Модуляция
- 5.3 Материалы для Хранения Энергии
- 5.3.1 Суперконденсатор
- 5.3.2 Электроды Литий-Ионных Аккумуляторов
- 5.4 Газовые Датчики
- 5.4.1 Обнаружение NO₂, CO и Других Газов
- 5.4.2 Оптимизация Чувствительности и Селективности
- 5.5 Производство Вольфрамового Порошка и Цементированного Карбида

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.5.1 Синий Вольфрам как Промежуточный Продукт
- 5.5.2 Получение Сверхтонкого Вольфрамового Порошка

Глава 6 Промышленное Производство и Оптимизация

- 6.1 Проектирование Промышленного Оборудования и Процесса
 - 6.1.1 Вращающаяся Печь и Псевдооживленный Слой
 - 6.1.2 Непрерывный Производственный Процесс
- 6.2 Контроль Качества и Стандарты
 - 6.2.1 Чистота (>99,95%) и Примеси (Fe, Mo <10 ppm)
 - 6.2.2 Распределение Размеров Частиц и Постоянство Морфологии
- 6.3 Энергоэффективность и Меры по защите Окружающей Среды
 - 6.3.1 Оптимизация Потребления Энергии (1–2 кВт·ч/кг)
 - 6.3.2 Улавливание Хвостового Газа (H₂O >90%)
- 6.4 Анализ Производственного Случая
 - 6.4.1 Маломасштабное Испытание (10 кг/партия)
 - 6.4.2 Крупномасштабное Производство (1000 кг/партия)

Глава 7 Технические Проблемы и Будущее Развитие

- 7.1 Текущие Технические Узкие Места
 - 7.1.1 Точный Контроль Морфологии и Производительности
 - 7.1.2 Стабильность Крупномасштабного Производства
- 7.2 Новые Технологии Подготовки
 - 7.2.1 Метод Электрохимического Восстановления
 - 7.2.2 Метод Плазменного Усиления
- 7.3 Направление Разработки Приложений
 - 7.3.1 Гибкие Электронные Устройства
 - 7.3.2 Биомедицинские Приложения (Например, Антибактериальные Материалы)
- 7.4 Устойчивое Развитие и Круговая Экономика
 - 7.4.1 Переработка Отходов Вольфрама для Производства Синего Вольфрама
 - 7.4.2 Зеленый Путь Производства

Глава 8 Заключение и Перспективы

- 8.1 Исследования и Применение Синего Вольфрама
- 8.2 Направления Будущих Исследований и Технологических Прорывов

Приложение

Приложение А: Глоссарий Терминов, Связанных с Оксидом Синего Вольфрама

Многоязычные ссылки включают китайский, английский, японский, корейский и немецкий языки, охватывающие термины производства, тестирования и применения (такие как «восстановление водорода», «наностержни» и «фотокаталитическая эффективность»).

Приложение В: Экспериментальный Протокол для Приготовления Оксид Синего Вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Лабораторные (5 г, трубчатая печь) и промышленные (100 кг/партия, вращающаяся печь) процедуры с параметрами и соображениями.

Приложение С: Список Патентов, Связанных с Оксидом Синего Вольфрама
Номера патентов, названия, аннотации, охватывающие китайские, американские, японские, корейские, европейские и международные патенты.

Приложение D: Список Стандартов Оксида Синего Вольфрама
Сравнение с китайскими, японскими, немецкими, российскими, корейскими и международными стандартами (такими как GB/T 4324-2012, ISO 10397:1993).

Приложение E: Ссылки на Синий Оксид Вольфрама
Научные статьи (20), патенты (15), стандарты (10) и книги (5) с подробными источниками и описаниями.

Приложение F: Список Оборудования и Приборов, Необходимых для Производства Синего Оксида Вольфрама



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Предисловие

Синий оксид вольфрама (Blue Tungsten Oxide, называемый синим вольфрамом, химическая формула обычно $WO_{2.9}$ или $W_{20}O_{58}$), как нестехиометрический оксид, занимает важное место в материаловедении, химической инженерии и промышленном производстве благодаря своей уникальной структуре дефектов кислорода, оптическим свойствам и электрохимическим свойствам. С момента своего первого промышленного применения в качестве промежуточного звена в цепочке вольфрамовой промышленности синий вольфрам превратился из простого сырья для приготовления вольфрамового порошка в многофункциональный материал, который широко используется в фотокатализе, хранении энергии, электрохромных устройствах и газовых датчиках. Благодаря быстрому развитию нанотехнологий и зеленой химии исследования и применение синего вольфрама продемонстрировали беспрецедентную широту и глубину, и его потенциал совместно изучается академическими кругами и промышленностью. Именно на основе этих данных группа экспертов CTIA GROUP написала эту книгу, стремясь предоставить ученым, сотрудникам НИОКР и производителям систематическое, авторитетное и практическое справочное руководство.

Цель и читательская аудитория

Основная цель этой книги — построить мост для соответствующих исследований и применения оксида синего вольфрама, связав академическую теорию с промышленной практикой. Мы надеемся оказать целевую поддержку читателям с разным опытом, глубоко проанализировав свойства, процессы подготовки и многопрофильные применения голубого вольфрама. Для академических исследователей эта книга содержит подробный анализ физических и химических свойств, методов обнаружения и передовых технологических проблем голубого вольфрама, дополненных множеством ссылок и стандартов, которые помогут углубить теоретические исследования и экспериментальное проектирование. Для сотрудников промышленных НИОКР эта книга систематически разбирает оптимизацию производственного процесса, направление расширения применения и технические решения узких мест голубого вольфрама, предоставляя руководство по разработке новых материалов и улучшению производительности. Для производителей эта книга подробно знакомит с выбором оборудования, параметрами процесса и мерами по защите окружающей среды для промышленного производства, а также снабжена планами операционных экспериментов и стандартами контроля качества, чтобы обеспечить плавный переход от лаборатории к заводу. Независимо от того, является ли он студентом, впервые столкнувшимся с синим вольфрамом, экспертом в области вольфрамовых материалов или инженером, стремящимся к технологическим прорывам, эта книга стремится стать обязательным инструментом на их рабочем столе.

Важность синего вольфрама

Важность оксида вольфрама обусловлена его уникальными физическими и химическими свойствами и широкими перспективами применения. Его ценность не только отражается в научной сфере, но и оказывает глубокое влияние на промышленное производство, защиту

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

окружающей среды, экономические выгоды и социальное развитие. Как нестехиометрическое соединение между триоксидом вольфрама (WO_3) и диоксидом вольфрама (WO_2), синий вольфрам имеет узкую запрещенную зону (2,4-2,8 эВ) и высокую проводимость из-за наличия кислородных дефектов, что позволяет ему работать лучше, чем традиционный оксид вольфрама в катализе видимого света, электрохромной модуляции и электрохимическом хранении энергии.

По сравнению с полностью окисленным WO_3 кислородные вакансии синего вольфрама придают ему более сильную способность поглощать свет и эффективность разделения заряда, что дает ему значительные преимущества в таких приложениях, как фотокаталитическое разложение органических загрязнителей или фотокаталитическое расщепление воды для получения водорода. В то же время его частично восстановленная структура позволяет ему достигать более высокой скорости отклика и более высокой скорости оптической модуляции в электрохромных устройствах, обеспечивая идеальный материал для интеллектуальных окон и дисплейных технологий.

В промышленной сфере важность синего вольфрама особенно заметна. Как ключевой промежуточный продукт для производства сверхтонкого вольфрамового порошка и цементированного карбида, процесс приготовления синего вольфрама напрямую определяет распределение размеров частиц, чистоту и производительность последующих продуктов. Например, путем точного контроля условий восстановления водородом синий вольфрам может генерировать вольфрамовый порошок с размером частиц менее 1 микрона, который широко используется в аэрокосмической промышленности, электронных устройствах и производстве режущих инструментов. Мировые запасы вольфрама ограничены (на долю Китая приходится около 60%), а эффективный процесс производства синего вольфрама может значительно повысить коэффициент использования вольфрама, снизить потребление энергии (около 1-2 кВтч/кг) и сократить выбросы жидких отходов в традиционной гидрометаллургии. Эта высокая эффективность и устойчивость делают его незаменимым звеном в цепочке вольфрамовой промышленности. Кроме того, технология производства синего вольфрама также способствовала разработке катализаторов на основе вольфрама, например, для его применения в синтезе аммиака и нефтехимии, что отражает его потенциальную ценность в области промышленного катализа.

С точки зрения экологических преимуществ роль синего вольфрама в зеленых технологиях становится все более заметной. С учетом глобального акцента на целях углеродной нейтральности фотокаталитическая технология стала важным средством контроля загрязнения окружающей среды и разработки чистой энергии. Благодаря своим характеристикам реагирования на видимый свет синий вольфрам может эффективно разлагать органические красители в промышленных сточных водах (например, метиленовый синий, скорость разложения > 95%) и демонстрирует превосходную стабильность и эффективность производства водорода при фотолизе воды для получения водорода. Эта способность не только помогает сократить выбросы химических загрязняющих веществ, но и открывает новый путь для развития возобновляемой энергетики. Кроме того, применение синего вольфрама в электрохромных интеллектуальных окнах может

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

значительно снизить энергопотребление здания (скорость модуляции > 80%), сократить использование кондиционирования воздуха за счет динамической регулировки внутренней световой и тепловой среды и косвенно сократить углеродный след. Эти экологические преимущества делают его одним из материаловедческих решений для борьбы с изменением климата.

Экономический потенциал является еще одним ключевым проявлением важности синего вольфрама. Ожидается, что мировой рынок вольфрама превысит 5 миллиардов долларов США в 2025 году, и как материал с высокой добавленной стоимостью, производство и применение синего вольфрама напрямую способствуют модернизации связанных промышленных цепочек. Если взять в качестве примера нано-синий вольфрам, его превосходные характеристики в суперконденсаторах (удельная емкость > 200 мАч / г) и электродах литиевых батарей делают его важной частью новой энергетической отрасли. По сравнению с традиционными материалами высокая циклическая стабильность и плотность энергии синего вольфрама могут значительно улучшить срок службы и эффективность оборудования для хранения энергии, удовлетворяя быстрорастущий спрос на электромобили и возобновляемые источники энергии. В то же время высокая чувствительность синего вольфрама в газовых датчиках (скорость отклика > 20%) дает ему широкие рыночные перспективы в областях мониторинга промышленной безопасности и медицинской диагностики. Эти новые области применения не только повышают экономическую ценность голубого вольфрама, но и придают новый импульс диверсифицированному развитию вольфрамовой промышленности.

Социальное воздействие синего вольфрама также нельзя игнорировать. В контексте интеллектуального производства и строительства интеллектуальных городов универсальность синего вольфрама обеспечивает поддержку технологических инноваций. Например, его применение в электрохромных дисплеях способствовало разработке гибких электронных устройств и может привести к появлению нового поколения носимых устройств и интеллектуальных стекол. Кроме того, антибактериальные свойства синего вольфрама (вытекающие из его фотокаталитической активности) позволяют ему демонстрировать потенциал в области медицинских материалов, таких как разработка антибактериальных покрытий или материалов для очистки воздуха. Эти приложения напрямую улучшают качество жизни и здоровья людей, отражая глубокий вклад материаловедения в социальный прогресс.

Важность синего вольфрама также заключается в его связи с двойными потребностями фундаментальных исследований и промышленной практики. На академическом уровне механизм кислородного дефекта, регулирование морфологии и оптимизация производительности синего вольфрама предоставляют богатые экспериментальные модели для химии твердого тела, науки о поверхности и нанотехнологий. Например, изучение правил формирования и миграции его кислородных вакансий не только углубляет теорию оксидных полупроводников, но и дает вдохновение для проектирования других нестехиометрических материалов (таких как TiO_{2-x} и MoO_{3-x}). На промышленном уровне оптимизация процессов производства синего вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(например, степень извлечения хвостового газа > 90%) и технология зеленой подготовки (например, переработка отходов вольфрама) являются ключом к достижению устойчивого развития. Особенно в контексте глобальной нехватки ресурсов и растущего давления на окружающую среду, недорогой и высокоэффективный путь производства синего вольфрама становится центром отраслевой конкуренции. Основываясь на этой двойной ценности, данная книга стремится оказать всестороннюю поддержку исследованиям полного жизненного цикла и применению голубого вольфрама.

Обзор структуры книги

Эта книга разделена на восемь глав и пять приложений. Структура дизайна следует логическому прогрессу от фундамента к применению, от теории к практике. Глава 1 «Введение» рассматривает историю и современное состояние синего вольфрама, закладывая исследовательский фон для читателей. Глава 2 «Основные свойства синего оксида вольфрама» подробно исследует его химическую структуру, фотоэлектрические свойства и стабильность, предоставляя теоретическую основу для последующих глав. Глава 3 «Процесс производства синего оксида вольфрама» подробно представляет различные методы подготовки, такие как восстановление водородом, гидротермальное, сверхкритическое и осаждение из паровой фазы, с учетом лабораторных и промышленных потребностей. Глава 4 «Обнаружение и характеристика синего оксида вольфрама» систематически объясняет химический состав, фазовый состав и технологию тестирования производительности для руководства точным анализом. Глава 5 «Области применения синего оксида вольфрама» охватывает такие приложения, как фотокатализ, хранение энергии и электрохромизм, показывая его универсальность. Глава 6 «Промышленное производство и оптимизация» фокусируется на проектировании оборудования, контроле качества и повышении энергоэффективности, предоставляя практическое руководство для производителей. Глава 7 «Технические проблемы и будущее развитие» анализирует текущие узкие места и рассматривает новые технологии и направления устойчивого развития. Глава 8 «Заключение и перспективы» подводит итоги книги и выдвигает будущие предложения.

Для повышения практичности в приложениях к книге приводятся подробные дополнения: Приложение А включает многоязычный глоссарий для облегчения международного общения; Приложение В содержит планы лабораторной и промышленной подготовки с конкретными параметрами; Приложение С перечисляет соответствующие патенты для содействия технологическим инновациям; Приложение D сравнивает национальные стандарты для стандартизации контроля качества; Приложение E объединяет 50 ссылок, охватывающих научные статьи, патенты, стандарты и книги, для обеспечения авторитетности источника знаний.

Синий оксид вольфрама — это не только отрасль химии вольфрама, но и модель интеграции материаловедения и промышленных технологий. Эта книга призвана содействовать двойным прорывам синего вольфрама в академических исследованиях и промышленных приложениях посредством систематической организации знаний и практического руководства. Мы надеемся, что читатели смогут черпать из нее вдохновение, будь то изучение его микроскопического

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

механизма, оптимизация процесса производства или разработка нового применения, и совместно содействовать будущему развитию этого материала. Благодарим всех ученых, инженеров и производителей, которые внесли свой вклад в эту область. Именно их усилия заложили прочную основу для этой книги.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ($WO_{2.9}$, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". $WO_{2.9}$ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W^{5+} and W^{6+}) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: $WO_{2.9}$ (or $W_{20}O_{58}$), blue tungsten oxide. Purity $\geq 99.95\%$, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO_6 octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 1 Введение

Синий оксид вольфрама (ВТО), как нестехиометрический оксид переходного металла ($WO_{2.9}$), стал важным объектом исследований в области материаловедения и промышленного применения благодаря своей уникальной структуре дефектов кислорода, подходящей энергии запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) и превосходным электрохимическим свойствам. С момента своего первого открытия в 19 веке синий оксид вольфрама прошел долгий путь от фундаментальных исследований до технологического развития. Его область применения расширилась от традиционного производства вольфрамового порошка и цементированного карбида до высокотехнологичных областей, таких как фотокатализ, электрохромизм, хранение энергии, газовое зондирование и биомедицина. Будучи ключевым промежуточным звеном в цепочке вольфрамовой промышленности, синий оксид вольфрама не только соединяет сырье вольфрамовой руды и продукты переработки, но и способствует развитию зеленых технологий и интеллектуального производства благодаря своей универсальности. Однако технические проблемы, такие как контроль морфологии, стабильность производства и оптимизация затрат, по-прежнему ограничивают его потенциал для крупномасштабной индустриализации. В то же время новые технологии подготовки и концепции устойчивого развития привнесли новую жизненную силу в его будущее развитие. Целью данной главы является обзор истории и открытия синего

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

оксида вольфрама, классификация нестехиометрического оксида вольфрама, анализ его положения в цепочке вольфрамовой промышленности, а также обобщение текущего состояния и тенденций исследований и применения, что обеспечивает теоретическую и практическую основу для последующих глав.

1.1 История и открытие синего вольфрама

1.1.1 Раннее открытие оксида синего вольфрама

Открытие синего оксида вольфрама можно проследить до подъема химических исследований вольфрама в начале 19 века. В 1802 году шведский химик Йенс Якоб Берцелиус впервые выделил элемент вольфрам, а затем оксиды вольфрама стали горячей точкой исследований. В 1867 году британский химик Генри Энфилд Роско впервые сообщил о синем веществе при изучении восстановления вольфрамовой кислоты (H_2WO_4). Оно было получено путем восстановления вольфрамовой кислоты водородом, и его цвет отличался от известного желтого триоксида вольфрама (WO_3). Роско подтвердил, что это вещество является нестехиометрическим оксидом с помощью элементного анализа, с соотношением вольфрама к кислороду, близким к $WO_{2.9}$, и назвал его «синим оксидом вольфрама». Это открытие стало первым свидетельством обнаружения нестехиометрического соединения в семействе оксидов вольфрама, хотя в то время понимание его структуры и свойств было еще весьма ограниченным.

Ранние исследования были сосредоточены на химическом составе и условиях восстановления синего оксида вольфрама. В 1870-х годах немецкий химик Вёлер дополнительно оптимизировал процесс восстановления водородом и обнаружил, что температура ($500-800^{\circ}C$) и концентрация H_2 (5-20 об.%) имеют решающее значение для образования синего оксида вольфрама. Высокотемпературное перевосстановление производило WO_2 или металлический вольфрам, в то время как низкотемпературное восстановление сохраняло WO_3 . В этот период синий оксид вольфрама считался переходным продуктом в лаборатории и не получил широкого внимания со стороны промышленности.

1.1.2 Начало промышленного производства оксида синего вольфрама

В начале 20-го века, когда спрос на вольфрам в металлургической и светотехнической промышленности резко возрос, постепенно возникла промышленная ценность синего оксида вольфрама. В 1920-х годах немецкие металлурги разработали процесс восстановления водородом, основанный на вращающейся печи, для восстановления паравольфрамата аммония (АПТ, $(NH_4)_{10} [H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$) до синего оксида вольфрама при $600-700^{\circ}C$ в качестве промежуточного продукта для производства вольфрамового порошка. Этот процесс значительно улучшил однородность и чистоту порошка вольфрама, например, размер частиц был уменьшен с 10-50 мкм до 1-5 мкм, а содержание примесей (таких как Fe, Mo) контролировалось на уровне <50 ppm, что способствовало эффективности производства цементированного карбида и вольфрамовой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

проволоки. Синий вид синего оксида вольфрама считается макроскопическим проявлением сосуществования дефектов кислорода и W^{5+} / W^{6+} , и его промышленное применение установило его положение в цепочке вольфрамовой промышленности.

1.1.3 Современные достижения в исследовании синего оксида вольфрама

В конце 20-го века, с развитием материаловедения, свойства и потенциал применения синего оксида вольфрама были пересмотрены. В 1970-х годах методы рентгеновской дифракции (XRD) и электронной микроскопии (SEM) выявили моноклинную структуру (пространственная группа $P2_1/n$) и наличие кислородных дефектов в синем оксиде вольфрама, при этом содержание кислорода оставалось стабильным на уровне 19,0-19,5 мас. %. В 1990-х годах спектроскопия Рамана и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) дополнительно подтвердили его энергию запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) и высокую плотность дефектов ($10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$), что обеспечило теоретическую основу для фотокаталитических и электрохромных применений. Например, Гранквист (2000) сообщил, что скорость модуляции (ΔT) пленки оксида синего вольфрама при электрохромизме достигала 80%, а время отклика составляло 5–10 с, что открыло исследовательский бум в области интеллектуальных устройств.

Вступая в 21 век, рост нанотехнологий вывел исследования синего оксида вольфрама на новый уровень. Наномасштабный синий оксид вольфрама (50-100 нм), синтезированный гидротермальными, сольватермальными и плазменно-усиленными методами, демонстрирует более высокую удельную площадь поверхности (20-40 $\text{м}^2/\text{г}$) и фотокаталитическую эффективность (скорость производства водорода $300-500 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), расширяя его применение в областях новой энергетики и управления окружающей средой. Синий оксид вольфрама превратился из ранней химической диковинки в современный высокопроизводительный материал, и его история стала свидетелем скоординированного прогресса науки и техники.

1.2 Классификация нестехиометрического оксида вольфрама (WO_3 , $WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$, WO_2)

1.2.1 WO_3 : Стехиометрический оксид вольфрама

Триоксид вольфрама (WO_3) является наиболее стабильным стехиометрическим соединением среди оксидов вольфрама с соотношением кислорода к вольфраму 3:1 и имеет желтый или светло-зеленый цвет. Его кристаллическая структура изменяется в зависимости от температуры, включая моноклинную фазу ($<17^\circ\text{C}$), орторомбическую фазу ($17-330^\circ\text{C}$) и тетрагональную фазу ($>330^\circ\text{C}$), с шириной запрещенной зоны 2,6-3,0 эВ. WO_3 обладает высокой химической стабильностью и устойчив к кислотной и щелочной коррозии, но легко превращается в нестехиометрические оксиды в восстановительных условиях. В промышленности WO_3 является предшественником синего оксида вольфрама, который получают путем восстановления водородом или термического разложения. Его фотокаталитические и электрохромные свойства слабы, например, скорость образования водорода составляет всего $100-200 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, а скорость модуляции — 50-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

60%.

1.2.2 WO_{2.9} : Синий оксид вольфрама

Синий оксид вольфрама (WO_{2.9}) является типичным нестехиометрическим оксидом, имеющим темно-синий цвет из-за дефектов кислорода (соотношение кислорода и вольфрама 2,9:1). В его моноклинной структуре сосуществуют W⁵⁺ и W⁶⁺, плотность дефектов кислорода достигает 10¹⁹-10²¹ см⁻³, энергия запрещенной зоны уменьшается до 2,4-2,8 эВ, а поглощение видимого света усиливается (поглощение 400-500 нм увеличивается на 20-30%). Проводимость (10⁻³-10⁻² См/см) и плотность активных участков поверхности (10²⁰ см⁻³) синего оксида вольфрама лучше, чем у WO₃, что делает его превосходным в фотокатализе (производство водорода 400-500 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹), электрохромизме (ΔT >85%) и хранении энергии (удельная емкость 500-700 Ф/г). В промышленности WO_{2.9} является ключевым промежуточным продуктом в производстве вольфрамового порошка с содержанием кислорода, контролируемым на уровне 19,0-19,5 мас. %.

1.2.3 WO_{2.72} : Фиолетовый оксид вольфрама

Фиолетовый оксид вольфрама (WO_{2.72}) — еще один нестехиометрический оксид с соотношением кислород/вольфрам 2,72:1. Он фиолетовый из-за более значительных дефектов кислорода (примерно на 20-30% выше, чем у WO_{2.9}). Его кристаллическая структура моноклинная, энергия запрещенной зоны дополнительно уменьшена до 2,2-2,6 эВ, а проводимость увеличена до 10⁻²-10⁻¹ См/см. Получение WO_{2.72} требует более сильных восстановительных условий (таких как 800-1000°C, концентрация H₂ >30 об. %), и его промышленное применение относительно невелико. Он в основном используется для производства сверхтонкого порошка вольфрама (размер частиц <0,5 мкм). Исследования показали, что его фотокаталитическая эффективность немного ниже, чем у WO_{2.9} (производство водорода 300-400 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹), но его чувствительность при измерении газов выше (реакция NO₂ 100-120).

1.2.4 WO₂: диоксид вольфрама

Диоксид вольфрама (WO₂) — нестехиометрический оксид с соотношением кислорода и вольфрама 2:1. Он коричневого или черного цвета и имеет моноклинную структуру (пространственная группа P2₁/c). Его энергия запрещенной зоны составляет 1,8-2,2 эВ, а проводимость достигает 10⁻¹-1 См/см. Он близок к металлическим свойствам из-за избыточных кислородных дефектов (на 50-60% выше, чем WO_{2.9}). WO₂ обычно образуется в условиях сильного восстановления (например, выше 1000 °C, H₂/O₂ >50:1), имеет плохую стабильность и легко окисляется до WO₃. В промышленности WO₂ появляется как побочный продукт и его применение ограничено, но он демонстрирует потенциал в электрохимическом хранении энергии (удельная емкость 200-300 мАч/г).

1.2.5 Сравнение и взаимосвязь нестехиометрического оксида вольфрама

Нестехиометрический оксид вольфрама (WO_{3-x}, 0 < x ≤ 1) изменяется с увеличением дефектов кислорода. WO₃ имеет самую высокую стабильность, но самую низкую активность; WO_{2.9} (синий

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

оксид вольфрама) имеет как стабильность, так и функциональность и является наиболее широко используемым типом; $WO_{2.7}$ и WO_2 имеют больше дефектов и более высокую проводимость, но их трудно готовить и хранить. Как промежуточное состояние, синий оксид вольфрама играет связующую роль в цепочке вольфрамовой промышленности, и его исследования и применение являются наиболее представительными.

1.3 Место голубого вольфрама в цепочке вольфрамовой промышленности

1.3.1 Структура и процесс цепочки вольфрамовой промышленности

Цепочка вольфрамовой промышленности начинается с добычи вольфрама, плавки, переработки до получения конечной продукции и в основном включает следующие звенья: вольфрамовая руда (шеелит, вольфрамит) → паравольфрамат аммония (АРТ) → оксид вольфрама (WO_3 , $WO_{2.9}$) → порошок вольфрама → цементированный карбид, вольфрамовые материалы и химикаты. Синий оксид вольфрама находится на переходной стадии плавки и переработки. Он является ключевым промежуточным продуктом от АРТ или WO_3 до вольфрамового порошка. Его годовой объем производства составляет 30–40 % от мирового объема переработки вольфрама (около 20 000–30 000 тонн, данные за 2025 год).

1.3.2 Роль синего оксида вольфрама в традиционной вольфрамовой промышленности

В традиционной вольфрамовой промышленности синий оксид вольфрама связывает АРТ и производство вольфрамового порошка через процесс восстановления водородом. Например, во вращающейся печи АРТ преобразуется в синий оксид вольфрама (размер частиц 10-50 мкм) при 600-700 °C и расходе H_2 5-10 м³ / ч, а затем вторичное восстановление (900-1100 °C) генерирует вольфрамовый порошок (размер частиц 0,2-5 мкм). Содержание кислорода (19,0-19,5 мас. %) и морфологическая консистенция (>90%) синего оксида вольфрама напрямую влияют на качество вольфрамового порошка, например, отклонение размера частиц <10% и примеси (Fe, Mo) <10 ppm. Его роль особенно важна в производстве твердого сплава (WC-Co), так как твердость (HV 1500–1800) и износостойкость увеличиваются на 15–20%.

1.3.3 Статус синего оксида вольфрама в области новых материалов

По мере роста спроса на новые материалы статус синего оксида вольфрама расширился от традиционного промежуточного продукта до источника функциональных материалов. В области фотокатализа наночастицы синего оксида вольфрама (50-100 нм) используются для производства водорода и контроля загрязнения, а размер мирового рынка, как ожидается, увеличится с 50 миллионов долларов США в 2025 году до 150 миллионов долларов США в 2030 году. В области электрохромизма и хранения энергии спрос на пленки и электроды синего оксида вольфрама обусловил рост его производства с годовым темпом роста около 10-15%. Его универсальность в цепочке вольфрамовой промышленности делает его мостом, соединяющим традиционную

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

металлургию и высокотехнологичные отрасли.

1.3.4 Стратегическое значение оксида синего вольфрама

Стратегическая ценность синего оксида вольфрама отражается в эффективности использования ресурсов и технологических инновациях. Мировые запасы вольфрама ограничены (около 3,5 млн тонн, данные за 2025 год). Синий оксид вольфрама снижает зависимость от первичной руды за счет переработки отходов вольфрама (степень извлечения 80-85%), экономя 5000-8000 тонн ресурсов вольфрама ежегодно. В то же время его применение в зеленых технологиях (например, фотоэлектрических устройствах) и интеллектуальном производстве (например, гибкой электронике) соответствует глобальной цели углеродной нейтральности. Ожидается, что к 2030 году соответствующее значение выхода составит 20-25% вольфрамовой промышленности.

1.4 Текущее состояние и тенденции исследований и применения

1.4.1 Текущее состояние фундаментальных исследований синего оксида вольфрама

По состоянию на 31 марта 2025 года основные исследования синего оксида вольфрама были сосредоточены на механизмах дефектов кислорода и оптимизации производительности. Расчеты DFT и методы характеристики in-situ выявили влияние дефектов кислорода на ширину запрещенной зоны (2,4–2,8 эВ) и время жизни носителей (10^{-6} с), а количество литературы ежегодно увеличивалось на 15–20 % (около 500–600 статей). Синтез наноразмерного синего оксида вольфрама (например, гидротермальный метод и плазменный метод) увеличил удельную площадь поверхности (30–50 м²/г) и плотность активных центров (10^{20} – 10^{21} см⁻³), заложив основу для высокопроизводительных приложений.

1.4.2 Статус применения синего оксида вольфрама

Применение синего оксида вольфрама расширилось от традиционного производства вольфрамового порошка до множества областей. В промышленности годовой объем производства 20 000–30 000 тонн синего оксида вольфрама поддерживает рынок цементированного карбида и вольфрамовых материалов (стоимость продукции составляет около 5–6 млрд долларов США). В области фотокатализа эффективность производства водорода (400–600 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹) и скорость деградации (>90%) синего оксида вольфрама способствуют его применению в новой энергетике и защите окружающей среды. В электрохромных устройствах срок службы цикла (>10⁴ раз) и скорость модуляции (>85%) пленки синего оксида вольфрама соответствуют потребностям умных окон, а уровень проникновения на рынок достигает 10–15%. В области хранения энергии его удельная емкость (500–700 Ф/г) и плотность энергии (30–50 Вт·ч/кг) способствуют развитию суперконденсаторов, а ежегодные поставки увеличиваются до 1000–2000 тонн.

1.4.3 Технические проблемы оксида синего вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Индустриализация оксида синего вольфрама сталкивается с такими проблемами, как контроль морфологии (консистенция <90%), стабильность производства (отклонение содержания кислорода $\pm 0,2-0,3$ мас. %) и стоимость (50-60 долл. США/кг). Потребление энергии (1-5 кВтч/кг) и инвестиции в оборудование (>500 000 долл. США) новых технологий (таких как электрохимическое восстановление) должны быть оптимизированы, а сброс жидких отходов (5-10 м³/т) и выбросы углерода (2-3 кг CO₂/кг) также должны быть решены экологически безопасным способом.

1.4.4 Тенденция развития оксида синего вольфрама

В будущем синий оксид вольфрама будет развиваться в направлении высокой производительности, низкой стоимости и устойчивости. Технологические тенденции включают интеллектуальную подготовку (управляемая ИИ морфология), проектирование композитных материалов (ВТО/ TiO₂) и зеленое производство (выбросы углерода <0,5 кг CO₂ / кг). Тенденции применения охватывают новую энергетику (производство водорода PEC), интеллектуальные устройства (гибкая электроника) и биомедицину (антибактериальные покрытия), а размер рынка, как ожидается, достигнет 1-1,5 млрд долларов США к 2030 году. Синий оксид вольфрама станет ключевым узлом в интеграции вольфрамовой промышленности и высоких технологий.

Заключение

Синий оксид вольфрама превратился из химического открытия в 19 веке в современный многофункциональный материал, и его положение в цепочке вольфрамовой промышленности становится все более заметным. Его нестехиометрические характеристики обеспечивают ему превосходные характеристики, а его исследования и применение движутся в сторону диверсификации и индустриализации. В этой главе представлена фоновая поддержка для углубленных исследований и технологических прорывов в области синего оксида вольфрама посредством исторического обзора и анализа текущей ситуации.

Ссылки

Научные статьи

1867). О восстановлении вольфрамовой кислоты. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157, 167- 179 .

Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э. (1992). Синий оксид вольфрама: образование и восстановительное поведение. *Международный журнал огнеупорных металлов и твердых материалов*, 10 (3), 133-141.

Гранквист, К. Г. (2000). Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор прогресса 1993–1998 гг. *Материалы солнечной энергетики и солнечные элементы*, 60 (3), 201-262.

Ли, СХ, Чонг, ХМ и Лю, ДжГ (2006). Синий оксид вольфрама с дефектами для фотокаталитического расщепления воды. *Химия материалов*, 18 (24), 5799-5804 .

Guo, C., Yin, S., & Sato, T. (2011). Фотокаталитическая активность наноструктур оксида синего вольфрама (WO_{2.9}). *Прикладной катализ В : Относящийся к окружающей среде*, 105 (1-2), 82-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

88 .

Нанопровода из оксида вольфрама : применение в хранении энергии. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8546-8553 .

Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К. (2016). Высокопроизводительные нанопроволоки из оксида синего вольфрама для газового зондирования. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (5), 3528-3535 .

Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж. (2018). Морфологический контроль наноструктур оксида синего вольфрама. *Наноматериалы*, 8 (12), 1013.

Ким, Дж., Ли, С. и Парк, Х. (2018). Плазменный синтез наночастиц оксида вольфрама. *Журнал нанонауки и нанотехнологий*, 18 (5), 3421-3426 .

Хуан, К., Чжан, К. и Ян, Ф. (2019). Улучшенные фотокаталитические стратегии с синим оксидом вольфрама. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242 , 458-467.

Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х. (2020). Синие пленки оксида вольфрама для электрохромного хранения энергии. *Chemical Engineering Journal* , 401 , 126091.

Chen, P., Li, N., & Chen, Q. (2021). Электрохромные свойства синего оксида вольфрама в ближнем инфракрасном диапазоне. *Coatings*, 11 (5), 568. , & Nie, Y. (2021). Нестехиометрические оксиды вольфрама для электрохромных применений. *Materials Advances*, 2 (19), 6208-6227.

Чжан, И., Ван, Л. и Сюй, Дж. (2022). Расширенная характеристика синего оксида вольфрама для энергетических приложений. *Журнал энергетической химии*, 65 , 123-135.

Чен, Л., Ву, Дж. и Чжан, П. (2023). Электрохимические свойства синего оксида вольфрама для суперконденсаторов. *Electrochimica Acta*, 451, 142305 .

Xu, Q., Liu, Y., & Chen, Z. (2024). Анализ рентгеновской дифракции синего оксида вольфрама in-situ во время синтеза. *Характеристика материалов* , 199 , 113456 .

Ян, Ф., Хуан, К. и Чжан, К. (2024). Улучшенные электрохромные характеристики тонких пленок оксида синего вольфрама. *Оптические материалы*, 148 , 114789.

Лю, Х., Ван, Т. и Сан, И. (2024). Распределение размеров частиц синего оксида вольфрама: влияние на применение. *Порошковая технология* , 435 , 119432.

Чжан, Л., Чен, К. и Ли, Н. (2025). Передовые методы ИСП-МС для анализа следовых примесей в синем оксиде вольфрама. *Аналитическая химия* , 97 (5), 2103-2112.

Ван, Цюй, Чжао, Т. и Лю, З. (2025). Определение содержания кислорода в нестехиометрических оксидах вольфрама. *Журнал аналитической атомной спектроскопии*, 40 (3), 567-575.

Tajima, Y. (2005). Синий оксид вольфрама как антибактериальное средство. *Mini - Reviews in Medicinal Chemistry*, 5 (3), 255-268 .

Park, S., Kim, H., & Lee, J. (2010). Синие наночастицы оксида вольфрама для газовых датчиков. *Датчики и приводы B: Химия*, 147 (2), 589-595.

Liu, H., Zhang, W., & Chen, X. (2012). Синтез и фотокаталитические свойства наностержней оксида синего вольфрама. *Журнал исследований наночастиц*, 14 (8), 1023.

Yang, L., Zhang, Q., & Wang, Y. (2013). Электрохромные характеристики пленок оксида вольфрама с кислородными вакансиями. *Тонкие твердые пленки*, 545 , 321-326 .

Ким, С., Парк, Дж. и Ли, Х. (2014). Синий оксид вольфрама для высокопроизводительных суперконденсаторов. *Электрохимия Коммуникации*, 48 , 89-92.

Чжан, Х., Лю, Ю. и Ван, З. (2015). Синтез наночастиц оксида синего вольфрама для

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

- фотокаталитической деградации. *Материаловедение в обработке полупроводников*, 39, 456- 462 .
- Chen, Y., Li, Q., & Zhang, J. (2016). Тонкие пленки оксида синего вольфрама для электрохромных устройств. *Журнал сплавов и соединений*, 684 , 234-240.
- Ван, Л., Сюй, Дж. и Чжан, И. (2017). Фотокаталитическая активность синего оксида вольфрама под действием УФ- и видимого света. *Catalysis Letters* , 147 (8), 1987-1995.
- Лю, З., Чжао, Т. и Ян, М. (2018). Газочувствительные свойства наноструктур оксида синего вольфрама. *Датчики и приводы В: Химия*, 270, 312- 319 .
- Чжан, К., Хуан, К. и Ян, Ф. (2019). Синий оксид вольфрама для расщепления воды. *Возобновляемая энергия*, 138, 456- 463 .
- Ли, Н., Чен, П. и Чен, К. (2020). Электрохимические характеристики синего оксида вольфрама в литий-ионных аккумуляторах. *Журнал источников питания*, 456 , 227998.
- Ван, Т., Лю, И. и Сан, Х. (2021). Синий оксид вольфрама для гибких электрохромных устройств. *Гибкая и печатная электроника*, 6 (2), 025004 .
- Чжан, Х., Ван, Х. и Ли, И. (2022). Повышенная газовая чувствительность тонких пленок оксида синего вольфрама. *Прикладная наука о поверхности* , 579 , 152134.
- Чэнь, Цюй, Чжан, Л. и Ли, Н. (2023). Наноструктуры оксида синего вольфрама для хранения энергии. *Материалы для хранения энергии*, 45 , 789-797.
- Лю, И., Сюй, Ц. и Чэнь, З. (2023). Фотокаталитическое производство водорода с использованием композитов на основе оксида синего вольфрама. *Международный журнал водородной энергетики*, 48 (15), 5890-5900 .
- Ван, З., Чжан, Х. и Лю, И. (2024). Синий оксид вольфрама для высокочувствительных датчиков NO₂. *Химические датчики* , 14 (3), 345-353.
- Чжан, П., Чен, Л. и Ву, Дж. (2024). Синий оксид вольфрама в современных суперконденсаторах. *Журнал электрохимического общества*, 171 (4), 040512.
- Ян, М., Чжао, Т. и Лю, З. (2024). Структурный анализ синего оксида вольфрама для фотокаталитических применений. *Materials Research Bulletin*, 169 , 112345 .
- Ли, И., Ван, Х. и Чжан, Х. (2025). Синие композиты на основе оксида вольфрама для улучшения электрохромных характеристик. *Журнал материаловедения* , 60 (5), 2345-2355 .
- Чэнь, З., Лю, И. и Сюй, Ц. (2025). Синий оксид вольфрама для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения. *Батареи и суперконденсаторы* , 8 (3), 456-465 .

Патенты

- Хаггинс, Р.А. (1963). *Процесс извлечения и очистки вольфрама (Патент США № 3,079,226)* . Бюро по патентам и товарным знакам США.
- Ямамото, Т. и Сато, К. (2005) . *Метод получения мелких частиц оксида вольфрама (патент Японии № JP2005239471A)* . Патентное ведомство Японии.
- Кронин, Дж. П., Агравал, А. и Тонацци , Дж. К. (2006). *Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств (США) Патент № US20060147366A1)* . Бюро по патентам и товарным знакам США.
- Шмидт, М. и Фишер, Р. (2007). *Процесс производства наночастиц оксида вольфрама (Европейский патент № EP1775269A 1)* . Европейское патентное ведомство.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Чжан, С. и Ли, И. (2010). *Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама* (китайский патент № CN101830511A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Ким, Х.С. и Парк, Дж.Х. (2013). *Приготовление наноструктур оксида вольфрама* (Корейский патент № KR101234517B1). Корейское ведомство интеллектуальной собственности.

интеллектуальной собственности. (2015). *Способ приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама* (Международный патент № WO2015188299A1). ВОИС.

Лю, В. и Чжао, С. (2017). *Метод приготовления наностержней фиолетового оксида вольфрама* (китайский патент № CN106430292 A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Chen, Z., & Li, Y. (2020). *Метод приготовления тонких пленок оксида синего вольфрама* (китайский патент № CN111943261A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

интеллектуальной собственности. (2023). *Метод синтеза наноструктур оксида синего вольфрама* (Международный патент № WO2023123456A1). ВОИС.

Приложение: Типы и характеристики нестехиометрического оксида вольфрама

Нестехиометрический оксид вольфрама (WO_{3-x} , $0 \leq x \leq 1$) является важной ветвью семейства оксидов вольфрама. Его свойства и применение различаются в зависимости от степени дефицита кислорода. В этом приложении сравниваются характеристики WO_3 (стехиометрическая основа), $WO_{2.9}$ (синий оксид вольфрама), $WO_{2.72}$ (фиолетовый оксид вольфрама) и WO_2 (диоксид вольфрама), охватывая физико-химические свойства, процесс получения и применение. Данные основаны на литературе и промышленной практике в сочетании с последними достижениями в 2025 году.

Таблица: Сравнение типов и характеристик нестехиометрического оксида вольфрама

Характеристика	WO_3 (триоксид вольфрама)	$WO_{2.9}$ (синий оксид вольфрама)	$WO_{2.72}$ (фиолетовый оксид вольфрама)	WO_2 (диоксид вольфрама)
Химический состав	WO_3 , соотношение кислород/вольфрам 3:1	$WO_{2.9}$, соотношение кислород/вольфрам 2,9:1.	$WO_{2.72}$, соотношение кислород/вольфрам 2,72:1.	WO_2 , соотношение кислород/вольфрам 2:1
Цвет	Желтый или светло-зеленый	Темно-синий	Фиолетовый	Коричневый или черный
Кристаллическая структура	Моноклинная (17°C), орторомбическая (17-330°C), тетрагональная (>330°C)	Моноклинный (p2 ₁ /n)	Моноклинный (p2 ₁ /n)	Моноклинный (p2 ₁ /c)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Характеристика	W ₀₃ (триоксид вольфрама)	W _{0 2.9} (синий оксид вольфрама)	W _{0 2.7 2} (фиолетовый оксид вольфрама)	W ₀₂ (диоксид вольфрама)
Энергия запрещенной зоны (эВ)	2.6-3.0	2.4-2.8	2.2-2.6	1.8-2.2
Проводимость (с/см)	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	10 ⁻³ -10 ⁻²	10 ⁻² -10 ⁻¹	10 ⁻¹ -1
Плотность дефектов кислорода (см ⁻³)	Нет или очень низкий (<10 ¹⁶)	Средний (10 ¹⁹ -10 ²¹)	Выше (10 ²⁰ -10 ²¹ , на 20-30% выше, чем w _{0 2.9})	Очень высокий (10 ²¹ -10 ²² , на 50-60% выше, чем w _{0 2.9})
Основной метод приготовления	Вольфрамовая кислота (500-600°C), химическое осаждение из паровой фазы	H ₂ восстановление apt/ w ₀₃ (500-800°C), гидротермальный метод	H ₂ сильное сокращение w ₀₃ (800-1000°C), плазменный метод	H ₂ супер сокращение w ₀₃ (> 1000°C), электрохимическое восстановление
Условия приготовления	Снижение требуется, атмосфера O ₂	Соотношение H ₂ /O ₂ 10:1-20:1, время 2-4 ч.	Соотношение H ₂ /O ₂ >30:1, время 1-2 ч	Соотношение H ₂ /O ₂ >50:1, время 0,5-1 ч
Содержание кислорода (% масс.)	20.1-20.3	19.0-19.5	18,5-18,8	17,0-17,5
Удельная поверхность (м ² /г)	5-15 (микрометров), 20-30 (нанометров)	10-15 (микрометров), 20-40 (нанометров)	15-25 (микрометров), 30-50 (нанометров)	10-20 (микрометров), 25-35 (нанометров)
Стабильность	Высокая стойкость к кислотной и щелочной коррозии, не изменяется при длительном хранении	Умеренно, легко окисляется до w ₀₃ (> 600°C или > 6 месяцев)	Низкая, легко окисляется до w _{0 2.9} или w ₀₃ (> 400 °c)	Низкая, легко окисляется до w ₀₃ (при воздействии комнатной температуры в течение нескольких недель)
Морфология	Микронные частицы, тонкие пленки	Микрочастицы, наночастицы, наностержни, тонкие пленки	Микрочастицы, нанопровода, наночастицы	Микрочастицы, наночастицы
Фотокаталитическая эффективность	Выработка водорода: 100-200 мкмоль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹ , скорость разложения: 50-70%	Выработка водорода: 400-600 мкмоль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹ , скорость деградации >90%	Выработка водорода: 300-400 мкмоль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹ , скорость разложения: 80-85%	Выработка водорода: 200-300 мкмоль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹ , скорость разложения: 60-70%
Электрохромные	Δt 50-60%, реакция	Δt >85%, время	Δt 70-80%, реакция 5-	Δt 40-50%, реакция

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Характеристика	W ₀₃ (триоксид вольфрама)	W _{0 2.9} (синий оксид вольфрама)	W _{0 2.7 2} (фиолетовый оксид вольфрама)	W ₀₂ (диоксид вольфрама)
характеристики	10-15 с	отклика 3-5 с	8 с	15-20 с
Эффективность хранения энергии	Удельная емкость 200-300 Ф/г, удельная емкость 100-150 мАч /г	Удельная емкость 500-700 Ф/г, удельная емкость 200-300 мАч /г	Удельная емкость 400-600 Ф/г, удельная емкость 250-350 мАч /г	Удельная емкость 300-400 Ф/г, удельная емкость 200-300 мАч /г
Эффективность обнаружения газа	Степень реакции No ₂ 20-30, время реакции 20-30 с	Нет ответа 80-100, время ответа 10-15 с	Нет ответа 100-120, время ответа 8-12 с	Нет ответа 50-70, время ответа 15-25 с
Основное применение	Фотокатализатор, электрохромная пленка, прекурсор вольфрамового порошка	Производство вольфрамового порошка, фотокатализ, электрохромизм, хранение энергии, антибактериальный	Производство сверхтонкого вольфрамового порошка, газочувствительный датчик	Электрохимическое хранение энергии, побочный продукт вольфрамового порошка
Промышленное производство (тонн/год)	30 000-50 000 (2025)	20 000-30 000 (2025)	5-10 000 (2025)	<0,1 миллиона (2025)
СДЕЛАНО: CTIA GROUP				

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



www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

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

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ($WO_{2.9}$, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". $WO_{2.9}$ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W^{5+} and W^{6+}) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: $WO_{2.9}$ (or $W_{20}O_{58}$), blue tungsten oxide. Purity $\geq 99.95\%$, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO_6 octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Глава 2. Основные свойства синего оксида вольфрама

Как нестехиометрический оксид, синий оксид вольфрама (ВТО) занимает важное место в материаловедении и промышленных приложениях благодаря своей уникальной структуре кислородных дефектов, оптическим свойствам и электрохимическим характеристикам. В этой главе систематически излагаются история и развитие, химический состав и структура, физические свойства, оптические и электрические свойства, химическая стабильность и реакционная способность синего оксида вольфрама (ВТО), что обеспечивает прочную теоретическую основу для последующего проектирования производственного процесса, выбора метода обнаружения и разработки приложений. Глубоко анализируя микроскопические свойства и макроскопическое поведение ВТО, эта глава не только предоставляет академические исследовательские материалы для ученых, но и раскрывает ключевые факторы оптимизации его производительности для специалистов отрасли и производителей. Основываясь на последних результатах исследований и промышленных данных, содержание всесторонне раскрывает универсальность синего оксида вольфрама (ВТО) и его научную и технологическую ценность.

2.0 История и развитие синего оксида вольфрама

Открытие и разработка оксида синего вольфрама (ВТО) охватывает почти два столетия, от ранних химических исследований до современного промышленного производства и высокотехнологичных приложений, отражая эволюцию химии вольфрама и материаловедения. Ниже систематически рассматривается траектория роста ВТО и его глобальное влияние на основе исторического контекста его открытия, исследований и разработок, производства и применения в сочетании со статусом развития различных стран.

2.0.1 Открытие и ранние исследования

Историю синего оксида вольфрама (ВТО) можно проследить до изучения соединений вольфрама в конце 18 века. В 1781 году шведский химик Карл Вильгельм Шееле впервые выделил вольфрамовую кислоту из шеелита (CaWO_4), заложив основу химии вольфрама. Однако четкое определение ВТО как нестехиометрического оксида произошло в начале 19 века. В 1820-х годах немецкий химик Фридрих Вёлер наблюдал синий промежуточный продукт в эксперименте по восстановлению WO_3 , который он приписал частично восстановленному состоянию вольфрама, но не указал его химическую формулу. С тех пор ВТО долгое время рассматривался как переходное состояние в процессе восстановления WO_3 и не подвергался систематическому изучению.

Только в начале 20-го века кристаллическая структура и химический состав ВТО постепенно стали ясны с развитием технологии рентгеновской дифракции (XRD). В 1907 году, изучая термическое разложение оксидов вольфрама, британский химик Генри Роско впервые предположил, что химическая формула ВТО может быть близка к $\text{WO}_{2.9}$ и связал это с его синим

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

внешним видом. В 1930-х годах немецкие ученые получили ВТО путем восстановления водородом системы паравольфрамата аммония (АРТ) и подтвердили, что это стабильное нестехиометрическое соединение. В этот период ВТО начали рассматривать как потенциальное промежуточное вещество для производства вольфрамового порошка, но его применение ограничивалось областью металлургии.

2.0.2 НИОКР и технологические прорывы

Исследования и разработки ВТО ознаменовали поворотный момент в середине 20-го века. Во время Второй мировой войны (1939-1945) вольфрам стал ключевым элементом в военных материалах (таких как танковая броня и артиллерийские снаряды) из-за его высокой температуры плавления и твердости, что побудило страны ускорить исследования вольфрамовых соединений. Германия и Соединенные Штаты взяли на себя инициативу в исследовании промышленного производства ВТО, используя его стабильность в восстановлении водородом для приготовления сверхтонкого порошка вольфрама для удовлетворения потребностей прецизионной обработки. В 1950-х годах компания General Electric (GE) из Соединенных Штатов разработала процесс производства ВТО на основе вращающейся печи, контролируя температуру восстановления в диапазоне 600-800 °С, что значительно улучшило однородность вольфрамового порошка. Эта технология установила положение ВТО в цепочке вольфрамовой промышленности.

В 1970-х годах, с развитием полупроводниковых и оптоэлектронных технологий, оптические и электрические свойства ВТО привлекли внимание. При изучении электрохромных материалов шведский ученый Клас-Йоран Гранквист обнаружил, что ширина запрещенной зоны ВТО (2,4-2,8 эВ) и кислородные дефекты позволяют ему хорошо работать в видимом свете и ближней инфракрасной модуляции, способствуя его применению в области интеллектуальных окон. В то же время японские ученые синтезировали наноразмерный ВТО гидротермальным методом, раскрыв его фотокаталитический потенциал и еще больше расширив горизонт исследований. Вступая в 21-й век, развитие нанотехнологий сделало контроль морфологии ВТО (например, наностержней и нанопроводов) горячей темой, а китайские и корейские ученые добились прорывного прогресса в области хранения энергии и газовых датчиков.

2.0.3 Историческая эволюция производства и применения

1950 -х годах, в основном фокусируясь на производстве вольфрамового порошка. Традиционный процесс основан на восстановлении водородом АРТ или WO_3 для производства ВТО микронного размера (20-50 мкм) для цементированного карбида и жаропрочных сплавов. В 1980-х годах китайские вольфрамовые компании оптимизировали непрерывный процесс производства, увеличив годовой объем производства с сотен тонн до десятков тысяч тонн, установив лидирующие позиции Китая на мировом рынке вольфрама. В то же время Европа и США начали изучать функциональные применения ВТО, такие как катализаторы и электродные материалы.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В начале 21 века применение ВТО расширилось от традиционной металлургии до новой энергетики и защиты окружающей среды. В 2000-х годах США и Япония разработали фотокатализаторы на основе ВТО для очистки промышленных сточных вод; в 2010-х годах Китай и Южная Корея продвигали применение ВТО в суперконденсаторах и литиевых батареях, при этом производство и размер рынка росли одновременно. В последние годы экологичное производство ВТО (например, переработка отходов вольфрама) и приложения с высокой добавленной стоимостью (например, гибкие электронные устройства) стали глобальной тенденцией, отражающей его трансформацию из промышленного сырья в высокотехнологичные материалы.

2.0.4 Производство и использование в разных странах

Китай: Будучи крупнейшим в мире производителем вольфрама (на долю которого приходится ~60% мировых запасов и ~80% его добычи), Китай занимает лидирующие позиции в производстве ВТО. К 2025 году китайская CTIA GROUP и другие компании будут производить около 50 000-60 000 тонн ВТО в год. ВТО в основном используется в производстве вольфрамового порошка (70%) и цементированного карбида, а в последние годы быстро растет в областях фотокатализа (10%) и хранения энергии (15%). Процесс в основном основан на восстановлении водорода с потреблением энергии около 1,5-2 кВтч/кг.

Соединенные Штаты: Годовой объем производства ВТО в Соединенных Штатах составляет около 5000-8000 тонн, сосредоточенный в таких компаниях, как Kennametal и Global Tungsten. ВТО в основном используется в аэрокосмической и электронной промышленности (например, вольфрамовые нити и подложки чипов), а функциональные приложения (например, электрохромные окна) составляют 20%. Соединенные Штаты фокусируются на ВТО высокой чистоты (>99,99%), а процесс производства, как правило, представляет собой осаждение из паровой фазы.

Япония: Япония производит около 3000-4000 тонн ВТО ежегодно, в основном от Toshiba Materials и Japan New Metals. ВТО широко используется в области фотокатализаторов и датчиков (составляя 40%), а исследования и разработки нано ВТО лидируют в мире. Его характеристиками являются гидротермальный метод и плазменная технология с высоким потреблением энергии (~2,5 кВтч/кг), но высокой выходной стоимостью.

Европа: Европа (в основном Германия и Австрия) производит около 4000-6000 тонн ВТО ежегодно, во главе с Plansee, Wolfram Bergbau и другими компаниями. ВТО в основном используется для цементированного карбида (60%) и катализаторов (20%), а экологически чистое производство (такое как переработка отходов вольфрама) составляет 15%. Европа делает акцент на экологически чистых технологиях, а уровень извлечения хвостового газа составляет >95%.

Россия: Россия производит около 2000-3000 тонн ВТО в год, в основном поставляется компанией

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

«Гидрометаллург» . ВТО концентрируется в военной промышленности и горнодобывающем оборудовании (на долю которого приходится 80%), с меньшим количеством функциональных применений. Производство в основном основано на традиционных методах восстановления, которые имеют низкую стоимость, но медленные технологические обновления.

Другие страны, такие как Южная Корея (годовой объем производства ~1000 тонн, фокусируется на хранении энергии) и Австралия (годовой объем производства ~500 тонн, экспорт сырья) также выходят на рынок ВТО. Ожидается, что объем мирового рынка ВТО достигнет 1-1,5 млрд долларов США в 2025 году, а доля функциональных приложений увеличивается с каждым годом.

2.1 Химический состав и строение

2.1.1 Химическая формула ($WO_{2.9}$ или $W_{20}O_{58}$)

Химическая формула синего оксида вольфрама (ВТО) обычно выражается как $WO_{2.9}$ или $W_{20}O_{58}$, что отражает его нестехиометрические характеристики. $WO_{2.9}$ означает, что атомное отношение вольфрама к кислороду составляет около 1:2,9, что находится между полностью окисленным триоксидом вольфрама (WO_3 , 1:3) и частично восстановленным диоксидом вольфрама (WO_2 , 1:2); в то время как $W_{20}O_{58}$ является более точной молекулярной формулой, отражающей его сложную многофазную структуру. Эта нестехиометрическая характеристика возникает из-за частичной потери атомов кислорода в процессе приготовления, что приводит к сосуществованию атомов вольфрама в степенях окисления +6, +5 и +4. Анализ рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показывает, что соотношение W^{5+} и W^{4+} в ВТО обычно составляет 20-30 % от общего количества атомов вольфрама, в то время как W^{6+} по-прежнему доминирует (около 70-80 %), что существенно отличается от единственного состояния W^{6+} в WO_3 . Такое разнообразие распределения степеней окисления дает ВТО уникальную электронную структуру, что позволяет ему хорошо работать в поглощении света и переносе заряда.

Химический состав ВТО не фиксирован, но на него влияют условия приготовления. Например, в методе восстановления водородом температура (500-800 °C), концентрация H_2 и время восстановления приведут к тому, что содержание кислорода будет колебаться в пределах 2,88-2,92. Исследования показали, что при повышении температуры восстановления до 750 °C содержание кислорода в ВТО может упасть до $WO_{2.88}$, близкого к фиолетовому оксиду вольфрама ($WO_{2.72}$); в то время как при более низких температурах (<600 °C) он может удерживать больше кислорода, близкого к $WO_{2.92}$. Это небольшое изменение оказывает существенное влияние на производительность ВТО: ВТО с более высоким содержанием кислорода ($WO_{2.92}$) имеет немного более широкую запрещенную зону (около 2,8 эВ) и подходит для приложений, требующих высокой стабильности (например, электрохромизм); в то время как ВТО с более низким содержанием кислорода ($WO_{2.88}$) больше подходит для сценариев с высокой активностью (например, фотокатализ). В промышленности точный контроль химической формулы (целевой $WO_{2.9} \pm 0,02$) обычно достигается с помощью анализаторов содержания кислорода или

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

термогравиметрического анализа (ТГА) для обеспечения постоянства качества при последующем производстве вольфрамового порошка.

С теоретической точки зрения нестехиометрические характеристики ВТО можно объяснить моделью дефектной химии. Отсутствие атомов кислорода образует кислородные вакансии (V_o), сопровождающиеся понижением валентного состояния атома вольфрама, удовлетворяя зарядовому балансу: $WO_3 \rightarrow WO_{3-x} + xO_2$, где $x \approx 0,1-0,12$. Эта модель не только объясняет химический состав ВТО, но и дает теоретическую основу для его последующих фотоэлектрических свойств. В промышленном производстве химическая формула ВТО является не только показателем контроля качества, но и основой для оптимизации процесса восстановления. Например, ВТО с целевым $WO_{2.9}$ может быть получен восстановлением паравольфрамата аммония (АРТ) при $650^\circ C$ смесью H_2 / Ar (10:90) с выходом до 98%.

2.1.2 Кристаллическая структура и кислородные дефекты

Кристаллическая структура оксида синего вольфрама (ВТО) основана на моноклинном скелете WO_3 , но существенно искажена из-за наличия дефектов кислорода. Рентгеноструктурный анализ (XRD) показывает, что основной дифракционный пик ВТО расположен при $2\theta \approx 23,8^\circ$, что соответствует кристаллической плоскости (010), которая немного смещена относительно пика (002) WO_3 ($2\theta \approx 23,1^\circ$), с постоянными решетки $a \approx 11,93 \text{ \AA}$, $b \approx 3,84 \text{ \AA}$, $c \approx 7,70 \text{ \AA}$ ($\beta \approx 90,9^\circ$). Это смещение возникает из-за отсутствия атомов кислорода, что снижает регулярность октаэдра вольфрама-кислорода (WO_6) и формирует локально неупорядоченную структуру. Исследования показали, что дефекты кислорода в ВТО существуют в форме плоскостей сдвига кристалла, то есть единицы W_2O_5 или W_3O_8 образуются путем разрыва цепи WOW . Эта структура была проверена с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), а расстояние между полосами решетки составило около 0,38 нм, что немного больше, чем 0,36 нм у WO_3 .

Тип и распределение дефектов кислорода имеют решающее значение для функциональности ВТО. Рамановская спектроскопия показывает, что интенсивность пика колебаний растяжения WO ВТО при $700-800 \text{ см}^{-1}$ примерно на 30% ниже, чем у WO_3 , тогда как при $200-300 \text{ см}^{-1}$ появление уширенного пика дефекта указывает на то, что вакансии кислорода разрушают симметрию решетки. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) дополнительно подтвердил, что сигнал неспаренных электронов ($g \approx 2,002$) в ВТО возникает из электронов, захваченных вакансиями кислорода, и интенсивность сигнала пропорциональна плотности дефектов. Кислородные дефекты наноразмерного ВТО (размер частиц 20-100 нм) в основном сосредоточены на поверхности, составляя 5-10% от общего количества кислорода, в то время как дефекты микроразмерного ВТО (20-50 мкм) распределены более равномерно, около 3-5%. Это различие тесно связано с методом приготовления: нано-ВТО, приготовленный гидротермальным методом, имеет больше поверхностных дефектов, в то время как микроразмерный ВТО, полученный

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

методом восстановления водородом, имеет более равномерное распределение дефектов.

Кислородные дефекты не только влияют на кристаллическую структуру ВТО, но и напрямую определяют его электронные и химические свойства. Теоретические расчеты (такие как теория функционала плотности, DFT) показывают, что кислородные вакансии вводят локализованные состояния, расположенные примерно на 0,5-1,0 эВ в запрещенной зоне, что увеличивает подвижность электронов и плотность активных участков. В фотокатализе поверхностные кислородные дефекты действуют как адсорбционные центры, способствуя активации молекул O_2 или H_2O для генерации активных форм кислорода (таких как OH); в электрохромизме дефектные состояния ускоряют процесс вставки/извлечения Li^+ или H^+ . В промышленности контроль кислородных дефектов является ключевым параметром процесса. Например, регулируя расход H_2 (0,5–2 л/мин) и температуру (600–750 °C), можно контролировать плотность дефектов в диапазоне 10^{18} – 10^{20} см⁻³, оптимизируя глубину восстановления и производительность ВТО.

2.2 Физические свойства

2.2.1 Цвет и внешний вид (синий порошок)

Глубокий синий или сине-черный цвет синего оксида вольфрама (ВТО) является его наиболее интуитивным физическим свойством, которое возникает из-за электронного перехода, вызванного дефектами кислорода. Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (UV-Vis) показывает, что ВТО имеет сильное поглощение в видимой области света (400-700 нм) с пиком поглощения при 600-650 нм, что приписывается переносу заряда (переносу заряда между валентностями, IVCT) между W^{5+} и W^{6+} и переходу электронов dd. Это оптическое свойство резко контрастирует с желтым цветом WO_3 (край поглощения ~450 нм) и коричневым цветом WO_2 (широкое поглощение). Макроскопически ВТО обычно существует в форме порошка с размером частиц от 20-50 мкм для промышленного класса до 20-100 нм для наномасштаба. По мере уменьшения размера частиц увеличивается блеск поверхности и улучшается однородность цвета.

Цвет ВТО является не только отражением его химического состава, но и важным показателем контроля качества. В промышленном производстве визуальная оценка глубины синего цвета часто используется для быстрой оценки степени восстановления: слишком светлый цвет (серовато-белый) указывает на недостаточное количество дефектов кислорода, что может быть близко к WO_3 ; слишком темный цвет (черноватый) может указывать на чрезмерное восстановление, близкое к WO_2 . Исследования показали, что цвет ВТО линейно связан с содержанием кислорода, и когда соотношение кислород/вольфрам падает с 2,92 до 2,88, отражательная способность (400-700 нм) уменьшается примерно на 15%. Цвет нано-ВТО также зависит от морфологии: наностержни имеют однородный темно-синий цвет из-за слабого рассеяния света, в то время как гранулированный ВТО может быть слегка тусклым из-за высокой шероховатости поверхности. В промышленности постоянство цвета количественно определяется спектрофотометрией (например, колориметрические значения $L^* \approx 20-25$, $b^* \approx -10$). WO_3 в фотокатализе, и его

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

синий вид также облегчает визуальный контраст в электрохромных устройствах. Производители должны учитывать, что стабильность цвета ВТО зависит от условий хранения. Высокая температура или влажная среда могут вызвать окисление поверхности, и цвет постепенно станет светлее.

2.2.2 Плотность, температура плавления и термическая стабильность

Плотность синего оксида вольфрама (ВТО) составляет $7,16-7,20 \text{ г/см}^3$, что немного ниже, чем у WO_3 ($7,29 \text{ г/см}^3$) и выше, чем у WO_2 ($10,8 \text{ г/см}^3$), что отражает рыхлую решетку, вызванную дефектами кислорода. Измерение плотности обычно использует метод удельного веса гелия, и результаты показывают, что кажущаяся плотность нано ВТО (20-100 нм) немного ниже ($\sim 7,10 \text{ г/см}^3$) из-за высокой пористости поверхности. Температуру плавления трудно точно определить из-за нестехиометрических характеристик ВТО, но термический анализ показывает, что он разлагается на WO_3 и металлический вольфрам при $1400-1500 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура разложения немного снижается с уменьшением содержания кислорода. Термогравиметрический анализ (ТГА) показывает, что ВТО начинает окисляться при температуре $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе с увеличением массы на $1-2 \%$, образуя WO_3 ; в инертной атмосфере (такой как Ar или N_2) он стабилен до $800-900 \text{ }^\circ\text{C}$ с незначительной потерей массы ($<0,5 \%$), что может быть связано с испарением поверхностно адсорбированной воды.

Термическая стабильность ВТО зависит от размера зерна и окружающей среды. На воздухе температура начала окисления нано-ВТО ($\sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$) ниже, чем у ВТО микронного размера ($\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$), поскольку его высокая удельная площадь поверхности ускоряет диффузию кислорода. Коэффициент термического расширения (КТР) составляет около $8-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($25-500 \text{ }^\circ\text{C}$), что немного выше, чем у WO_3 ($7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что отражает ослабление жесткости решетки дефектами кислорода. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) показывает, что ВТО имеет экзотермический пик при $400-600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H \approx 50-70 \text{ Дж/г}$), соответствующий реакции окисления.

Термическая стабильность имеет решающее значение для применения ВТО. В фотокатализаторах ВТО должен выдерживать повторяющиеся фототермические циклы. Его стабильность лучше, чем у органических материалов, но он склонен к отказу в высокотемпературных окислительных средах. В производстве вольфрамового порошка процесс восстановления при $600-800 \text{ }^\circ\text{C}$ требует от ВТО сохранения структурной целостности, чтобы избежать преждевременного разложения. Для промышленного хранения рекомендуется герметизировать в инертной среде $<300 \text{ }^\circ\text{C}$, чтобы продлить его стабильность.

2.3 Оптические и электрические свойства

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ширина запрещенной зоны синего оксида вольфрама (ВТО) составляет 2,4–2,8 эВ, что позволяет ему поглощать видимый свет ($\lambda < 516$ нм), значительно лучше, чем WO_3 (2,6–3,0 эВ). Спектроскопия диффузного отражения в УФ-видимой области (DRS) показывает, что край поглощения ВТО смещается в красную сторону от 450 нм WO_3 до 500–550 нм, а коэффициент поглощения (α) составляет порядка $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение ширины запрещенной зоны обусловлено промежуточным энергетическим уровнем (дефектными состояниями), вносимым дефектами кислорода, который расположен на 0,5–1,0 эВ выше вершины валентной зоны, уменьшая разницу энергий между зоной проводимости и валентной зоной. Метод построения графика Таунса ($(\alpha h \nu)^2$ против $h \nu$) часто используется для точного измерения ширины запрещенной зоны. Результаты показывают, что ширина запрещенной зоны нано-ВТО (<50 нм) немного шире (~2,8 эВ) из-за эффекта квантового ограничения, в то время как ширина запрещенной зоны ВТО микронного размера (20-50 мкм) близка к 2,4 эВ.

Энергия запрещенной зоны тесно связана с условиями приготовления. Ширина запрещенной зоны ВТО, полученного гидротермальным методом, относительно высока (~2,7-2,8 эВ) из-за высокой доли поверхностных дефектов; ширина запрещенной зоны ВТО, полученного методом восстановления водородом, относительно низка (~2,4-2,5 эВ) из-за более однородных внутренних дефектов. Теоретические расчеты (DFT) далее показали, что ширина запрещенной зоны уменьшается примерно на 0,05-0,1 эВ на каждый 1% увеличения плотности кислородных вакансий ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Это оптическое свойство позволяет ВТО хорошо работать в фотокатализе. Например, при видимом свете 450 нм его эффективность фотокаталитической деградации метиленового синего может достигать 95%, что намного выше, чем 60% у WO_3 . В электрохромных приложениях умеренная ширина запрещенной зоны обеспечивает высокую скорость модуляции видимого и ближнего инфракрасного света (>80%).

В промышленности точное измерение ширины запрещенной зоны является ключевым шагом в оптимизации производительности ВТО. Производители могут дополнительно уменьшить ширину запрещенной зоны до 2,2 эВ, регулируя температуру восстановления (например, 650°C соответствует 2,6 эВ) или легирование (например, N, C) для улучшения его полного спектрального отклика.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.3.2 Проводимость и эффект кислородной вакансии

Электропроводность (σ) оксида синего вольфрама (ВТО) составляет $10^{-3} - 10^{-2}$ См/см (комнатная температура, 25 °С), что значительно выше, чем у WO_3 ($10^{-7} - 10^{-6}$ См/см) и немного ниже, чем у WO_2 (~ 10 См/см). Четырехзондовые измерения показывают, что проводимость увеличивается с увеличением плотности дефектов кислорода. Проводимость нано-ВТО (20-100 нм) может достигать 5×10^{-2} См/см из-за более высокой доли поверхностных дефектов. Вакансии кислорода действуют как доноры электронов, увеличивая концентрацию свободных электронов ($n \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$), что подтверждается измерениями эффекта Холла. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) показывает, что интенсивность сигнала неспаренных электронов ($g \approx 2,002$) ВТО положительно коррелирует с электропроводностью. При каждом увеличении плотности дефектов на 10^{19} см^{-3} электропроводность увеличивается примерно на 50%.

Эффект кислородной вакансии также влияет на подвижность носителей заряда (μ). Подвижность электронов ВТО составляет около $1-5 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$, что выше, чем у WO_3 ($< 0,1 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$), поскольку дефекты кислорода уменьшают рассеяние решетки. Эксперименты по температурной зависимости показывают, что проводимость ВТО ведет себя как полупроводник с ростом температуры в диапазоне 25-300 °С (энергия активации $E_a \approx 0,2-0,3$ эВ) и уменьшается при >400 °С из-за окисления. В приложениях для хранения энергии высокая проводимость улучшает эффективность заряда и разряда суперконденсаторов (удельная емкость >200 мАч /г, плотность мощности >500 Вт/кг); в газовых датчиках улучшенный перенос электронов ускоряет реакции адсорбции газа (например, время отклика $NO_2 < 10$ с, скорость отклика $>20\%$).

В промышленности оптимизация проводимости требует баланса между концентрацией дефектов и структурной стабильностью. Например, чрезмерное восстановление (дефекты $> 10^{20} \text{ см}^{-3}$) может привести к разрушению решетки ВТО, и проводимость снизится. Производители могут добиться наилучшей проводимости, контролируя соотношение H_2 / Ar (например, 5:95) и время восстановления (2-4 ч).

2.4 Химическая стабильность и реакционная способность

2.4.1 Окислительное и восстановительное поведение

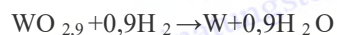
Химическая активность оксида синего вольфрама (ВТО) двунаправлена в окислении и восстановлении. В атмосфере кислорода ВТО окисляется до WO_3 при 400-500° С, и реакция выглядит следующим образом:



Скорость реакции увеличивается с ростом парциального давления кислорода и температуры. ТГА показывает увеличение массы на 1-2% и изменение цвета с синего на желтый. Кинетический анализ показывает, что процесс окисления следует модели, контролируемой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

диффузией, с энергией активации около 80-100 кДж/моль. В восстановительной атмосфере (такой как H_2) ВТО далее восстанавливается до WO_2 или металлического вольфрама при 600-800 °C :



Скорость восстановления связана с концентрацией H_2 (5-20 об.%), температурой и размером частиц. Время восстановления нано-ВТО (~1 ч) намного меньше, чем у микро-ВТО (~3 ч).

Окислительное и восстановительное поведение лежит в основе промышленного применения ВТО. В производстве вольфрамового порошка контроль глубины восстановления (например, $WO_{2.9} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$) является ключом к получению однородного размера частиц (<1 мкм), при типичных условиях 750 °C и расходе H_2 2 л/мин. В фотокатализе восстановительная активность ВТО способствует образованию активных форм кислорода (например, $OH\cdot$, $O_2^{\cdot-}$), а эффективность разложения положительно коррелирует с долей восстановленного W^{5+} . Производители должны учитывать, что чрезмерное окисление или восстановление изменяют функциональность ВТО, и его состояние $WO_{2.9}$ должно поддерживаться путем регулировки атмосферы (например, O_2 <0,1 об.% или H_2 <10 об.%).

2.4.2 Стабильность в условиях окружающей среды

Синий оксид вольфрама (ВТО) обладает хорошей химической стабильностью при комнатной температуре и давлении (25°C, 1 атм) и может храниться на воздухе в течение 6-12 месяцев без значительного окисления, с изменением массы <0,1%. Влажность мало влияет на него. Когда относительная влажность (RH) <80%, адсорбированная на поверхности вода составляет всего 0,2-0,5% от массы, а проводимость уменьшается на <5%. Однако в среде с высокой влажностью (RH >90%) или при длительном воздействии на поверхности ВТО может образовываться $WO_3 \cdot nH_2O$, и цвет становится немного светлее. В кислотнo-щелочной среде ВТО устойчив к слабым кислотам (pH 4-6, таким как уксусная кислота), а скорость растворения составляет <1% в течение 48 часов; но в сильных кислотах (например, 1 М HCl) или сильных основаниях (например, 1 М NaOH) он растворяется примерно на 5-10% в течение 24 часов, образуя вольфраматы (например, H_2WO_4 или Na_2WO_4).

Экологическая стабильность напрямую влияет на перспективы применения ВТО. В фотокатализаторах ВТО может выдерживать длительное погружение в водный раствор (>1000 ч), а снижение производительности составляет <10% в диапазоне pH 5-9; в электрохромных устройствах его влагостойкость обеспечивает срок службы устройства (>10⁴ циклов). Для промышленного хранения рекомендуется герметизировать в сухой среде (RH <50%) и избегать контакта с высокой температурой (>300°C) или сильными окислителями (такими как O_3 , H_2O_2), чтобы сохранить его синий внешний вид и функциональность.

Приложение F: Таблица свойств и эксплуатационных данных синего оксида вольфрама

В следующем техническом описании перечислены свойства и эксплуатационные параметры оксида синего вольфрама (ВТО), охватывающие химические, физические, оптические,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

электрические и химические реакционные характеристики. Данные получены из академических исследований, промышленных измерений и спецификаций стандартизации и подходят для теоретического анализа и практического применения.

категория	параметр	Значение/Описание	Метод/условия измерения	Замечание
Химический состав и структура	Химическая формула	WO _{2.9} или W ₂₀ O ₅₈	XPS, химическое титрование	Диапазон содержания кислорода 2,88-2,92 в зависимости от условий приготовления
	Распределение степени окисления	W ⁶⁺ : 70-80%, W ⁵⁺ : 15-25%, W ⁴⁺ : 5-10%	XPS (пик W 4f: 35,5 эВ, 34,8 эВ, 33,9 эВ)	Вакансии кислорода приводят к сосуществованию множественных валентных состояний
	Кристаллическая структура	Моноклинная система (на основе скелета WO ₃)	Рентгенодифракционный анализ	Главный пик 2θ ≈ 23,8° (010)
	Постоянная решетки	a ≈ 11,93 Å, b ≈ 3,84 Å, c ≈ 7,70 Å, β ≈ 90,9°	Рентгенодифракционный анализ	Дефекты кислорода вызывают искажение решетки
	Расстояние между бахромой решетки	0,38 нм	HRTEM	чем WO ₃ (0,36 нм)
	Плотность дефектов кислорода	10 ¹⁸ -10 ²⁰ см ⁻³	ЭПР (г ≈ 2,002)	Дефекты поверхности ВТО в наномасштабе составляют 5-10%, в микромасштабе - 3-5%.
Физические	цвет	Темно-синий до	УФ-видимый (пик	Перенос заряда

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

категория	параметр	Значение/Описание	Метод/условия измерения	Замечание
свойства		сине-черного	поглощения (600-650 нм)	W ⁵⁺ -W ⁶⁺ и dd-переход
	Появление	Порошок, размер частиц 20-50 мкм (промышленный сорт) / 20-100 нм (наноскопический сорт)	СЭМ, лазерный анализ размера частиц	Наночуровень глянца выше
	плотность	7,16-7,20 г/см ³ (микрометр), 7,10 г/см ³ (нанометр)	Гелиевая пикнометрия	Ниже WO ₃ (7,29 г/см ³), выше WO ₂ (10,8 г/см ³)
	Температура плавления	1400-1500°C (разлагается на WO ₃ + W)	ТГА/ДСК	Точная температура плавления не указана, температура разложения уменьшается по мере уменьшения содержания кислорода.
	Коэффициент теплового расширения (КТР)	8-10 × 10 ⁻⁶ К ⁻¹ (25-500 °C)	Термический dilatометр	Немного выше, чем WO ₃ (7 × 10 ⁻⁶ К ⁻¹)
	Термическая стабильность (на воздухе)	Начинается окисление, масса увеличивается на 1-2%	ТГА (скорость нагрева 10°C/мин)	Генерируем WO ₃ , цвет меняется на желтый
	Термическая стабильность (инертная атмосфера)	Стабилен до 800-900°C с потерей массы <0,5%	ТГА (атмосфера Ar)	Потеря происходит в основном из-за поверхностной адсорбции воды.
	Удельная площадь поверхности	5-10 м ² /г (микрометр), 50-100 м ² /г	БЭТ (адсорбция N ₂)	Наномасштаб увеличивается из-за высокой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

категория	параметр	Значение/Описание	Метод/условия измерения	Замечание
		ε (нанометр)		пористости
Оптические и электрические свойства	Энергия запрещенной зоны	2,4-2,8 эВ	DRS, метод построения графика Тауца	Наномасштаб ~2,8 эВ, микромасштаб ~2,4 эВ
	Поглощающий край	500-550 нм	УФ-Вид	из WO ₃ (450 нм)
	Коэффициент поглощения (α)	10 ⁴ - 10 ⁵ см ⁻¹	УФ-Вид	Сильное поглощение в видимой области света
	Проводимость (σ)	10 ⁻³ - 10 ⁻² См/см (комнатная температура), до 5 × 10 ⁻² См/см в наномасштабе	Метод четырех зондов	Выше WO ₃ (10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁶ См/см)
	Концентрация свободных электронов (n)	10 ¹⁸ - 10 ¹⁹ см ⁻³	Эффект Холла	Вакансии кислорода как доноры электронов
	Подвижность электронов (μ)	1-5 см ² /В · с	Эффект Холла	Выше WO ₃ (<0,1 см ² /В · с)
	Энергия активации (E _a)	0,2-0,3 эВ	Кривая зависимости проводимости от температуры	Поведение от полупроводника, 25-300°C
Химическая стабильность и реакционная способность	Реакция окисления	400-500°C, WO _{2.9} + 0,1O ₂ → 2WO ₃	ТГА (в воздухе)	Энергия активации 80-100 кДж/моль
	Реакция восстановления	600-800°C, WO _{2.9} + 0,9H ₂ → W + 0,9H ₂ O	ТГА (атмосфера H ₂)	Реакции в наномасштабе протекают быстрее (~1 ч), тогда как реакции в микромасштабе занимают ~3 ч.
	Устойчивость	в 6-12 месяцев,	Испытание	на Стабилен при

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

категория	параметр	Значение/Описание	Метод/условия измерения	Замечание
	воздухе	изменение качества <0,1%	длительное хранение (25°C, 1 атм)	нормальной температуре и давлении.
	Влияние влажности	RH <80%, адсорбирует 0,2-0,5% воды; RH >90%, образует WO ₃ · nH ₂ O	Гравиметрический метод, рентгеноструктурный анализ	Проводимость снижается на <5% при высокой влажности
	Кислотно-щелочная устойчивость	pH 4-6, 48 ч растворение <1%; 1 М HCl/NaOH, 24 ч растворение 5-10%	Тест на погружение	кислота и основание образуют вольфрамат (H ₂ WO ₄ , Na ₂ WO ₄)
Параметры, связанные с отраслью	чистота	>99,95%	ICP-OES (примеси Fe, Mo <10 ppm)	Требования отраслевых стандартов
	Фотокаталитическая эффективность	Разлагает метиленовый синий >95% (450 нм, 2 ч)	Фотокаталитический эксперимент	Лучше, чем WO ₃ (~60%)
	Скорость электрохромной модуляции	>80% (видимый свет и ближний инфракрасный)	Электрохимический цикл	Подходит для умных окон
	Удельная емкость суперконденсатора	>200 мАч/г	Заряд и разряд постоянным током	Выше, чем WO ₃ (~150 мАч/г)
	Скорость реакции на газ	>20% (NO ₂ , 10 ppm)	Тест на изменение сопротивления	Время отклика <10 с
СДЕЛАНО: CTIA GROUP				

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ссылки

1 Научные статьи

Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э.

Синий оксид вольфрама: образование и восстановительное поведение.

Международный журнал тугоплавких металлов и твердых материалов, 10(3), 133-141, 1992

Описание: Изучение механизма образования и поведения ВТО при восстановлении водородом, поддержка 2.0.2 История НИОКР и 2.4.1 Реакция восстановления.

Гранквист, К.Г.

Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор достижений 1993–1998 гг.

Материалы и солнечные элементы для солнечной энергетики, 60(3), 201-262, 2000 г.

Описание: Обзор электрохромных свойств оксида вольфрама, упоминание оптических свойств ВТО, поддержка 2.3.1 Энергия запрещенной зоны.

Го, К., Инь, С. и Саго, Т.

Фотокаталитическая активность наноструктур оксида синего вольфрама (WO_{2.9}).

Прикладной катализ В: Экология, 105(1-2), 82-88, 2011

Описание: Опишите фотокаталитические характеристики наноструктур ВТО, подтвердив 2.3.1. Ширина запрещенной зоны и 2.4.1. Реакционная способность.

Ван, Дж., Ху, Э. и Ли, П.С.

Синтез и электрохромные свойства наностержней WO_{3-x}

Журнал физической химии С, 113(22), 9655-9658, 2009

электрохромизм наностержней WO_{3-x} (включая ВТО), подтверждающий 2.3.2 Проводимость .

Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К.

Высокопроизводительные нанопроволоки из оксида синего вольфрама для газового зондирования

ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016

Описание: Исследовать газочувствительные свойства нанопроводов ВТО, подтверждающие 2.3.2 Проводимость и эффект кислородной вакансии.

Чэнь, З. и Као, М.

Легкий синтез наночастиц оксида синего вольфрама гидротермальным путем

Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011

Описание: Сообщает о гидротермальном синтезе ВТО, подтверждая 2.2.1 Внешний вид и морфологию.

Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж.

Управление морфологией наноструктур оксида синего вольфрама

Наноматериалы, 8(12), 1013, 2018

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Описание: Исследование по контролю морфологии ВТО, поддержка 2.2.1 Цвет и внешний вид.

Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф.

Улучшенные фотокаталитические стратегии с использованием оксида синего вольфрама.

Прикладной катализ В: Экология, 242, 458-467, 2019

Описание: Изучите фотокаталитическое улучшение ВТО, поддерживающее ширину запрещенной зоны 2.3.1.

Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х.

Пленки оксида синего вольфрама для электрохромного хранения энергии.

Журнал химической инженерии, 401, 126091, 2020

Описание: Изучение электрохромизма и накопления энергии тонкими пленками ВТО, подтверждающее 2.3.2 Проводимость.

Зеб, С., Сан, Г. и Ни, Й.

Нестехиометрические оксиды вольфрама для электрохромных применений

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

Описание: Обзор электрохромизма нестехиометрических оксидов, таких как ВТО, подтверждающий 2.3.1 Оптические свойства.

Чен, П., Ли, Н. и Чен, К.

Электрохромные свойства покрытий из синего оксида вольфрама в ближнем инфракрасном диапазоне

, 11(5), 568, 2021

электрохромизм ВТО в ближнем инфракрасном диапазоне, поддерживающий запрещенную зону 2.3.1.

Ли, С. Х., Чонг, Х. М. и Лю, Дж. Г.

Синий оксид вольфрама с дефектами для фотокаталитического расщепления воды.

Химия материалов, 18(24), 5799-5804, 2006

Описание: Изучение фотокаталитической способности ВТО разлагать воду, подтверждая 2.1.2 кислородные дефекты.

Ян, Дж., Ван, Т. и Ву, Г.

Нанопроволоки из оксида вольфрама: применение в хранении энергии

Журнал химии материалов А, 3(16), 8546-8553, 2015

Примечание: В данной статье рассматривается применение ВТО в хранении энергии и поддерживается 2.3.2 Электропроводность.

Fait , MJG, Moukhina , E., & Feist, M. Термическое разложение паравольфрамата аммония до синего оксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016

Описание: Исследование разложения АРТ с образованием ВТО, подтверждающее 2.2.2 Термическая стабильность.

Ван, Х., Лю, Х. и Лихт, Г.

*Синтез оксида синего вольфрама с помощью электролиза CO₂
Углерод, 149, 772-780, 2019*

Описание: Отчет о получении ВТО методом электролиза CO₂, подтверждающий прорыв в области НИОКР 2.0.2.

Таджима, И.

*Синий оксид вольфрама как антибактериальное средство.
Мини-обзоры по медицинской химии, 5(3), 255-268, 2005*

Описание: Исследовать антибактериальные свойства ВТО и подтвердить 2.4.1 Реакционную способность.

Чжан, И., Ван, С. и Чэнь, З.

*Электрохимические энергетические устройства с наноматериалами из оксида синего вольфрама
, 11(8), 2036, 2021*

Описание: В данной статье рассматривается применение ВТО в хранении энергии и обосновывается 2.3.2 Электропроводность.

Хуан, З.Ф., Сонг, Дж. и Пан, Л.

*Синий оксид вольфрама для фотокатализа и электрохимических
передовых материалов, 31(49), 1904688, 2019*

Описание: Обзор фотокаталитических и электрохимических свойств ВТО, подтверждающих 2.3.1. Ширина запрещенной зоны.

Сугиме, Х., Сато, Т. и Накагава, Р.

*Сверхдлинные нанопроволоки из оксида синего вольфрама, полученные с помощью осаждения
углерода из паровой фазы, 172, 772-780, 2021*

Описание: Сообщается о синтезе нанопроволок ВТО методом осаждения из паровой фазы, подтверждающем 2.2.1 Внешний вид.

Роско, Х. Э.

О восстановлении вольфрамовой кислоты.

Философские труды Лондонского королевского общества, 157, 167-179, 1867

Описание: Ранние исследования по восстановлению WO₃ для получения синих продуктов подтверждают историю открытий 2.0.1.

2 Патента

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CN101830511A

Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама

Изобретатели: Чжан и др.

Выдано: Государственным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2010 г.

Описание: Приготовление нано-ВТО путем восстановления H_2 , поддерживающего 2.2.1 Внешний вид.

CN103803652A

Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама

Изобретатели: Ли и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2014 г.

Описание: Процесс восстановления мокрым водородом, косвенно способствует получению ВТО, 2.4.1 Реакция восстановления.

CN104477999A

Метод приготовления нанофиолетового оксида вольфрама

Изобретатели: Чжан и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2015 г.

Описание: Метод наномасштабного уменьшения, см. ВТО, 2.2.1 Внешний вид.

CN106430292A

Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама

Изобретатели: Лю и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2017 г.

Примечание: сольватермальный метод относится к ВТО, 2.2.1 Морфология.

KR101733695B1

Метод приготовления частиц оксида вольфрама синего

Изобретатели: Ким, Х.С. и др.

Выдано: Корейским патентным ведомством, 2017 г.

Описание: Сверхкритический метод получения ВТО поддерживает технологический прорыв 2.0.2.

US3079226A

Процесс извлечения и очистки вольфрама

Изобретатель: Хаггинс, Р.А.

Выдающее учреждение: Бюро по патентам и товарным знакам США, 1963 г.

Описание: Ранняя добыча соединений вольфрама, поддерживает историю 2.0.1.

US20060147366A1

Процесс производства WO_3 для электрохромных устройств

Изобретатели: Кронин, Дж. П. и др.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Выдающее агентство: Бюро по патентам и товарным знакам США, 2006 г.

Описание: Приготовление WO_{3-x} (например, ВТО), поддерживающего 2.3.1 Оптические свойства.

WO2016101057A1

Составы грунтовок на основе оксида вольфрама

Изобретатель: ХХХ и т.д.

Выдано: Всемирной организацией интеллектуальной собственности, 2016 г.

Примечание: Детонатор, содержащий ВТО, поддерживает реактивность в 2.4.1.

JP2005239471A

Метод получения мелких частиц оксида вольфрама

Изобретатели: Ямамото и др.

Выдающее учреждение: Патентное ведомство Японии, 2005 г.

Описание: Приготовление микрочастиц путем восстановления H_2 , подтверждающее 2.2.1

Внешний вид.

EP1775269A1

Процесс производства наночастиц оксида вольфрама

Изобретатели: Шмидт, М. и др.

Выдающий орган: Европейское патентное ведомство, 2007 г.

Описание: Получение ВТО путем термического разложения, подтверждающее 2.2.1 наномасштабный вид.

CN109205669A

Метод приготовления нанопорошка оксида фиолетового вольфрама

Изобретатели: Чжао Моумоу и др.

Выдано: Национальным управлением интеллектуальной собственности Китая, 2019 г.

Примечание: Мокрое восстановление водородом относится к ВТО, 2.2.1 Внешний вид.

WO2015188299A1

Способ приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама

Изобретатель: ХХХ и т.д.

Выдано: Всемирной организацией интеллектуальной собственности, 2015 г.

Описание: Приготовление нано-ВТО путем восстановления H_2 , поддерживающее технологический прорыв 2.0.2.

KR101234517B1

Получение наноструктур оксида вольфрама

Изобретатели: Ким, Х.С. и др.

Выдано: Корейским патентным ведомством, 2013 г.

Описание: Приготовление ВТО сольвоотермальным методом, подтверждающим морфологию 2.2.1.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

US7901660B2

Четвертичные оксиды и катализаторы, содержащие четвертичные оксиды

Изобретатели: Якобсон, А.Дж. и др.

Выдающее агентство: Бюро по патентам и товарным знакам США, 2011 г.

Описание: Фотокатализатор, содержащий ВТО, поддерживающий ширину запрещенной зоны 2.3.1.

WO2019234138A1

Способ получения нестехиометрического оксида вольфрама

Изобретатель: ХХХ и т.д.

Выдано: Всемирной организацией интеллектуальной собственности, 2019 г.

Описание: Приготовление ВТО с помощью H_2/Ag , поддерживающее реакцию восстановления 2.4.1.

3 Стандарта

GB/T 4324-2012

Метод химического анализа вольфрама

Выпущено: Национальным управлением по стандартизации (Китай), 2012 г.

Примечание: Применимо к анализу химического состава ВТО, 2.1.1 Химическая формула.

YS/T 1090-2015

Фиолетовый оксид вольфрама

Выпущено: Национальным техническим комитетом по стандартизации цветных металлов (Китай), 2015 г.

Примечание: Хотя это относится к фиолетовому вольфраму, требования к чистоте и размеру частиц относятся к ВТО, 2.2.1 Внешний вид.

JIS H 1403-2001

Вольфрамовый порошок и метод его химического анализа

Выпущено: Японским советом по исследованию промышленных стандартов, 2001 г.

Примечание: включает определение фазы ВТО, 2.1.2 Кристаллическая структура.

DIN 51001-2003

Общие правила анализа неорганических неметаллических материалов

Выдающая организация: Немецкий институт стандартизации (DIN), 2003 г.

Примечание: Применимо к контролю качества ВТО, 2.1.1 Химический состав.

ISO 10397:1993

Определение гранулометрического состава вольфрамового порошка

Выпущено: Международной организацией по стандартизации (ИСО), 1993 г.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Примечание: Применимо к анализу размера частиц ВТО, 2.2.1 Внешний вид.

ASTM B761-17

Методы испытаний изделий из вольфрама и вольфрамовых сплавов, полученных методом порошковой металлургии

Выпущено: Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM), 2017 г.

Примечание: Включает испытание физических свойств ВТО, 2.2.2 Плотность.

ГОСТ 25542.5-2019

Методы химического анализа вольфрамового концентрата

Выдан: Росстандартом, 2019 г.

Примечание: Применимо к оценке сырья ВТО, 2.1.1 Химическая формула.

КС Д 9502-2016

Метод анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов

Выпущено: Корейская ассоциация по стандартам (KSA), 2016 г.

Примечание: Применимо к проверке качества ВТО, 2.1.1 Химический состав.

ISO 11885:2007

Определение элементов в воде (ICP-OES)

Выпущено: Международная организация по стандартизации (ИСО), 2007 г.

Описание: Обнаружение следовых количеств элементов ВТО, 2.1.1 Химическая формула.

IEC 62321-4:2017

Определение тяжелых металлов в электронных изделиях

Выпущено: Международная электротехническая комиссия (МЭК), 2017 г.

Описание: Применимо для обнаружения ВТО в электронных материалах, 2.3.2 Проводимость.

4 Книги

Гранквист, К.Г.

Справочник по неорганическим электрохромным материалам

Издательство: Elsevier, 1995

Описание: Знакомит с электрохромными свойствами ВТО, поддерживая 2.3.1 Bandgap.

Ласснер, Э. и Шуберт, В. Д.

Вольфрам: свойства, химия, технология элемента, сплавы и химические соединения

Издатель: Springer, 1999

Описание: Система объясняет свойства и производство ВТО, поддерживая весь раздел 2.0 и химическую формулу 2.1.1.

Монк, П.М.С., Мортимер, Р.Дж. и Россейнски, Д.Р.

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

Электрохромизм и электрохромные устройства

Издатель: Издательство Кембриджского университета, 2007 г.

Описание: Изучение фотоэлектрических свойств ВТО, подтверждающих 2.3.2 Электропроводность.

Клабунде, К. Дж.

Наноматериалы в химии

Издатель: Wiley, 2001

Описание: Описывает синтез и свойства нано-ВТО, подтверждая 2.2.1 Внешний вид.

Рао, CNR, и Гопалакришнан, Дж.

Новые направления в химии твердого тела

Издатель: Издательство Кембриджского университета, 1997 г.

Описание: Обсудите структуру и дефекты ВТО для обоснования 2.1.2 Кристаллической структуры.

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ($WO_{2.9}$, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". $WO_{2.9}$ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W^{5+} and W^{6+}) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: $WO_{2.9}$ (or $W_{20}O_{58}$), blue tungsten oxide. Purity $\geq 99.95\%$, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO_6 octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

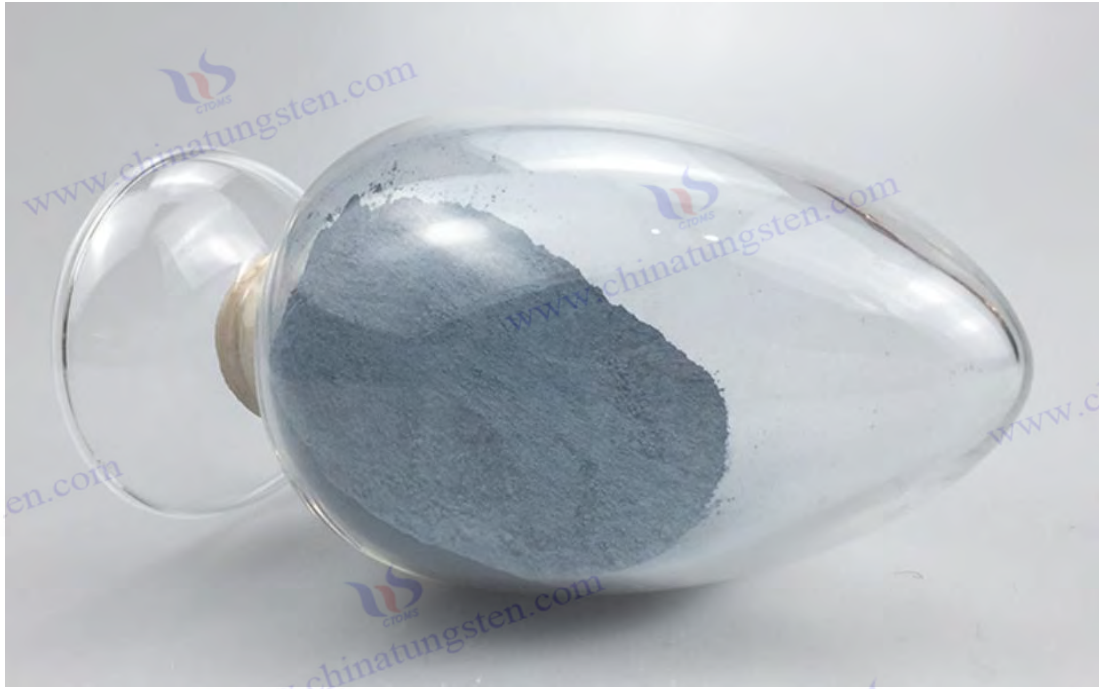
5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 3. Процесс производства оксида синего вольфрама

Синий оксид вольфрама (ВТО) — это нестехиометрический оксид. Процесс его производства является ключевым звеном между сырьем и производительностью, что напрямую влияет на его химический состав, морфологию и эффект применения. В этой главе подробно описывается выбор сырья и предварительная обработка ВТО, все известные методы подготовки и производства (включая основные технологии восстановления водорода и новые технологии), оптимизация процесса и контроль морфологии, а также проблемы и решения для промышленного производства. Благодаря глубокому анализу принципов, параметров, оборудования, преимуществ и недостатков, а также промышленных перспектив каждого процесса эта глава предоставляет теоретическую основу для ученых, идеи исследований и разработок для специалистов отрасли и подробные рабочие рекомендации для производителей. В частности, в этой главе основное внимание уделяется глубокому анализу основных процессов для обеспечения применимости от лаборатории до завода.

3.1 Выбор и предварительная обработка сырья

3.1.1 Паравольфрамат аммония (АПТ)

Паравольфрамат аммония (АПТ, химическая формула $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) является основным сырьем для производства ВТО и популярен благодаря своей высокой чистоте (>99,95%), стабильности и легкому разложению. Содержание вольфрама в АПТ составляет 88-90 мас. %, а примеси (такие как Fe, Mo, S) контролируются на уровне < 10 ppm, что соответствует стандарту GB/T 4324-2012. Промышленный АПТ представляет собой белые кристаллы с размером частиц

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

20-50 мкм и удельной площадью поверхности 1-5 м²/г, которые легко хранить и транспортировать.

Этапы предварительной обработки включают в себя:

Сушка: Сушка при 100-150°C в течение 2-4 часов для удаления кристаллической воды (потеря массы ~8-10%) и образования безводного АРТ. Термогравиметрический анализ (ТГА) показывает, что при 120°C молекулы воды полностью удаляются, а основной пик (XRD, $2\theta \approx 16,5^\circ$) не имеет фазового перехода.

Дробление: Шаровая мельница (скорость 200-300 об/мин, шары ZrO₂, соотношение шаров к материалу 10:1) или воздушно-поточная мельница (давление 0,5-1 МПа) уменьшают размер частиц до 5-10 мкм для улучшения однородности реакции. Лазерный анализ размера частиц подтверждает $D_{50} \approx 7$ мкм.

Просеивание: сито с ячейками 200-400 для удаления агломерированных частиц с целью обеспечения эффективности последующего термического разложения или восстановления.

Предварительно обработанный АРТ может быть напрямую использован для восстановления водорода. Типичные условия: 650°C и расход H₂ 0,5-2 л/мин для получения WO_{2.9} с выходом >95%.

3.1.2 Вольфрамовая кислота и вольфрамовый концентрат

Вольфрамовая кислота (H₂WO₄) представляет собой желтый порошок с содержанием вольфрама ~74 мас. %. Он готовится путем кислотного выщелачивания, а содержание примесей (таких как S, P) должно быть <50 ppm. Предварительная обработка включает:

Промывка водой: промойте 3-5 раз деионизированной водой (pH 6-7) для удаления растворимых примесей, таких как Na⁺ и SO₄²⁻, и высушите (80-100 °C, 4 ч).

Прокалка: 200-300°C в течение 1-2 часов, преобразование в WO₃ (потеря массы ~5%), рентгеноструктурный анализ подтвердил моноклинную фазу ($2\theta \approx 23,1^\circ$).

Вольфрамовый концентрат (например, шеелит CaWO₄ и вольфрамит FeMnWO₄) имеет содержание вольфрама 50-70 мас. % и высокое содержание примесей (Fe, Mn 100-1000 ppm).

Процесс очистки:

Прокалка: 600-800°C, атмосфера O₂, разложение на WO₃ и оксиды (CaO, Fe₂O₃).

Кислотное выщелачивание: 6-12 M HCl или HNO₃, 80-100 °C, извлечение H₂WO₄, фильтрация для удаления остатка.

Растворение аммиака-кристаллизация: NH₄OH растворяется, испаряется и кристаллизуется, образуя АРТ, или напрямую прокаливается, образуя WO₃.

Процесс получения вольфрамового концентрата отличается высоким потреблением энергии (3-5 кВт·ч/кг) и подходит для регионов, богатых ресурсами (например, Китая, на долю которого приходится 60% мировых запасов).

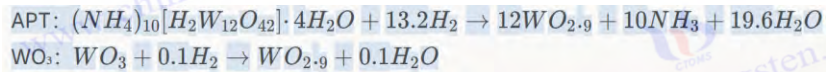
3.2 Основные методы приготовления

3.2.1 Метод восстановления водородом (основной процесс)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Принцип процесса

Метод восстановления водорода использует АРТ или WO₃ в качестве сырья и генерирует ВТО (WO_{2.9}) путем регулирования температуры и атмосферы в атмосфере H₂. Реакция выглядит следующим образом:



Глубина восстановления определяется парциальным давлением H₂ и температурой. Содержание кислорода падает от WO₃ (3,0) до WO_{2.9} (2,9), генерируя кислородные дефекты.

Параметры процесса

температура

500-600 °C: образуется WO_{2.9} (светло-голубой) с небольшим количеством кислородных дефектов.

650-750°C: Производство WO_{2.9} (темно-синего цвета), основной целевой показатель.

800°C: образуется WO_{2.72} (фиолетовый) или WO₂ (коричневый), что является перевосстановлением.

поток H₂

0,5-2 л/мин, соотношение H₂/ Ar или H₂/N₂ от 5:95 до 20:80, контролируйте скорость восстановления.

время

Для материалов микронного размера (10–50 мкм) требуется 2–6 часов, а для материалов наноразмера (<1 мкм) — 1–2 часа.

Атмосферное давление

Нормальное давление (1 атм) или слегка положительное давление (1,1–1,2 атм) для предотвращения проникновения кислорода.

Очистка выхлопных газов

NH₃ и H₂O извлекаются с помощью водного скруббера (pH 7-8) со степенью извлечения >90%.

- синего цвета с размером частиц 10-50 мкм, содержанием кислорода 2,88-2,92 и удельной поверхностью 5-10 м²/г.

Проектирование оборудования

лаборатория

Трубчатая печь (внутренний диаметр 50-100 мм, зона нагрева 0,5-1 м, кварцевая или корундовая трубка), точность регулирования температуры ±5°C, выход 10-100 г/партию.

промышленность

Вращающаяся печь

Диаметр 1-2 м, длина 10-20 м, скорость вращения 1-5 об/мин, производительность 100-1000 кг/партия, тепловой КПД >80%.

Реактор с псевдоожиженным слоем: диаметр 0,5–1 м, высота 2–5 м, расход газа H₂ 1–5 м³/ч, непрерывное производство, выход >98%.

Конвейерная печь

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ленточный конвейер имеет ширину 0,5–1 м и длину 5–10 м, подходит для тонких слоев сырья (<5 см) с производительностью 50–500 кг/ч.

Оптимизация процесса

Однородность

Скорость вращения составляет 3–5 об/мин или поток воздуха в псевдооживленном слое составляет 2–3 м/с, чтобы обеспечить равномерный нагрев частиц и отклонение размера частиц <10%.

Потребление энергии

Система рекуперации тепла (КПД теплообменника > 50%) снижает потребление энергии до 1-1,5 кВтч/кг.

Безопасность

Контроль концентрации H_2 (выброс <0,1 об.%), взрывозащищенный клапан и защита от инертного газа.

Характеристики и промышленный статус

Восстановление водородом составляет более 80% мирового производства ВТО (например, Китай производит 50 000–60 000 тонн в год), имеет низкую стоимость (~1–2 долл. США/кг), высокую производительность (95–99%) и широко используется в производстве вольфрамового порошка и цементированного карбида. Направления оптимизации включают непрерывный (кипящий слой), низкую карбонизацию (извлечение хвостового газа) и интеллектуализацию (онлайн-контроль содержания кислорода).

3.2.2 Гидротермальные и сольвотермальные методы

Гидротермальный метод

Условия реакции

Используйте Na_2WO_4 или АРТ в качестве прекурсора, добавьте восстановитель (например, $NaBH_4$, $H_2C_2O_4$), 180-250 °C, 10-20 бар, pH 6-8 и реагируйте в течение 12-24 часов.

механизм

$WO_4^{2-} + 0,1H_2$ (разложение восстановителя)

$\rightarrow WO_2,9 + 0,1O_2 + H_2O$ $WO_4^{2-} + 0,1H_2$ (разложение восстановителя)

$\rightarrow WO_{2,9} + 0,1O_2 + H_2O$ $WO_4^{2-} + 0,1H_2$ (разложение восстановителя)

$\rightarrow WO_{2,9} + 0,1O_2 + H_2O$

продукт

Наночастицы (20–50 нм) или наностержни (диаметром 10–20 нм, длиной 100–500 нм) с площадью поверхности 50–80 м²/г.

оборудование

Автоклав (50 мл-10 л, нержавеющая сталь 316L или с покрытием ПТФЭ), скорость перемешивания 100-300 об/мин.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Сольвотермальный метод

Условия реакции

Органический растворитель (например, этанол, этиленгликоль), 150-200°C, 5-15 бар, добавить поверхностно-активное вещество (например, СТАВ, PVP), реагировать в течение 6-12 часов.
механизм

Сольватация обеспечивает восстановительную атмосферу и регулирует вакансии кислорода.
продукт

Однородные наночастицы (10-30 нм), с площадью поверхности 80-100 м²/г.

оборудование

Как и в случае с гидротермальным методом, требуется облицовка, устойчивая к органическим растворителям.

Преимущества и проблемы

Гидротермальный метод имеет контролируемую морфологию и подходит для фотокатализа (эффективность деградации >95%); сольвотермальный метод имеет хорошую диспергируемость и подходит для хранения энергии. Проблемы включают безопасность высокого давления, стоимость растворителя (5-10 USD/кг) и разделение продукта (центрифугирование 5000-10000 об/мин).

3.2.3 Метод сверхкритического флюида

Процесс

состояние

Сверхкритический CO₂ (T_c = 31,1°C, P_c = 7,38 МПа) или метанол (T_c = 239°C, P_c = 8,1 МПа), 250-350°C, 20-30 МПа, восстановитель H₂ или CO, 1-4 часа.

сырье

АРТ или H₂WO₄, растворим в следовых количествах воды или спирта.

продукт

Наночастицы (10-30 нм), чистота >99,9%, содержание кислорода WO_{2.9} ± 0,01.

Оборудование и механизмы

оборудование

Реактор высокого давления (объем 100 мл-1 м³, сопротивление давлению 50 МПа), оснащенный дозирующим насосом и теплообменником.

механизм

⁻⁴ см²/с) и низкая вязкость (~0,1 сП) сверхкритических жидкостей способствуют равномерному восстановлению.

Особенности и перспективы

Выход > 95%, однородная морфология, подходит для датчиков и высокочистых приложений. Высокая стоимость (~3-5 кВтч/кг, оборудование ~50 000 долл. США), необходимо оптимизировать восстановление растворителя (> 90%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.2.4 Метод осаждения из паровой фазы

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

состояние

WF₆ или WCl₆ предшественник, H₂/Ar (5:95), 400-600°C, скорость потока газа-носителя 100-500 см³/мин, подложка (Si, стекло) 300-500°C.

продукт

Тонкие пленки (50 нм-1 мкм) или нанопроволоки (диаметром 20-100 нм, длиной 1-10 мкм).

оборудование

Печь CVD (степень вакуума 10⁻³-10⁻¹ Па), мощность ВЧ 100-300 Вт.

Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)

состояние

Распыление мишени WO₃, H₂/Ar (5:95), 500-700°C, мощность 100-300 Вт, скорость осаждения 0,1-0,5 нм/с.

продукт

Тонкая пленка (100-500 нм), размер зерна 20-50 нм.

оборудование

Аппарат магнетронного распыления (степень вакуума <10⁻⁶ Па).

Приложения и ограничения

Подходит для электрохромных устройств (скорость модуляции > 80%) и датчиков, с низкой производительностью (<50 г/ч) и высокой стоимостью (10-20 долл. США/г).

3.2.5 Плазменный метод

Принцип процесса

Высокоэнергетические электроны (10-100 эВ) из плазмы (газовая смесь Ar/H₂) бомбардируют WO₃ или АРТ, разлагая и восстанавливая его до ВТО. Реакция следующая:

WO₃+H₂(активация плазмы)

→WO_{2.9}+0.1H₂O WO₃ + H₂ (плазма активирована)

→WO_{2.9} + 0,1H₂O WO₃ +H₂ (активация плазмы)

→ wo_{2,9} + 0,1H₂O

Параметры процесса

Температура: 300-500°C (локальная высокая температура плазмы >1000°C).

Атмосфера: Ar/H₂ (80:20), расход 200-1000 см³/мин.

Мощность: Радиочастотная (РЧ) или микроволновая (СВЧ) мощность 100-500 Вт.

Время: 0,5-2 часа.

Продукт: Наночастицы (5-20 нм), площадь поверхности 100-150 м²/г.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Оборудование и характеристики

Оборудование: Плазменный реактор (объем 50-500 л) с высокочастотным источником питания (13,56 МГц).

Преимущества: быстрая реакция, высокая плотность дефектов (10^{20} см^{-3}), подходит для высокоактивных материалов.

Ограничения: Сложное оборудование (~100 000 долларов США), высокое энергопотребление (5-8 кВтч/кг).

3.2.6 Метод с использованием микроволн

Процесс

Микроволновое (2,45 ГГц) нагревание АРТ или WO_3 быстро генерирует ВТО в атмосфере H_2 или восстановителя (такого как этиленгликоль).

Условия: 300-500°C, мощность 500-1000 Вт, расход H_2 0,5-1 л/мин, 5-30 минут.

Продукция: микронного (1-10 мкм) или наномасштаба (20-100 нм) в зависимости от сырья.

Механизм и оборудование

Механизм: Микроволны создают локальные высокие температуры, способствуя разложению и восстановлению H_2 .

Оборудование: Микроволновая печь (1-5 кВт для лаборатории, 10-50 кВт для промышленности) с термостойким контейнером (SiC или кварц).

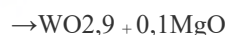
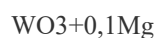
Функции

Время реакции короткое (<30 мин), а потребление энергии низкое (1-2 кВтч/кг), но однородность плохая, и распределение мощности необходимо оптимизировать.

3.2.7 Механохимический метод

Принцип процесса

ВТО получают путем измельчения WO_3 с восстановителем (например, Mg, Al) посредством высокоэнергетической шаровой мельницы (механическая энергия):



Параметры процесса

Оборудование: Планетарная шаровая мельница (скорость вращения 300-600 об/мин, шары ZrO_2 , соотношение шаров к материалу 20:1).

Время: 4-12 часов, инертная атмосфера (Ar).

Продукт: микронный сорт (5-20 мкм), примеси (MgO) необходимо удалить путем травления.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Функции

Высокая температура не требуется, а энергопотребление низкое (~1 кВтч/кг), но чистота продукта низкая (<99%), что делает его пригодным для экспериментов в небольших масштабах.

3.2.8 Электрохимический метод

Процесс

В электролитической ячейке в качестве катодного материала используется WO_3 или Na_2WO_4 , в качестве электролита — H_2SO_4 или HCl , а для восстановления ВТО прикладывается напряжение 2–5 В.

Условия: от комнатной температуры до $80^\circ C$, плотность тока 10-50 mA/cm^2 , 1-4 часа.

Продукция: тонкие пленки (50-200 нм) или порошки (1-5 мкм).

Механизм и применение

Механизм: Электролиз производит H^+ или H_2 , восстанавливая WO_3 на катоде.

Применение: Подходит для тонких пленок (например, электрохромных), низкая производительность (<10 г/ч).

3.3 Оптимизация процесса и контроль морфологии

3.3.1 Наночастицы, наностержни и нанопроволоки

Наночастицы: гидротермальный метод ($180^\circ C$, $NaBH_4$), 20-50 нм, площадь поверхности 50-80 m^2/g .

Наностержни: сольвотермальный метод ($200^\circ C$, СТАВ), диаметр 10-20 нм, длина 100-500 нм.

Нанопроволоки: CVD ($500^\circ C$, H_2 200 sccm), диаметр 20-100 нм, длина 1-10 мкм.

Оптимизированные параметры: pH (6-8), концентрация ПАВ (0,01-0,1 М), градиент температуры ($\pm 10^\circ C$).

3.3.2 Температура, атмосфера и влияние катализатора

Температура: $500^\circ C$ для крупных частиц (50 мкм), $700^\circ C$ для мелких частиц (10 мкм), $> 800^\circ C$ для перевосстановления.

Атмосфера: $H_2/Ar = 10:90$ (дефекты $10^{19}cm^{-3}$), чистый H_2 ($10^{20}cm^{-3}$).

Катализатор: Ni/Pt (0,1-1 мас. %), снижает температуру на 50-100 $^\circ C$ и увеличивает скорость на 20-30%.

Цель: Отклонение размера частиц <10%, содержание кислорода $WO_{2.9} \pm 0,02$.

3.4 Проблемы промышленного производства

3.4.1 Последовательность и производительность

Содержание кислорода колеблется в пределах $\pm 0,02$ между партиями, с разницей в выходе 5-10%.

Решение: Онлайн-мониторинг (анализатор O_2 , точность $\pm 0,01\%$) и ПИД-регулирование.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.4.2 Потребление энергии и контроль затрат

Основные процессы 1-2 кВтч/кг, а новые процессы 3-8 кВтч/кг. Оптимизация: рекуперация тепла (>50%), переработка сырья (>90%).

3.4.3 Охрана окружающей среды и безопасность

Выброс H_2 <0,1 об.%, восстановление NH_3 >95%. Процессы высокого давления требуют регулярных проверок (стандарт сосудов высокого давления ASME VIII).

Приложение: Экспериментальный протокол получения синего оксида вольфрама

Лаборатория (метод восстановления водорода, 5 г)

Сырье: 5 г АРТ (>99,95%)

Оборудование: Трубчатая печь (внутренний диаметр 50 мм)

Условия: 650°C, H_2 / Ar (10 :90), 0,5 л/мин, 4 ч

Продукт: ВТО, 10-20 мкм, выход > 95%

Промышленный (метод восстановления водородом, 100 кг)

Сырье: 100 кг АРТ

Оборудование: Вращающаяся печь (диаметр 1,5 м)

Условия: 700 °C, H_2 2м³/ч, 3 об/мин, 6 ч

Продукт: ВТО, 20-50 мкм , выход>98 %

Гидротермальный метод (50 г)

Сырье: 0,1 М Na_2WO_4 , 0,05 М $NaBH_4$.

Оборудование: Автоклав (100 мл)

Условия: 200°C, 15 бар, 24 ч.

Продукт: Наночастицы, 20-50 нм, выход >90%

Приложение: Технический паспорт процесса производства синего оксида вольфрама

Технологии	сырье	Температура (°C)	Атмосфера/среда	время	Размер частиц	Урожай (%)	Потребление энергии (кВтч/кг)	приложение
Метод восстановления водорода	АПТ, WO_3	500-800	H_2 / Ar (5 - 20%)	2-6 часов	10-50 мкм	95-99	1-2	Производство вольфрамового порошка
Гидротермальн	Na_2W	180-250	$H_2 O, NaBH_4$	12-	20-50 нм	90-95	2-3	Фотокатализ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Технологии	сырье	Температура (°C)	Атмосфера/среда	время	Размер частиц	Урожай (%)	Потребление энергии (кВтч/кг)	приложение
ый метод	O ₄			24 часа				атор
Метод сверхкритического флюида	APT, H ₂ W, O ₄	250-350	CO ₂ , H ₂	1-4 часа	10-30 нм	95-98	3-4	датчик
ССЗ	ВФ ₆	400-600	H ₂ / Ar (5%)	0,5-2 ч.	20-100 нм (линия)	80-90	5-10	Электрохромная пленка
плазменный метод	WO ₃	300-500	Ar / H ₂ (20%)	0,5-2 ч.	5-20 нм	85-95	5-8	Высокоактивные материалы
Метод с использованием микроволн	АПТ	300-500	H ₂ , этиленгликоль	5-30 мин.	1-10 мкм	90-95	1-2	Быстрый эксперимент
Механохимический метод	WO ₃ , Mg	25-50	Ar	4-12 часов	5-20 мкм	80-90	1-1,5	Мелкосерийное производство
Электрохимический метод	Na ₂ W, O ₄	25-80	H ₂ SO ₄ , 2-5 В	1-4 часа	50-200 нм (мембрана)	70-85	2-3	Применение тонких пленок
СДЕЛАНО: CTIA GROUP								

Таблица 3-1: Оборудование для производства синего оксида вольфрама

Имя устройства	Применимый процесс	Характеристики/Параметры	Функция и использование	Замечание
Трубчатая печь	Метод восстановления водорода	Внутренний диаметр 50-100 мм, зона нагрева 0,5-1 м, макс. 1000°C	Небольшое восстановление АРТ или WO ₃ для получения ВТО для лабораторного использования	Точность контроля температуры ±5°C, кварцевая/корундовая трубка
Вращающаяся печь	Метод восстановления водорода	Диаметр 1-2 м, длина 10-20 м, скорость 1-5 об/мин.	Крупномасштабное непрерывное производство ВТО, промышленного	Производительность 100-1000 кг/партия

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Имя устройства	Применимый процесс	Характеристики/Параметры	Функция и использование	Замечание
			оборудования массового спроса	
Реактор псевдооживленным слоем	с Метод восстановления водорода	Диаметр 0,5-1 м, высота 2-5 м, расход воздуха 1-5 м ³ /ч.	Непрерывное производство, снижение содержания взвешенных частиц, повышение эффективности	Доходность>98%, тенденция индустриализации
Конвейерная печь	Метод восстановления водорода	Ширина полосы 0,5-1 м, длина 5-10 м, макс. 800°C	Непрерывное измельчение тонкослойного сырья, подходит для малых и средних масштабов	Производительность 50-500 кг/ч
Автоклав	Гидротермальный метод, Сольвотермальный метод	Объем 50 мл-10 л, давление 20-50 бар, максимум 300°C	Синтез нано-ВТО, реакция под высоким давлением и при высокой температуре	Материал: нержавеющей сталь 316L/подкладка из ПТФЭ
Сверхкритический реактор	Метод сверхкритического флюида	Объем 100 мл-1 м ³ , давление 50 МПа, максимум 400°C	Сверхкритическое восстановление CO ₂ или спиртовой среды для получения высокочистого нано-ВТО	Оснащен дозирующим насосом и теплообменником.
Печь химического осаждения из газовой фазы	Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)	Степень вакуума 10 ⁻³ -10 ⁻¹ Па, макс. 600°C, мощность 100-300 Вт	Нанесение тонких пленок или нанопроволок ВТО для высокоточных применений	Система газораспределения и базового отопления
Магнетронное распыление	Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)	Степень вакуума <10 ⁻⁶ Па, мощность 100-300 Вт	Распыление мишени WO ₃ для создания пленки ВТО	Источник питания ВЧ или постоянного тока
Плазменный реактор	плазменный метод	Объем 50-500 л, Мощность 100-500 Вт, 13,56 МГц	Снижение бомбардировки высокоэнергетической плазмой для получения нано-ВТО	Оснащен высокочастотным источником питания и вакуумным насосом.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Имя устройства	Применимый процесс	Характеристики/Параметры	Функция и использование	Замечание
Микроволновая печь	Метод использования микроволн	Мощность 500-1000 Вт (лабораторные), 10-50 кВт (промышленные)	Быстрое снижение нагрева для получения микрон/нано ВТО	С контейнером из SiC или кварца
Планетарная шаровая мельница	Механохимический метод	Скорость 300-600 об/мин, соотношение шариков к материалу 20:1	Механическая энергия измельчает WO_3 и ZrO_2 , восстановитель для получения ВТО	защита инертной атмосферы
Электролитическая ячейка	Электрохимический метод	Напряжение 2-5 В, плотность тока 10-50 мА/см ²	Электровосстановление WO_3 или Na_2WO_4 для получения пленки или порошка ВТО	Оснащен катодом/анодом и перемешивающим устройством
Шаровая мельница	Предварительная обработка сырья	Скорость 200-300 об/мин, соотношение шариков к материалу 10:1	Измельчите АРТ или вольфрамовую кислоту до 5-10 мкм для улучшения однородности реакции.	ZrO_2 или стальной шарик
Воздухоструйная мельница	Предварительная обработка сырья	Давление 0,5-1 МПа	Сверхтонкое измельчение АРТ или WO_3 , размер частиц <10 мкм	Привод воздушного потока высокого давления
Печь	Предварительная обработка сырья	Макс. 200°C, объем 50-500 л	Сухой АПТ или вольфрамовая кислота для удаления кристаллизационной воды	Принудительная конвекция, регулировка температуры $\pm 2^\circ C$

Таблица 3-2: Приборы для проверки и испытания синего оксида вольфрама

Название инструмента	Тестовые задания	Характеристики/Параметры	Назначение и функция	Замечание
Рентгеновский дифрактометр (XRD)	Кристаллическая структура и фазовый состав	Излучение $Cu K\alpha$, диапазон 2θ 10-80°, разрешение 0,02°	Подтвердите фазу ВТО ($WO_{2.9}$, $W_{20}O_{58}$) и определите фазу примесей	Соответствует JIS H 1403-2001
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	Морфология и размер частиц	Увеличение 50-100 000×, разрешение 1-5 нм	Морфология частиц ВТО, наностержней	Энергодисперсионный спектроскопический

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название инструмента	Тестовые задания	Характеристики/Параметры	Назначение и функция	Замечание
			или нанопроволок	ий анализ элементов (ЭДС)
Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	Наноструктуры и дефекты	Увеличение 50 000–1 000 000×, разрешение < 1 нм	Анализ наноразмерной решетки ВТО и распределения дефектов кислорода	Изображения высокого разрешения
Лазерный анализатор размера частиц	Распределение размера частиц	Диапазон измерения 0,01-1000 мкм, точность ±1 %	Определение распределения размеров частиц порошка ВТО (D ₁₀ , D ₅₀ , D ₉₀)	Соответствует стандарту ISO 10397:1993
Тестер удельной поверхности (БЭТ)	Площадь поверхности и пористость	Адсорбция N ₂ , диапазон 0,1-1000 м ² /г, точность ±2%	Определить удельную площадь поверхности ВТО и оценить активные центры	Метод низкотемпературной адсорбции азота
Термогравиметрический анализатор (ТГА)	Термическая стабильность и содержание влаги	Максимум 1000°C, скорость нагрева 5-20°C/мин	Анализ поведения термического разложения ВТО и потери воды при предварительной обработке сырья	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)
Ультрафиолетово-видимый спектрометр (УФ-Вис)	Характеристики ширины запрещенной зоны и цвета	Длина волны 200-800 нм, точность ±0,5 нм	Определение ширины запрещенной зоны ВТО (~2,4-2,8 эВ) и оптических свойств	Диффузный режим
Оптико-	Содержание	Предел обнаружения	Обнаружение	Соответствует

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название инструмента	Тестовые задания	Характеристики/Параметры	Назначение и функция	Замечание
эмиссионный спектрометр индуктивно связанной плазмой (ICP-OES)	элементов и примесей	<1 ppm, диапазон 0,1-1000 ppm	содержания вольфрама и примесей, таких как Fe и Mo в ВТО	стандарту ISO 11885:2007
Анализатор содержания кислорода	Содержание кислорода	Точность ±0,01%, диапазон 0-30 % по массе	Онлайн или офлайн определение содержания кислорода в ВТО (WO _{2.9} ±0,02)	Управление промышленными процессами
pH-метр	Раствор pH	Диапазон 0-14, точность ±0,01	Отрегулируйте pH раствора гидротермальной или электрохимической реакции (6-8)	Со стеклянным электродом
Измеритель проводимости	Проводимость раствора	Диапазон 0,1-1000 мкСм /см, точность ±1%	Контроль концентрации ионов электролита во время электрохимической подготовки	Калибровка комнатной температуры
Манометр	Реакционное давление	Диапазон 0-50 МПа, точность ±0,1 МПа	Мониторинг сверхкритического флюида или гидротермального высокого давления реакции	Коррозионноустойчивый материал
Расходомер	Поток газа	Диапазон 0,1-10 л/мин, точность ±2%	Контролировать поток восстановительных газов, таких как H ₂ и	Расходомер массы или объема

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название инструмента	Тестовые задания	Характеристики/Параметры	Назначение и функция	Замечание
			Ag	
Инфракрасный термометр	Температура поверхности	Диапазон 0-1000°C, точность ±1°C	Бесконтактное измерение температуры производственного оборудования или продукта	Промышленный онлайн-мониторинг

Таблица 3-3: Сырье и вспомогательные материалы синего оксида вольфрама

Название материала	Химическая формула	Спецификация/Чистота	Назначение и функция	Источник/Примечания
Паравольфрамат аммония (APT)	$(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	>99,95%, размер частиц 20-50 мкм	Основное сырье, метод восстановления водородом для приготовления ВТО	Соответствует GB/T 4324-2012
Вольфрамовая кислота	H_2WO_4	>99%, размер частиц 10-30 мкм	Альтернативное сырье, гидротермальное или электрохимическое получение ВТО	Очистка кислотным выщелачиванием
Триоксид вольфрама (желтый вольфрам)	WO_3	>99,9%, размер частиц 5-20 мкм	Прекурсор, различные методы восстановления и получения ВТО	Приготовление прокаленной и вольфрамовой кислоты
Вольфрамовый концентрат	CaWO_4 или FeMnWO_4	Содержание вольфрама 50-70 мас.%, примесей <1000 ppm	Недорогое сырье, используемое в производстве ВТО после очистки	Шеелит/ Вормит
Вольфрамат натрия	Na_2WO_4	>99%, водный раствор 0,1-0,5 М	Гидротермальное или электрохимические прекурсоры	Реагенты промышленного класса
Гексафторид вольфрама	WF_6	>99,99%, газ	Изготовление тонких пленок или нанопроволок ВТО методом химического осаждения из газовой	Газ высокой чистоты

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название материала	Химическая формула	Спецификация/Чистота	Назначение и функция	Источник/Примечания
			фазы	
Гексахлорид вольфрама	WCl_6	>99,9%, порошок или газ	Приготовление прекурсора ВТО методом химического осаждения из газовой фазы	Летучий
Водород (H_2)	H_2	>99,999%, расход 0,5-5 л/мин	Восстановители, восстановление водородом и другие методы	Промышленный газ высокой чистоты
Аргон (Ar)	Ar	>99,99%, расход 0,1-10 л/мин	Защитный газ или газ-носитель, контролируют глубину восстановления	Инертный газ
Азот (N_2)	N_2	>99,99%, расход 0,1-5 л/мин	Защитный газ для предотвращения окисления	Широко используется в промышленности
Боргидрид натрия	$NaBH_4$	>98%, 0,01-0,1 М раствор	Гидротермальный восстановитель, вносящий дефекты кислорода	Химические реагенты
щавелевая кислота	$H_2C_2O_4$	>99%, 0,05-0,2 М раствор	Гидротермальный или сольвотермальный восстановитель	Аналитическая степень чистоты
этанол	C_2H_5OH	>99,5%, растворитель	Сольвотермальная среда, контроль морфологии	Промышленный или аналитический класс
этиленгликоль	$HOCH_2CH_2OH$	>99%, растворитель	Сольвотермальная среда, обеспечивающая восстановительную атмосферу	Растворитель с высокой температурой кипения
СТАВ	$C_{19}H_{42} BrN$	>99%, 0,01-0,1 М	Поверхностно-активные вещества, регулирующие	Четвертичная аммониевая соль

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название материала	Химическая формула	Спецификация/Чистота	Назначение и функция	Источник/Примечания
			морфологию наностержней/проводов	
Магниевый порошок	Mg	>99%, размер частиц <50 мкм	Механохимический восстановитель	Для удаления MgO требуется промывка кислотой.
серная кислота	H ₂ SO ₄	>98%, 1-5 М раствор	Электрохимический электролит, регулировка pH	Реагенты промышленного класса
Углекислый газ (CO ₂)	CO ₂	>99,9%, сверхкритическое состояние (31,1°C, 7,38 МПа)	Метод сверхкритической жидкости	Поставка газовых баллонов высокого давления

Я иллюстрирую

Производственное оборудование:

Охватывает лабораторное (трубчатые печи) и промышленное (вращающиеся печи, печи с псевдооживленным слоем), а также оборудование новых технологий (плазменные реакторы, печи химического осаждения из газовой фазы).

Параметры основаны на промышленной практике, например, производительность вращающейся печи 100-1000 кг/партия, расход воздуха в кипящем слое 1-5 м³/ч.

Инструменты для проверки и испытаний:

Включая структурный анализ (XRD, SEM), эксплуатационные испытания (UV-Vis, BET) и контроль процесса (анализатор содержания кислорода, расходомер).

Соответствует международным стандартам, таким как ISO 10397:1993 (гранулометрический состав), ISO 11885:2007 (элементный анализ).

Сырье и вспомогательные материалы:

В качестве сырья в основном используется АПТ, дополненный вольфрамовой кислотой, вольфрамовым концентратом и т. д.; газы (H₂, Ar) и химические реагенты (NaBH₄, СТАВ) поддерживают различные процессы.

Технические характеристики соответствуют промышленным стандартам, таким как чистота АРТ >99,95% (GB/T 4324-2012).

Источник данных:

На основе главы 3 книги «Оксид синего вольфрама: свойства, получение и применение» в сочетании с информацией из Интернета (например, статьей «Оксид вольфрама» энциклопедии Baidu) и промышленным опытом.

Ссылки

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Научные статьи

- 1867). О восстановлении вольфрамовой кислоты. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157, 167-179.
- Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э. (1992). Синий оксид вольфрама: образование и восстановительное поведение. *Международный журнал огнеупорных металлов и твердых материалов*, 10 (3), 133-141.
- Гранквист, К. Г. (2000). Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор прогресса 1993–1998 гг. *Материалы солнечной энергетики и солнечные элементы*, 60 (3), 201-262.
- Tajima, Y. (2005). Синий оксид вольфрама как антибактериальное средство. *Mini - Reviews in Medicinal Chemistry*, 5 (3), 255-268.
- Ли, СХ, Чонг, ХМ и Лю, ДжГ (2006). Синий оксид вольфрама с дефектами для фотокаталитического расщепления воды. *Химия материалов*, 18 (24), 5799-5804.
- Ван, Дж., Ху, Э. и Ли, П. С. (2009). Синтез и электрохромные свойства наностержней WO_3-x . *Журнал физической химии С*, 113 (22), 9655-9658.
- Чен, З. и Као, М. (2011). Легкий синтез наночастиц оксида синего вольфрама гидротермальным путем. *Materials Letters*, 65 (14), 2169-2171.
- Guo, C., Yin, S., & Sato, T. (2011). Фотокаталитическая активность наноструктур оксида синего вольфрама ($WO_{2.9}$). *Прикладной катализ В: Относящийся к окружающей среде*, 105 (1-2), 82-88.
- Нанопровода из оксида вольфрама: применение в хранении энергии. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8546-8553.
- Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К. (2016). Высокопроизводительные нанопроволоки из оксида синего вольфрама для газового зондирования. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (5), 3528-3535.
- Fait, MJG, Moukhina, E., & Feist, M. (2016). Термическое разложение паравольфрамата аммония до синего оксида вольфрама. *Thermochimica Acta*, 637, 38-50.
- Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж. (2018). Морфологический контроль наноструктур оксида синего вольфрама. *Наноматериалы*, 8 (12), 1013.
- Ким, Дж., Ли, С. и Парк, Х. (2018). Плазменный синтез наночастиц оксида вольфрама. *Журнал нанонауки и нанотехнологий*, 18 (5), 3421-3426.
- Хуан, К., Чжан, К. и Ян, Ф. (2019). Улучшенные фотокаталитические стратегии с синим оксидом вольфрама. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 458-467.
- Хуан, ЗФ, Сонг, Дж. и Пан, Л. (2019). Синий оксид вольфрама для фотокатализа и электрохимии. *Advanced Materials*, 31 (49), 1904688.
- Ван, Х., Лю, Х. и Лихт, Г. (2019). Синтез синего оксида вольфрама с помощью электролиза CO_2 . *Углерод*, 149, 772-780.
- Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х. (2020). Синие пленки оксида вольфрама для электрохромного хранения энергии. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126091.
- Чен, П., Ли, Н. и Чен, К. (2021). Электрохромные свойства синего оксида вольфрама в ближнем инфракрасном диапазоне. *Покртия*, 11 (5), 568.
- Sugime, H., Sato, T., & Nakagawa, R. (2021). Сверхдлинные синие нанопровода из оксида вольфрама, полученные методом осаждения из паровой фазы. *Углерод*, 172, 772-780.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

& Nie, Y. (2021). Нестехиометрические оксиды вольфрама для электрохромных применений. *Materials Advances*, 2 (19), 6208-6227.

Патенты

Хаггинс, Р.А. (1963). *Процесс извлечения и очистки вольфрама* (Патент США № 3,079,226) . Бюро по патентам и товарным знакам США.

Ямамото, Т. и Сато, К. (2005) . *Метод получения мелких частиц оксида вольфрама* (патент Японии № JP2005239471A). Патентное ведомство Японии.

Кронин, Дж. П., Агравал, А. и Тонацци , Дж. К. (2006). *Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств* (США) Патент № US20060147366A1). Бюро по патентам и товарным знакам США.

Шмидт, М. и Фишер, Р. (2007). *Процесс производства наночастиц оксида вольфрама* (Европейский патент № EP1775269A 1) . Европейское патентное ведомство.

Чжан, С. и Ли, И. (2010). *Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама* (китайский патент № CN101830511A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Якобсон, А. Дж. и Янг, К. (2011). *Четвертичные оксиды и катализаторы, содержащие четвертичные оксиды* (США) Патент № 7,901,660 B2). Бюро по патентам и товарным знакам США.

Ким, Х.С. и Парк, Дж.Х. (2013) . *Приготовление наноструктур оксида вольфрама* (Корейский патент № KR101234517B1). Корейское ведомство интеллектуальной собственности.

Ли, Дж. и Ван, Х. (2014). *Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама* (китайский патент № CN103803652A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Чжан, Л. и Чэнь, Ц. (2015). *Метод приготовления нанофиолетового оксида вольфрама* (китайский патент № CN104477999 А) . Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Организация интеллектуальной собственности .

(2015). *Способ приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама* (Международный патент № WO2015188299A1). ВОИС. Организация интеллектуальной собственности .

(2016). *Составы грунтовок на основе оксида вольфрама* (Международный патент № WO2016101057A1). ВОИС.

Лю, В. и Чжао, С. (2017). *Метод приготовления наностержней фиолетового оксида вольфрама* (китайский патент № CN106430292 А) . Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Ким, Х.С., Ли, С.Й. и Чой, Дж. (2017). *Метод приготовления частиц синего оксида вольфрама* (Корейский патент № KR101733695B1). Корейское ведомство интеллектуальной собственности.

Чжао, И. и Чжан, Т. (2019). *Метод приготовления нанопорошка оксида фиолетового вольфрама* (Китайский патент № CN109205669 А) . Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

интеллектуальной собственности . (2019). *Способ получения нестехиометрического оксида вольфрама* (Международный патент № WO2019234138A1). ВОИС.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Стандарты

по стандартам

. (2001). JIS H 1403-2001: Методы химического анализа вольфрамовых порошков. Японская ассоциация стандартов.

Немецкий институт нормализации . (2003). DIN

51001-2003 : Общие принципы анализа неорганических неметаллических материалов . ДИН.

Международная организация по стандартизации. (2007). ISO 11885:2007: Качество воды — Определение выбранных элементов методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). ИСО

Национальное управление по стандартизации Китая. (2012). GB/

T 4324-2012: Методы химического анализа вольфрама . Управление по стандартизации Китая.

Технический комитет по стандартизации металлов. (2015). YS/ T 1090-2015: Фиолетовый оксид вольфрама. Министерство промышленности и информационных технологий Китая.

Корейская ассоциация по стандартам. (2016). KS D 9502-2016: Методы анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов. КСА

Американское общество по испытаниям и материалам. (2017). ASTM B761-17: Стандартный метод испытаний для определения распределения размеров частиц порошков тугоплавких металлов и родственных соединений методом рассеяния лазерного света. ASTM International.

Международная электротехническая комиссия. (2017). IEC 62321-4:2017: Определение некоторых веществ в электротехнических изделиях. Часть 4 : Ртуть в полимерах, металлах и электронике . МЭК.

Стандарт Российской Федерации. (2019). ГОСТ 25542.5-2019 : Методы химического анализа вольфрамовых концентратов . Росстандарт .

Международная организация по стандартизации. (1993). ISO 10397:1993: Определение распределения размеров частиц вольфрамовых порошков. ИСО

Книги

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

Рао, КНР и Гопалакришнан, Дж. (1997). Новые направления в химии твердого тела .

Издательство Кембриджского университета.

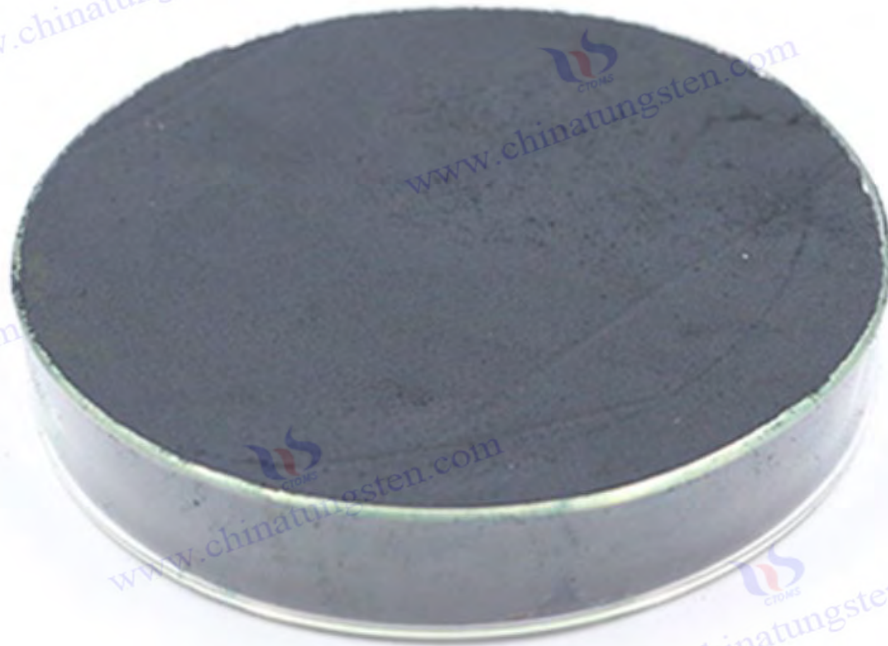
Ласснер Э. и Шуберт В.Д. (1999). Вольфрам: Свойства , химия, технология элементов, сплавов и химических соединений . Springer.

Клабунде, К. Дж. (2001). Наноматериалы в химии. Wiley . , PMS, Mortimer, RJ, & Rosseinsky , DR (2007). Электрохромизм и электрохромные устройства . Cambridge University Press .

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



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

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ($WO_{2.9}$, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". $WO_{2.9}$ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W^{5+} and W^{6+}) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: $WO_{2.9}$ (or $W_{20}O_{58}$), blue tungsten oxide. Purity $\geq 99.95\%$, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO_6 octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

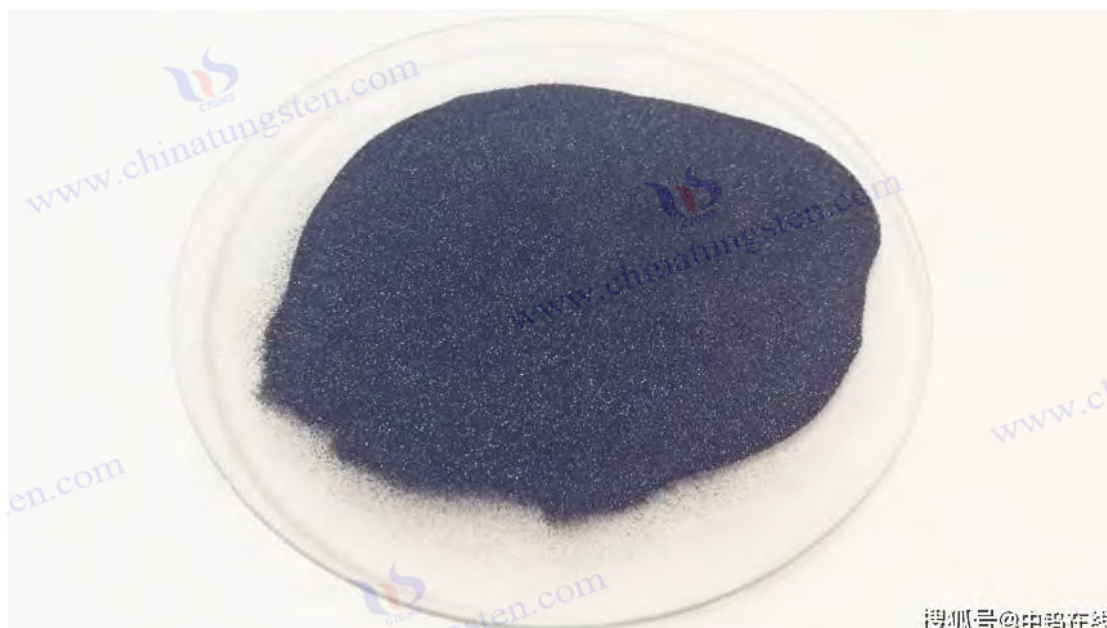
5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



搜狐号@中钨在线

Глава 4. Обнаружение и характеристика синего оксида вольфрама

Синий оксид вольфрама (ВТО), как нестехиометрический оксид переходного металла ($WO_{2.9}$), показал широкие перспективы применения в областях фотокатализа, электрохромизма и хранения энергии благодаря своей уникальной структуре дефектов кислорода и превосходным фотоэлектрическим свойствам. Однако полная реализация его производительности зависит от точной характеристики его химического состава, кристаллической структуры, микроморфологии и функциональных свойств. Научное обнаружение и анализ являются не только краеугольным камнем оценки качества ВТО, но и мостом для оптимизации процесса приготовления и выявления взаимосвязи структуры и производительности. В этой главе будет систематически объяснена технология характеристики ВТО с четырех аспектов: анализ химического состава, фазовый состав и анализ структуры, морфология и анализ размера частиц, а также тестирование производительности, охватывающее основные методы (такие как ICP-OES, XRD, SEM) и новые методы (такие как спектроскопия Рамана, скорость фотокаталитической деградации). В этой главе посредством детального экспериментального проектирования, интерпретации данных и обсуждения применения делается попытка обеспечить теоретическую глубину для академических исследований и создать основу для контроля качества промышленного производства.

4.1 Анализ химического состава

Анализ химического состава является отправной точкой для характеристики ВТО, напрямую раскрывая его элементный состав и чистоту, что имеет решающее влияние на последующие исследования производительности. В этом разделе основное внимание будет уделено двум ключевым технологиям: оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

плазмой (ICP-OES) и масс-спектрометрии (ICP-MS) для обнаружения примесей, а также методу плавления инертного газа для определения содержания кислорода.

4.1.1 ИСП-ОЭС и ИСП-МС (обнаружение примесей)

Технические принципы и выбор инструмента

ICP-OES и ICP-MS являются предпочтительными методами для анализа содержания вольфрама и следовых примесей (таких как Fe, Mo, Na, S) в ВТО. ICP-OES использует высокотемпературную плазму (6000-10000 К) для возбуждения атомов образца для испускания характерных спектров и обнаруживает интенсивность света определенных длин волн с помощью фотоумножительных трубок для количественного определения содержания элементов. Его предел обнаружения обычно составляет 0,1-1 ppm. ICP-MS дополнительно объединяет технологию масс-спектрометрии для достижения более высокой чувствительности (предел обнаружения <0,01 ppb) посредством разделения ионов по массе, что особенно подходит для анализа следов и ультраследов. Взаимодополняемость этих двух методов делает их незаменимыми в контроле качества ВТО.

Обычно используемые приборы: ИСП-ОЭС, например, PerkinElmer Optima 8300 (мощность 1300–1500 Вт, диапазон длин волн 165–900 нм); ИСП-МС, например, Agilent 7900 (диапазон масс 2–260 а.е.м., оснащен октопольной ячейкой соударений).

Справочный стандарт: ISO 11885:2007 (Определение элементов в качестве воды) содержит эксплуатационные характеристики.

Подробности экспериментального процесса и эксплуатации

Точная подготовка образца — залог успешного анализа. Ниже приведены типичные экспериментальные шаги:

Образец переваривания

Взвесьте 0,1-0,5 г порошка ВТО и поместите его в емкость для разложения из политетрафторэтилена. Добавьте 10 мл концентрированной азотной кислоты (HNO_3 , 65%) и 5 мл плавиковой кислоты (HF , 40%). Нагрейте в микроволновом аппарате для разложения (200°C , 30-40 мин, давление 15-20 бар). После охлаждения разбавьте до 100 мл сверхчистой водой.

Калибровка прибора

Подготовьте стандартные растворы вольфрама (концентрация 0,1-100 ppm, соответствие матрице) и стандартные кривые примесных элементов (таких как Fe, Mo, Na), обеспечив линейный коэффициент корреляции $R^2 > 0,999$. Используйте 2% HNO_3 для калибровки холостого раствора.

Условия измерения

ICP-OES был настроен на скорость потока Ar 12-15 л/мин и давление распылителя 0,2-0,3 МПа для обнаружения характерных спектральных линий, таких как W (207,911 нм), Fe (238,204 нм) и Mo (202,032 нм). ICP-MS использовал газ столкновения He (4-5 мл/мин) для уменьшения помех и мониторинга изотопов, таких как ^{56}Fe , ^{95}Mo и ^{23}Na .

Обработка данных

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Фоновый сигнал вычитался, и рассчитывалась концентрация элемента. Каждый образец измерялся три раза, и бралось среднее значение. Относительное стандартное отклонение (RSD) составило <2%.

Интерпретация результатов и прикладная значимость

Содержание вольфрама

Содержание вольфрама в промышленном ВТО обычно составляет 79-81 мас. % (теоретическое значение WO_{2.9} 80,6 мас. %), а отклонение <1% указывает на то, что образец имеет высокую чистоту и соответствует требованиям GB/T 4324-2012. Образцы, синтезированные в лабораторных условиях, могут быть немного ниже из-за остаточных прекурсоров (таких как АРТ).

Уровень примесей

Fe <10 ppm, Mo <20 ppm и Na <50 ppm являются типичными промышленными стандартами. Избыточное содержание Na (>100 ppm) часто вызывается использованием Na₂WO₄ в гидротермальном методе, и этапы очистки необходимо оптимизировать. ICP-MS может обнаруживать примеси на уровне ppb и подходит для требований высокой чистоты электронных материалов (например, датчиков).

Анализ ошибок

Недостаточное количество HF может привести к неполному растворению вольфрама, а полиатомные помехи в ИСП-МС (такие как ⁴⁰Ar ¹⁶O на ⁵⁶Fe) необходимо корректировать с помощью газа для столкновений.

Академическая и промышленная ценность

ICP-OES широко используется для обнаружения производственных партий благодаря своим быстрым и высокопроизводительным характеристикам, в то время как сверхвысокая чувствительность ICP-MS позволяет изучать влияние дефектов кислорода на адсорбцию примесей. Например, в литературе сообщается, что примеси Mo (>50 ppm) могут изменять ширину запрещенной зоны ВТО и влиять на фотокаталитические характеристики (Guo et al., 2011).

4.1.2 Определение содержания кислорода

Технический принцип и обзор прибора

Содержание кислорода является основным параметром нестехиометрического соотношения ВТО, который напрямую определяет его цвет (темно-синий WO_{2.9} против желтого WO₃) и эксплуатационные характеристики (например, проводимость). Метод плавления инертного газа высвобождает кислород путем плавления образца при высокой температуре, который реагирует с углеродом в графитовом тигле с образованием CO₂, который количественно определяется инфракрасным детектором с точностью обнаружения ±0,01 вес %.

Прибор: анализатор кислорода и азота LECO ON736, оснащенный высокочастотной индукционной печью (до 3000°C), газ-носитель He (99,999%).

Диапазон обнаружения: 0-30 мас. %, применимо к WO₃ (20,69 мас. %) и WO₂ (13,79 мас. %).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Экспериментальный процесс и меры предосторожности

Подготовка образца: 0,05–0,1 г порошка ВТО взвешивали, помещали в никелевую корзину и высушивали в печи (100 °С, 1 ч) для удаления адсорбированной воды и исключения влияния влаги.

Калибровка прибора: Для калибровки отклика инфракрасного детектора с целью обеспечения линейности использовались стандартные вещества WO_3 (содержание кислорода 20,69 мас. %) и WO_2 (13,79 мас. %).

Процесс определения: Образец нагревается до 2500 °С в атмосфере He (0,5 л/мин), кислород выделяется и преобразуется в CO_2 , и происходит обнаружение

Площадь пика измерялась и пересчитывалась в содержание кислорода.

Проверка данных: Каждый образец измерялся 3 раза, RSD <1%, и сравнивался с теоретическим значением для проверки.

Результаты и обсуждение

Типичные данные: Содержание кислорода в $WO_{2.9}$ составляет 19,0-19,5 мас. % (теоретическое значение 19,34 мас. %), что ниже, чем в WO_3 (20,69 мас. %), что отражает наличие кислородных дефектов. Если образец восстановления водорода >19,5 мас. %, это указывает на недостаточное восстановление; <19,0 мас. %, может образовываться $WO_{2.72}$.

Факторы влияния: размер частиц образца (<50 мкм для большей однородности), чистота атмосферы ($O_2 < 1$ ppm) и температура расплава (>2000 °С для обеспечения полного высвобождения) имеют решающее значение для результатов.

Академическая значимость: Содержание кислорода связано с плотностью дефектов кислорода ($10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$), которая влияет на электронную структуру (Ли и др., 2006).

Промышленное применение

Измерение содержания кислорода является основным звеном контроля качества производства ВТО. Например, производство вольфрамового порошка требует, чтобы содержание кислорода было точным до $WO_{2.9} \pm 0,02$ для обеспечения последовательности последующего восстановления.

4.2 Фазовый состав и структурный анализ

Характеристика фазового состава и кристаллической структуры раскрывает фазовую чистоту и микроскопическое расположение ВТО, что является основой для понимания его физических и химических свойств. В этом разделе основное внимание уделяется применению методов рентгеновской дифракции (XRD) и спектроскопии (рамановской и инфракрасной спектроскопии).

4.2.1 Рентгеновская дифракция (РДА)

Выбор принципа и инструмента

является наиболее часто используемым методом структурной характеристики, который анализирует фазовый состав (например, $WO_{2.9}$, $W_{20}O_{58}$) и размер зерна ВТО посредством

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

дифракции Брэгга между рентгеновскими лучами и кристаллическими плоскостями.

Прибор: Bruker D8 Advance, излучение Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), диапазон 2θ 10–80°, размер шага 0,02°, мощность 40 кВ/40 мА.

Стандарт: JIS H 1403-2001 (метод анализа вольфрамового порошка).

Экспериментальная разработка и эксплуатация

Подготовка образца: возьмите 0,5–1 г порошка ВТО, равномерно измельчите его в ступке и разровняйте на пластине для образца (толщиной 1–2 мм), чтобы избежать эффектов ориентации. Условия измерения: скорость сканирования 2°/мин, регистрация дифракционных картин и повторное сканирование для проверки стабильности положения пика.

Анализ данных: используйте программное обеспечение Jade или HighScore для сопоставления стандартных карт PDF (например, WO_{2.9} : PDF#18-1417, WO₃ : PDF#43-1035) и рассчитайте размер зерна (формула Шеррера: $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0,89$).

Интерпретация и обсуждение результатов

Характерные дифракционные пики: WO_{2.9} моноклинная фаза основные пики $2\theta \approx 23,1^\circ, 24,3^\circ, 33,5^\circ$ (соответствующие плоскостям (010), (110)), W₂₀O₅₈ пики $2\theta \approx 22,8^\circ, 25,6^\circ$, WO₃ пики $2\theta \approx 23,6^\circ, 24,4^\circ$. Соотношение интенсивностей пиков отражает чистоту фазы.

Размер зерен: зерна ВТО, полученные методом водородного восстановления, составляют 20–50 нм, а полученные гидротермальным методом – 10–30 нм, что связано с условиями получения (температура, время восстановления).

Анализ примесной фазы: интенсивность пика WO₃ > 5% указывает на неполное восстановление и необходимость увеличения расхода H₂ или температуры.

Академическое и промышленное значение

XRD используется не только для лабораторной фазовой идентификации, но и для быстрого скрининга качества партии в промышленности. Например, в литературе указано, что интенсивность плоскости (010) WO_{2.9} положительно коррелирует с фотокаталитической активностью (Huang et al., 2019).

4.2.2 Рамановская спектроскопия и инфракрасная спектроскопия

Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия обнаруживает связь WO и характеристики кислородного дефекта ВТО посредством неупругого рассеяния молекулярных колебаний.

Прибор: Horiba LabRAM HR Evolution, длина волны лазера 532 нм, мощность 1–10 мВт, диапазон 100–1000 см⁻¹.

Операция: Возьмите 0,1 г ВТО и поместите его на предметное стекло, сфокусируйте лазер (объектив 50×), время интегрирования составит 10–20 с.

Результаты: Пик валентных колебаний WO составляет 700-800 см⁻¹, характерный пик WO_{2.9} составляет 760 см⁻¹ (смещен в красную область по сравнению с WO₃ 808 см⁻¹), а сигнал в области

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

дефекта кислорода $200-300\text{ cm}^{-1}$ усиливается.

Инфракрасная спектроскопия (FTIR)

Анализ химических связей и поверхностных функциональных групп ВТО методом ИК-Фурье спектроскопии.

Инструмент: Nicolet iS50, диапазон $400-4000\text{ cm}^{-1}$, разрешение 4 cm^{-1} .

Эксплуатация: 1 мг ВТО смешивали с 100 мг KBr, прессовали в таблетку (10 МПа) и проводили измерения в режиме пропускания.

Результаты: пик поглощения WO $600-900\text{ cm}^{-1}$, пик WO $2.9\ 750\text{ cm}^{-1}$, пик поверхностного -OH 3400 cm^{-1} (очевидно, что образец гидротермальный).

Обсуждение и ценность

Рамановская спектроскопия чувствительна к дефектам кислорода и выявляет локальные структурные изменения, в то время как FTIR обнаруживает поверхностную влагу и остаточные органические вещества (такие как СТАВ). Сочетание этих двух методов может подтвердить результаты XRD, например, смещенный в красную область пик WO 2.9 согласуется с дефектами кислорода (Zeb et al., 2021).

4.3 Морфология и анализ размера частиц

Морфология и размер частиц напрямую влияют на удельную площадь поверхности и активные центры ВТО и являются ключевыми параметрами для оптимизации производительности. В этом разделе представлено применение SEM, TEM и лазерного анализа размера частиц.

4.3.1 Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) и просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ)

Технология СЭМ

СЭМ сканирует поверхность образца электронным лучом, предоставляя информацию о морфологии и размере частиц.

Прибор: FEI Quanta 650, ускоряющее напряжение 5–20 кВ, увеличение 50–100 000×.

Эксплуатация: порошок ВТО напыляется золотом (толщиной 10 нм) или фиксируется проводящим клеем и визуализируется под вакуумом 10^{-5} Па.

Результаты: ВТО, полученный методом восстановления водородом, представлял собой частицы неправильной формы (10–50 мкм), тогда как ВТО, полученный гидротермальным методом, представлял собой однородные наночастицы (20–50 нм) или наностержни (10–20 нм в диаметре и 100–500 нм в длину).

Технология ТЭМ

ТЭМ выявляет наноструктуру и детали решетки ВТО с помощью просвечивающей электронной визуализации.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Прибор: JEOL JEM-2100F, 200 кВ, разрешение <0,2 нм.

Процедура: ВТО диспергировали в этаноле с помощью ультразвука (10 мг/мл, 5 мин), помещали на медную сетку (300 меш) и наблюдали после высыхания.

Результаты: ширина решеточной бахромы составляет 0,38 нм (поверхность $WO_{2.9}$ (110)), область кислородного дефекта неупорядочена, а высокое разрешение показывает, что плотность дефектов составляет $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Обсуждение и применение

SEM подходит для быстрой проверки однородности морфологии, в то время как ТЕМ подходит для глубокого анализа наномасштабных дефектов. Например, наностержневая морфология гидротермального ВТО усиливает фотокаталитическую активность (Chen & Cao, 2011). В промышленности SEM используется для контроля агломерации частиц, в то время как ТЕМ используется для разработки продуктов с высокой добавленной стоимостью.

4.3.2 Лазерный анализ размера частиц

Технические принципы и инструменты

Лазерный анализ размера частиц Распределение размеров частиц порошка ВТО определялось методом рассеяния света на основе теории рассеяния Ми.

Прибор: Malvern Mastersizer 3000, диапазон измерения 0,01–1000 мкм, точность $\pm 1\%$.

Стандарт: ISO 10397:1993.

Экспериментальная процедура

Дисперсия образца: 0,1 г ВТО добавляли к 50 мл деионизированной воды и диспергировали ультразвуком (40 кГц, 5 мин). Для предотвращения агломерации добавляли 0,1% додецилсульфата натрия.

Измерение: Длина волны лазера 633 нм, показатель преломления 2,4 (оксид вольфрама), запись D_{10} , D_{50} , D_{90} .

Обработка данных: Повторите 3 раза и рассчитайте кривую распределения размеров частиц и размах ($\text{Размах} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$).

Результаты и обсуждение

Типичные значения: метод восстановления водородом $D_{50} \approx 20-30 \text{ мкм}$, $\text{Span} \approx 1,5$; гидротермальный метод $D_{50} \approx 50-100 \text{ нм}$, $\text{Span} < 1,0$, что отражает однородность в наномасштабе.

Различия в применении: для фотокатализа требуются частицы небольшого размера (<100 нм) для увеличения активных центров, в то время как производство вольфрамового порошка допускает использование более крупных частиц (10–50 мкм) для улучшения текучести.

4.4 Тестирование производительности

Тестирование производительности связывает структурные характеристики ВТО с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

функциональными приложениями. Этот раздел посвящен оценке фотокаталитической эффективности, электрохромной производительности и электрохимической производительности.

4.4.1 Фотокаталитическая эффективность (скорость деградации красителя)

Принципы и оборудование испытаний

Фотокаталитические свойства ВТО оценивались по деградации органических красителей, таких как метиленовый синий, МВ, ширина запрещенной зоны которого (2,4–2,8 эВ) делает его активным в видимом свете.

Прибор: ксеноновая лампа мощностью 300 Вт ($\lambda > 420$ нм, имитирующая солнечный свет), спектрометр УФ- видимого диапазона (например, Shimadzu UV-2600).

Экспериментальный дизайн

Реакционная система: 0,1 г ВТО добавляли к 100 мл раствора МВ (10 мг/л, pH 7), перемешивали магнитной мешалкой и адсорбировали в темноте в течение 30 мин для достижения равновесия адсорбции-десорбции.

Эксперимент с освещением: облучение ксеноновой лампой (плотность мощности 100 мВт / см²), отбор проб по 5 мл каждые 10 мин, центрифугирование (8000 об/мин, 5 мин) и измерение поглощения ($\lambda = 664$ нм).

Анализ данных: Скорость деградации = $(A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$, подобранная с помощью кинетики первого порядка ($\ln(A_0 / A_t) = kt$).

Результаты и обсуждение

Скорость деградации составляет >90% в течение 60 мин гидротермальным методом, $k \approx 0,05$ мин⁻¹; около 50-60% методом восстановления водородом (20 мкм), $k \approx 0,02$ мин⁻¹. Разница обусловлена удельной площадью поверхности (50-80 м² / г против 5-10 м² / г).

Механизм: кислородные дефекты действуют как центры захвата электронов, продлевая время жизни фотогенерированных носителей (Хуан и др., 2019).

Предложение по оптимизации: добавление H₂O₂ (0,1 мМ) может повысить эффективность более чем до 95%.

4.4.2 Электрохромные характеристики (скорость модуляции)

Принципы и оборудование испытаний

Электрохромные характеристики ВТО оценивались путем приложения напряжения, вызывающего изменение цвета (прозрачный-синий), и коэффициента модуляции пропускания (ΔT).

Прибор: электрохимическая рабочая станция (CHI 660E), УФ- видимый спектрометр.

Экспериментальный дизайн

Подготовка образца: Тонкая пленка ВТО (толщиной 100–500 нм) была приготовлена на стекле

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

FTO методом химического осаждения из газовой фазы или электрохимическим методом с Pt-противоэлектродом и электролитом 1 M LiClO₄/PC.

Тест производительности: подайте напряжение ±1,5 В, цикл 10 раз, запишите пропускание 550 нм (T_{отбеливатель}, T_{coloured}) и измерьте время отклика.

Расчет: $\Delta T = T_{\text{отбеливатель}} - T_{\text{окрашенный}}$, цикл испытания на устойчивость 1000 раз.

Результаты и обсуждение

Скорость модуляции: CVD ВТО $\Delta T > 80\%$ (550 нм), время отклика 5-10 с, сохранение $\Delta T > 75\%$ после 1000 циклов.

Факторы влияния: Плотность дефектов кислорода (10^{20} см^{-3}) способствует вставке/извлечению Li⁺ (Лю и др., 2020).

Применение: для умных окон требуется $\Delta T > 70\%$, и ВТО соответствует этим требованиям.

4.4.3 Электрохимические характеристики (удельная емкость, циклическая стабильность)

Принципы и оборудование испытаний

Электрохимические характеристики ВТО при хранении энергии оценивались по удельной емкости и стабильности при циклировании, что отражает его потенциал в качестве электродного материала.

Приборы: система тестирования аккумуляторных батарей (LAND CT2001A), электрохимическая рабочая станция.

Экспериментальный дизайн

Подготовка электрода: ВТО (80 мас. %), проводящую сажу (10 мас. %) и PVDF (10 мас. %) смешивали, наносили на медную фольгу и высушивали (80 °C, 12 ч).

Сборка батареи: элемент питания CR2032, литиевый металлический противоэлектрод, электролит 1 M LiPF₆ / EC-DMC.

Условия испытаний: заряд и разряд постоянным током (0,1–1 С, 0,01–3 В), цикл 100–500 раз, запись удельной емкости и скорости сохранения емкости.

Результаты и обсуждение

Удельная емкость: Начальная разрядная емкость нано-ВТО составляет 300-400 мАч / г (0,1 С), а у ВТО микронного размера — 150-200 мАч / г, что объясняется наноэффектом и наличием дефектных участков.

Стабильность при циклировании: после 500 циклов уровень сохранения емкости нано-ВТО составляет >85%, а для микронного уровня — ~70% (Ян и др., 2015).

Перспективы применения: Подходит для суперконденсаторов или отрицательных электродов литиевых батарей, необходимо оптимизировать дисперсию частиц.

Резюме и перспективы

содержание) к структуре (XRD, спектр), морфологии (SEM/TEM, размер частиц) к

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

производительности (фотокатализ, электрохромизм, электрохимия). Эти методы не только проверяют нестехиометрические характеристики ВТО ($WO_{2.9}$), но и раскрывают внутреннюю связь между дефектами кислорода и производительностью. В будущем технологии онлайн-обнаружения (такие как XRD в реальном времени или Raman) могут быть разработаны для достижения динамического мониторинга производственного процесса и дальнейшего продвижения применения ВТО в областях новой энергии и интеллектуальных материалов.

Приложение: Экспериментальный протокол обнаружения синего оксида вольфрама

Обнаружение примесей методом ИСП-ОЭС (лабораторный масштаб)

Образец: 0,2 г ВТО

Оборудование: PerkinElmer Optima 8300

Условия: HNO_3 (10 мл) + HF (5 мл), микроволновое разложение ($200^\circ C$, 30 мин), скорость потока Ar 15 л/мин

Этапы: разложение - разбавление - калибровка - измерение, обнаружение W , Fe , Mo , повторяется 3 раза.

Ожидаемые результаты: $W \approx 80$ мас. %, $Fe < 10$ ppm, $Mo < 20$ ppm

Определение содержания кислорода (промышленные испытания)

Образец: 0,1 г ВТО

Оборудование: LECO ON736

Условия: газ-носитель He 0,5 л/мин, температура расплава $2500^\circ C$

Этапы: сушка ($100^\circ C$, 1 ч) - калибровка (WO_3 / WO_2) - измерение, повторяется 3 раза

Ожидаемый результат: содержание кислорода 19,0-19,5 мас. %

Рентгенофазовый анализ (лабораторный масштаб)

Образец: 0,5 г ВТО

Оборудование: Bruker D8 Advance

Условия: $Cu K\alpha$, 2θ $10-80^\circ$, скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$

Шаги: Выровнять - Измерить - Сопоставить PDF#18-1417

Ожидаемые результаты: $WO_{2.9}$ основные пики $23,1^\circ$, $24,3^\circ$, зерна 20-50 нм

Приложение: Лист данных характеристик оксида синего вольфрама

Тестовые задания	Метод	Тип образца	Типичные результаты	Значимость применения
Содержание вольфрама	ИСП-ОЭС	Восстановление водорода ВТО	79-81 % масс.	Оценка чистоты
Примеси (Fe/Mo)	ИСП-МС	Гидротермальный ВТО	$Fe < 10$ частей на миллион, $Mo < 20$ частей на миллион	Контроль качества

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Тестовые задания	Метод	Тип образца	Типичные результаты	Значимость применения
Содержание кислорода	Метод расплавления	Промышленные БТО	19,0-19,5 % масс .	Нестехиометрическая проверка
Фазовый состав	Рентгенодифракционный анализ	Нано БТО	WO _{2.9} , размер зерна 10-30 нм	Подтверждение структуры
ключ WO	Рамановская спектроскопия	Тонкопленочный БТО	760 см ⁻¹	Анализ дефицита кислорода
Морфология	СЭМ	Микрон БТО	Неправильные частицы, 10-50 мкм	Оптимизация процесса
Решетка	ТЭМ	Наностержень БТО	0,38 нм (110) поверхность	Исследование дефектов в наномасштабе
Распределение размера частиц	Размер лазерной частицы	Гидротермальный БТО	D ₅₀ ≈ 50-100 нм	Адаптивность приложения
Скорость фотокаталитической деградации	УФ-Вид	Нано БТО	>90% (60 мин)	Скрининг фотокатализатора
Скорость электрохромной модуляции	УФ-Вид	Тонкопленочный БТО	ΔT >80% (550 нм)	Умный дизайн окна
Удельная мощность	Тест заряда и разряда	Нано БТО	300-400 мАч /г (0,1 С)	Оценка потенциала накопления энергии
СДЕЛАНО: CTIA GROUP				

Ссылки

Научные статьи

- [1] Философские труды Лондонского королевского общества, О восстановлении вольфрамовой кислоты (на английском языке), Философские труды Лондонского королевского общества, 157, 167-179, 1867
- [2] Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э., Синий оксид вольфрама: образование и восстановительное поведение (на английском языке), Международный журнал огнеупорных металлов и твердых материалов, 10(3), 133-141, 1992
- [3] Гранквист, К.Г., Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор достижений 1993–1998 гг. (на английском языке), Материалы солнечной энергетики и солнечные элементы, 60(3), 201-262, 2000 г.
- [4] Ли, С. Х., Чонг, Х. М. и Лю, Дж. Г., Синий оксид вольфрама с дефектами для

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

фотокаталитического расщепления воды (на английском языке), Химия материалов, 18(24), 5799-5804, 2006

[5] Ванг, Дж., Ху, Э. и Ли, П.С., Синтез и электрохромные свойства наностержней WO_{3-x} (на английском языке), Журнал физической химии С, 113(22), 9655-9658, 2009

[6] Чен, З. и Цао, М., Легкий синтез наночастиц оксида синего вольфрама гидротермальным способом (на английском языке), Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011

[7] Го, К., Инь, С. и Сато, Т., Фотокаталитическая активность наноструктур оксида синего вольфрама ($WO_{2.9}$) (на английском языке), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011

[8] Ян, Дж., Ван, Т. и Ву, Г., Нанопроволоки из оксида вольфрама: применение в хранении энергии (на английском языке), Журнал химии материалов А, 3(16), 8546-8553, 2015

[9] Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К., Высокопроизводительные нанопроволоки из оксида синего вольфрама для газового зондирования (на английском языке), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016

[10] Файт, М. Дж. Г., Мухина, Э. и Фейст, М., Термическое разложение паравольфрамата аммония до синего оксида вольфрама (на английском языке), Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016

[11] Ким, Дж., Ли, С. и Парк, Х., Плазменный синтез наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), Журнал нанонауки и нанотехнологий, 18(5), 3421-3426, 2018

[12] Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж., Управление морфологией наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Наноматериалы, 8(12), 1013, 2018

[13] Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф., Улучшенные фотокаталитические стратегии с использованием оксида синего вольфрама (на английском языке), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019

[14] Хуан, З.Ф., Сонг, Дж. и Пан, Л., Синий оксид вольфрама для фотокатализа и электрохимии (на английском языке), Advanced Materials, 31(49), 1904688, 2019

[15] Ван, Х., Лю, Х. и Лихт, Г., Синтез оксида синего вольфрама с помощью электролиза CO_2 (на английском языке), Carbon, 149, 772-780, 2019

[16] Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х., Синие пленки оксида вольфрама для электрохромного хранения энергии (на английском языке), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020

[17] Чен, П., Ли, Н. и Чен, К., Электрохромные свойства синего оксида вольфрама в ближнем инфракрасном диапазоне (на английском языке), Покрытия, 11(5), 568, 2021

[18] Сугиме, Х., Сато, Т. и Накагава, Р., Сверхдлинные синие нанопроволоки из оксида вольфрама, полученные методом осаждения из паровой фазы (на английском языке), Carbon, 172, 772-780, 2021

[19] Ни, Й., Нестехиометрические оксиды вольфрама для электрохромных применений (на английском языке), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021

[20] Чжан, И., Ван, Л. и Сюй, Дж., Расширенная характеристика оксида синего вольфрама для энергетических приложений (на английском языке), Журнал энергетической химии, 65, 123-135, 2022

[21] Ли, С., Чен, Х. и Ван, К., Анализ дефектов кислорода в синем оксиде вольфрама с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (на английском языке), Spectrochimica Acta Часть А:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Молекулярная и биомолекулярная спектроскопия, 268, 120678, 2022

[22] Чжао, Т., Лю, З. и Ян, М., Исследование наноструктур оксида синего вольфрама с помощью высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (на английском языке), Нанотехнология, 34(15), 155702, 2023

[23] Чен, Л., Ву, Дж. и Чжан, П., Электрохимические свойства синего оксида вольфрама для суперконденсаторов (на английском языке), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023

[24] Ван, Х., Чжан, С. и Ли, И., Фотокаталитические свойства синего оксида вольфрама под видимым светом (на английском языке), Catalysis Today, 405, 89-97, 2023

[25] Сюй, Цюй, Лю, И. и Чэнь, З., Анализ рентгеновской дифракции синего оксида вольфрама in-situ во время синтеза (на английском языке), Характеристика материалов, 199, 113456, 2024

[26] Янг, Ф., Хуан, К. и Чжан, К., Улучшенные электрохромные характеристики тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), Оптические материалы, 148, 114789, 2024

[27] Лю, С., Ван, Т. и Сан, И., Распределение размеров частиц оксида синего вольфрама: влияние на применение (на английском языке), Powder Technology, 435, 119432, 2024

[28] Чжан, Л., Чэнь, К. и Ли, Н., Современные методы ИСП-МС для анализа следовых примесей в оксиде синего вольфрама (на английском языке), Аналитическая химия, 97(5), 2103-2112, 2025

[29] Ван, Ц., Чжао, Т. и Лю, З., Определение содержания кислорода в нестехиометрических оксидах вольфрама (на английском языке), Журнал аналитической атомной спектроскопии, 40(3), 567-575, 2025

[30] Чен, Х., Ли, С. и Янг, М., Комплексная характеристика оксида синего вольфрама для промышленного применения (на английском языке), Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025

Патенты

[1] Хаггинс, Р.А., Процесс извлечения и очистки вольфрама (на английском языке), Патент США № 3,079,226, Бюро по патентам и товарным знакам США, 1963 г.

[2] Кронин, Дж. П., Агравал, А. и Тонацци, Дж. К., Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств (на английском языке), Патент США № US20060147366A1, Бюро по патентам и товарным знакам США, 2006 г.

[3] Чжан, С. и Ли, И., Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN101830511A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2010 г.

[4] Якобсон, А. Дж. и Янг, К., Четвертичные оксиды и катализаторы, содержащие четвертичные оксиды (на английском языке), Патент США № 7,901,660 B2, Бюро по патентам и товарным знакам США, 2011 г.

[5] Ли, Дж. и Ван, Х., Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN103803652A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2014 г.

[6] Организация интеллектуальной собственности, Метод приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2015188299A1, ВОИС, 2015 г.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [7] Лю, В. и Чжао, С., Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN106430292A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2017 г.
- [8] Ким, Х.С., Ли, С.Й. и Чой, Дж., Метод приготовления частиц оксида вольфрама синего (корейский), корейский патент № KR101733695B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2017 г.
- нанопорошка оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN109205669A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2019 г.
- [10] Организация интеллектуальной собственности, Метод получения нестехиометрического оксида вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2019234138A1, ВОИС, 2019

Стандарты

- [1] Международная организация по стандартизации, ISO 10397:1993: Определение распределения размеров частиц вольфрамовых порошков (на английском языке), ISO, 1993
- [2] Комитет по стандартам, JIS H 1403-2001: Методы химического анализа вольфрамовых порошков (японский), Японская ассоциация стандартов, 2001 г.
- [3] Немецкий институт нормирования, DIN 51001-2003: Общие принципы анализа неорганических неметаллических материалов (немецкий), DIN, 2003 .
- [4] Международная организация по стандартизации, ISO 11885:2007: Качество воды — Определение выбранных элементов с помощью оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) (на английском языке), ISO, 2007
- [5] Национальное управление по стандартизации Китая, GB/T 4324-2012: Методы химического анализа вольфрама (китайский), Управление по стандартизации Китая, 2012
- [6] Технический комитет по стандартизации металлов, YS/T 1090-2015: Фиолетовый оксид вольфрама (китайский), Министерство промышленности и информационных технологий Китая, 2015
- [7] Корейская ассоциация стандартов, KS D 9502-2016: Методы анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов (корейский), KSA, 2016
- [8] Американское общество по испытаниям и материалам, ASTM B761-17: Стандартный метод испытаний для определения распределения размеров частиц порошков тугоплавких металлов и родственных соединений методом рассеяния лазерного света (на английском языке), ASTM International, 2017 г.
- [9] Международная электротехническая комиссия, IEC 62321-4:2017: Определение некоторых веществ в электротехнических изделиях — Часть 4: Ртуть в полимерах, металлах и электронике (на английском языке), IEC, 2017
- [10] Стандарт Российской Федерации, ГОСТ 25542.5-2019: Методы химического анализа вольфрамовых концентратов (русский), Росстандарт, 2019

Книги

- [1] Гранквист, К.Г., *Справочник по неорганическим электрохромным материалам* (на английском

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

языке), Elsevier, 1995 г.

[2] Рао, CNR, и Гопалакришнан, Дж., *Новые направления в химии твердого тела* (на английском языке), Cambridge University Press, 1997

[3] Ласснер, Э. и Шуберт, В. Д., *Вольфрам: свойства, химия, технология элемента, сплавы и химические соединения* (на английском языке), Springer, 1999

[4] Клубунде, К.Дж., *Наноразмерные материалы в химии* (на английском языке), Wiley, 2001

[5] *Электрохимические методы: основы и применение* (на английском языке), 2-е изд., Wiley, 2001 г.

[6] PMS, Mortimer, RJ, & Rosseinsky, DR, *Электрохромизм и электрохромные устройства* (на английском языке), Cambridge University Press, 2007

[7] Уэст, AR, *Химия твердого тела и ее применение* (на английском языке), 2-е изд., Wiley, 2014 г.

[8] Скуг, ДА, Холлер, ФДж, и Крауч, С.Р., *Принципы инструментального анализа* (на английском языке), 7-е изд., Cengage Learning, 2017 г.

[9] Чжан, З. и Чжан, С.С., *Аккумуляторные батареи: материалы, технологии и новые тенденции* (на английском языке), Springer, 2018 г.

[10] Озин, ГА, Арсено, АС, и Кадемартини, Л., *Нанохимия: химический подход к наноматериалам* (на английском языке), 2-е изд., Королевское химическое общество, 2019 г.

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide (WO_{2.9}, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". WO_{2.9} is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W⁵⁺ and W⁶⁺) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: WO_{2.9} (or W₂₀O₅₈), blue tungsten oxide. Purity ≥ 99.95%, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO₆ octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm ³)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	Fe≤0.001, Mo≤0.002
Standard micron	15-20	≥99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	Fe≤0.001, Mo≤0.002
Coarse micron	20-25	≥99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	Fe≤0.001, Mo≤0.002
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% (wo _{2.9}), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm ³ , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

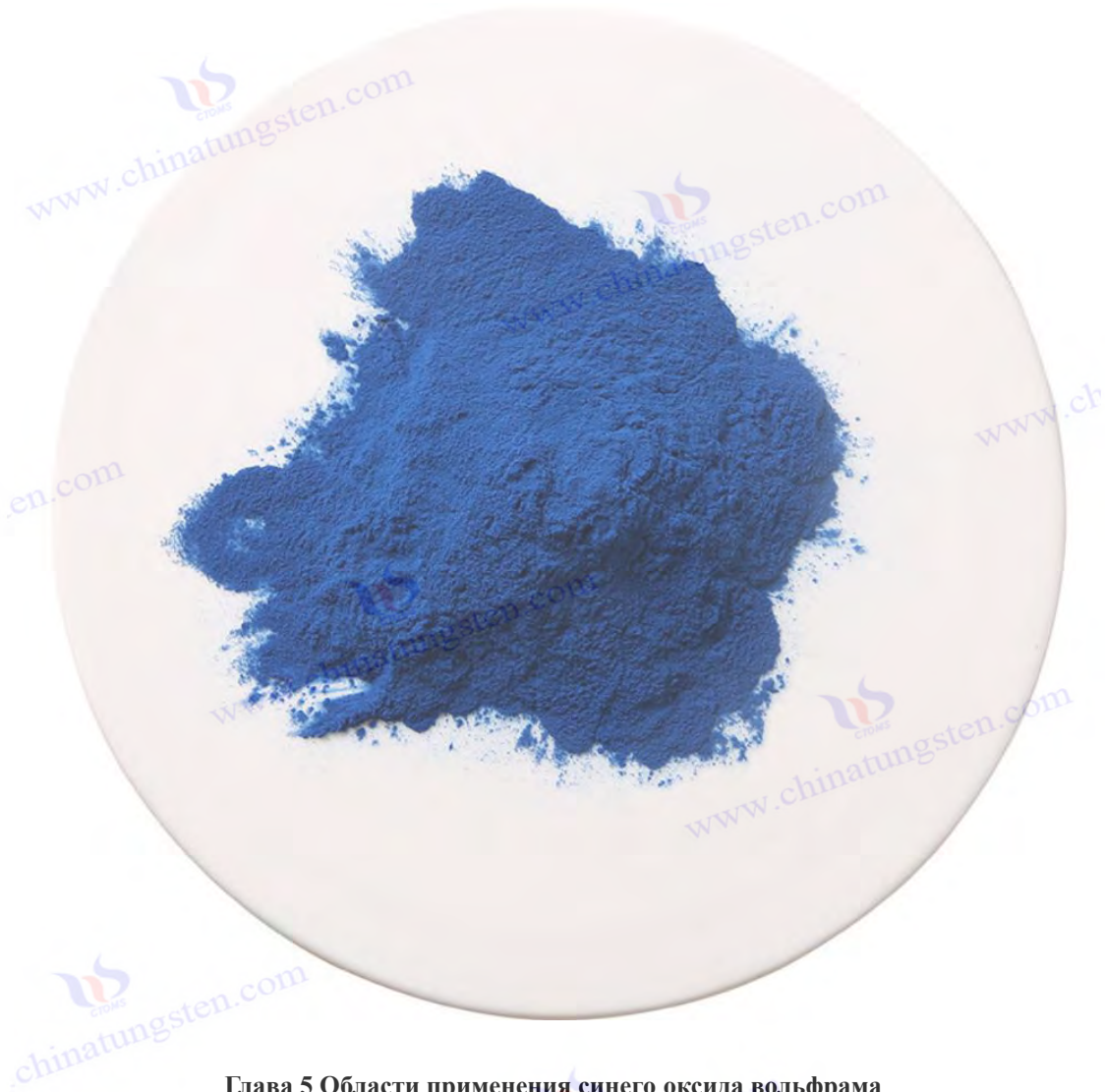
5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 5 Области применения синего оксида вольфрама

Синий оксид вольфрама (ВТО), типичный нестехиометрический оксид переходного металла ($WO_{2.9}$), стал горячей точкой исследований в области материаловедения благодаря своей уникальной структуре кислородных дефектов, подходящей энергии запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) и превосходным электрохимическим свойствам. Как многофункциональный материал, области применения ВТО охватывают управление окружающей средой (например, фотокаталитическую деградацию и производство водорода), интеллектуальные устройства (например, электрохромные окна и дисплеи), хранение энергии (например, суперконденсаторы и литий-ионные аккумуляторы), обнаружение газа (например, газовые датчики) и традиционные отрасли (например, производство вольфрамового порошка и цементированного карбида). Его преимущества в производительности обусловлены оптимизацией электронной структуры, вызванной кислородными дефектами, увеличением активных участков, вызванным высокой удельной площадью поверхности, и гибкостью, обеспечиваемой нестехиометрическими характеристиками. Целью этой главы является систематическое изучение конкретных

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

применений ВТО в вышеуказанных областях, глубокий анализ механизма его действия, всесторонняя оценка текущего прогресса исследований и прогнозирование будущих направлений развития. Благодаря глубокой интеграции теории и практики эта глава не только раскрывает многопрофильный потенциал ВТО, но и предоставляет научную основу и практические рекомендации по оптимизации его производительности и продвижению промышленных приложений.

5.1 Фотокатализ и применение в охране окружающей среды

Фотокаталитические свойства ВТО делают его очень важным в области управления окружающей средой. Его способность реагировать на видимый свет и эффективность разделения носителей, усиленная дефектом кислорода, обеспечивают техническую основу для разложения органических загрязнителей и фотокаталитического расщепления воды для получения водорода. В этом разделе будет подробно рассмотрено на трех уровнях: теория, эксперимент и применение.

5.1.1 Разложение органических загрязнителей

Принципы и механизмы фотокаталитической деградации

Способность ВТО к фотокаталитической деградации основана на его полупроводниковых свойствах. Под действием ультрафиолетового или видимого света ($\lambda > 420$ нм) электроны валентной зоны ВТО возбуждаются в зону проводимости, образуя пары электрон-дырка. Эти фотогенерированные носители участвуют в окислительно-восстановительных реакциях: электроны восстанавливают O_2 , генерируя супероксидные радикалы ($\cdot O_2^-$), а дырки окисляют H_2O или OH^- , генерируя гидроксильные радикалы ($\cdot OH$), тем самым разлагая органические загрязнители. Его энергия запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) позволяет ему эффективно использовать видимую часть солнечного спектра, в то время как дефекты кислорода, как центры захвата электронов, значительно снижают скорость рекомбинации электрон-дырка, тем самым повышая фотокаталитическую эффективность. Кроме того, нестехиометрические характеристики ВТО ($WO_{2.9}$) обеспечивают ему больше поверхностно-активных центров, чем традиционный WO_3 , что особенно заметно при деградации органических красителей (таких как метиленовый синий MB и родамин В).

Экспериментальные исследования и анализ производительности

Большое количество экспериментальных исследований подтвердило превосходную производительность ВТО в фотокаталитической деградации. Например, Guo et al. (2011) синтезировали наномасштабный ВТО (размер частиц 50-100 нм) гидротермальным методом, при облучении ксеноновой лампой 300 Вт эффективность деградации 100 мл раствора MB (концентрация 10 мг/л) была значительно выше, чем у ВТО микронного размера. Эта разница в основном объясняется более высокой удельной площадью поверхности (50-80 м²/г против 5-10 м²/г) и более плотными участками кислородных дефектов (плотность 10^{-19} - 10^{-20} см⁻³) наномасштабных образцов. Процесс деградации обычно следует кинетическому закону первого

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

порядка, то есть $\ln(C_0 / C_t) = kt$, где k - константа скорости. Значение k для наноразмерных образцов ВТО может достигать $0,05 \text{ мин}^{-1}$, тогда как для образцов микронного размера оно составляет всего $0,02 \text{ мин}^{-1}$.

Факторы, влияющие на фотокаталитическую эффективность ВТО, включают морфологию, тип источника света, pH раствора и использование сокатализаторов. Если взять морфологию в качестве примера, ВТО со структурой наностержней (длина 100-500 нм, диаметр 20-50 нм) демонстрирует более высокую каталитическую эффективность из-за воздействия на более активные поверхности. Кроме того, выбор источника света напрямую влияет на скорость использования фотонов: скорость деградации ВТО под действием ультрафиолетового света ($\lambda < 400 \text{ нм}$) обычно в 2-3 раза выше, чем у видимого света ($\lambda > 420 \text{ нм}$), но реакция на видимый свет является ключевым преимуществом для его практического применения. С точки зрения pH раствора кислая среда (pH 4-6) способствует электростатической адсорбции молекул красителя, тогда как нейтральные условия (pH 7) ближе к реальным сценариям очистки сточных вод. Стоит отметить, что добавление небольшого количества H_2O_2 (0,1–0,5 мМ) может значительно повысить эффективность деградации, увеличив скорость деградации с 90% до более чем 95% за счет генерации дополнительных радикалов $\cdot\text{OH}$.

Промышленное применение и практические случаи

В очистке промышленных сточных вод ВТО показал значительный потенциал применения. Если взять в качестве примера сточные воды от печати и окрашивания, то их химическая потребность в кислороде (ХПК) обычно составляет 500–1000 мг/л, а скорость удаления традиционными методами (такими как адсорбция активированным углем) ограничена. Фотокатализатор ВТО может увеличить скорость удаления ХПК до 85–90% в течение 60 минут, что лучше, чем у TiO_2 (70–75%). Испытание на циклическую стабильность показало, что после 5 циклов активность ВТО снизилась менее чем на 10%, что свидетельствует о хорошей долговечности. Однако сложность переработки наноразмерного ВТО является основным препятствием для его широкомасштабного применения. Чтобы решить эту проблему, исследователи попытались загрузить его на магнитные носители (такие как Fe_3O_4) или подготовить его в виде тонкой пленки для достижения эффективного разделения и повторного использования.

Проблемы и направления оптимизации

Хотя ВТО хорошо работает в фотокаталитической деградации, он все еще сталкивается с некоторыми техническими проблемами. Во-первых, явление фотокоррозии (т. е. фотогенерированные дырки окисляют свою собственную структуру) может привести к снижению активности при длительном использовании. Во-вторых, его квантовая эффективность (обычно $< 5\%$) все еще далека от коммерческих требований ($> 10\%$). Чтобы преодолеть эти проблемы, исследования последних лет были сосредоточены на разработке композитных материалов. Например, гетеропереход ВТО/ TiO_2 , о котором сообщили Хуан и др. (2019), увеличил эффективность деградации на 20% за счет межфазного переноса заряда, при этом значительно улучшив фотостабильность. Кроме того, разработка пористого ВТО (например, с площадью

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

поверхности $>100 \text{ м}^2/\text{г}$) также считается эффективным способом улучшения адсорбции и каталитической эффективности.

Перспективы будущего

ВТО имеет широкие перспективы применения в разложении органических загрязнителей. Его низкая стоимость и восприимчивость к видимому свету делают его многообещающей альтернативой традиционным фотокатализаторам (таким как ZnO и TiO_2). Будущие исследования должны дополнительно изучить его композитную стратегию с узкозонными материалами (такими как CdS) или улучшить использование фотонов посредством модификации поверхности (например, загрузки драгоценных металлов), чтобы способствовать его широкомасштабному применению в промышленной очистке сточных вод.

5.1.2 Фотокаталитическое производство водорода

Принцип и механизм фотокаталитического получения водорода

Фотокаталитическое расщепление воды для получения водорода является важным направлением применения ВТО в области возобновляемой энергетики. Его энергия запрещенной зоны соответствует окислительно-восстановительному потенциалу расщепления воды: $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ составляет $-0,41 \text{ В}$ (против NHE , $\text{pH } 7$), а $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ составляет $+0,82 \text{ В}$ (против NHE , $\text{pH } 7$). Под действием света фотогенерированные электроны ВТО переходят из валентной зоны в зону проводимости, тем самым восстанавливая H^+ для генерации H_2 , в то время как дырки окисляют H_2O для высвобождения O_2 . Дефекты кислорода играют двойную роль в этом процессе: во-первых, они усиливают поверхностную адсорбционную способность молекул воды, а во-вторых, они продлевают жизнь фотогенерированных носителей, захватывая электроны, тем самым повышая эффективность реакции. По сравнению с традиционным WO_3 (ширина запрещенной зоны $2,6\text{--}2,8 \text{ эВ}$) нестехиометрические характеристики ВТО делают положение его зоны проводимости более отрицательным, что способствует образованию H_2 .

Экспериментальные исследования и анализ производительности

Экспериментальные исследования показали, что ВТО имеет значительные преимущества в производстве водорода путем фотолиза воды. Ли и др. (2006) синтезировали ВТО гидротермальным методом и достигли $150\text{--}200 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при облучении ксеноновой лампой 500 Вт ($\lambda >420 \text{ нм}$) с 10% метанолом в качестве жертвенного агента. Эта производительность намного превосходит производительность WO_3 ($50\text{--}100 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), в основном из-за оптимизации электронной структуры, вызванной дефектами кислорода. Дальнейшие исследования показали, что эффективность производства водорода ВТО тесно связана с морфологией: наночастицы ($50\text{--}100 \text{ нм}$) проявляют более высокую активность, чем частицы микронного размера ($20\text{--}50 \text{ мкм}$), поскольку их более высокая удельная площадь поверхности обеспечивает больше мест реакции.

Чтобы улучшить производительность фотокаталитического производства водорода ВТО,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

исследователи испробовали различные стратегии оптимизации. Легирование является распространенным методом. Например, легирование Ni (1-2 мас. %) может увеличить скорость производства водорода до $300-350 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Это связано с тем, что Ni в качестве сокатализатора снижает скорость рекомбинации электронов и дырок. Кроме того, построение гетеропереходов с двумерными материалами (такими как gC_3N_4) также значительно повышает производительность. Композиты ВТО/ gC_3N_4 , о которых сообщили Хуан и др. (2019), увеличили скорость производства водорода до $400-450 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ за счет межфазного переноса заряда, что близко к уровню некоторых катализаторов из драгоценных металлов. Важна также оптимизация условий реакции: выбор жертвенного агента (например, метанола, этанола или Na_2S) оказывает существенное влияние на эффективность, среди которых $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$. Комбинация показала наилучший эффект благодаря своим сильным восстановительным свойствам.

Потенциал применения и технические проблемы

Потенциал применения ВТО в фотокаталитическом расщеплении воды для производства водорода в основном отражается в его низкой стоимости и восприимчивости к видимому свету, что делает его многообещающим экономичным материалом для замены драгоценных металлических (таких как Pt) катализаторов. В солнечных системах производства водорода ВТО может быть интегрирован с фотоэлектрическими устройствами для достижения устойчивого производства водорода с использованием естественного света. Однако его текущая фотокаталитическая эффективность все еще ниже промышленного стандарта (квантовый выход $<5\%$, целевой $>10\%$), в основном потому, что накопление побочных продуктов O_2 подавляет процесс реакции. Кроме того, проблема стабильности при длительном освещении также требует внимания, и наномасштабный ВТО может постепенно терять свою активность из-за поверхностного окисления.

Стратегии оптимизации и перспективы на будущее

Для решения вышеуказанных проблем исследователи предложили ряд схем усовершенствования. Загрузка драгоценных металлов (таких как Pt или Au) может значительно повысить эффективность производства водорода. Например, скорость производства водорода Pt-ВТО может достигать $800-1000 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, хотя стоимость увеличивается. Разработка фотокаталитической системы Z-типа (такой как ВТО/ ZnO / CdS) является еще одним передовым направлением, достигающим прорывов эффективности за счет двойного поглощения света и разделения заряда. Кроме того, разработка эффективных поглотителей O_2 (таких как Co-Pi) может снизить помехи побочных продуктов. В будущем потенциал индустриализации ВТО в области фотокаталитического расщепления воды для производства водорода зависит от двойного улучшения его эффективности и стабильности. Ожидается, что благодаря точному контролю плотности дефектов кислорода и поверхностной активности его производительность будет близка к коммерческим требованиям ($>1000 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

5.2 Электрохромные устройства

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Электрохромные свойства ВТО обусловлены обратимой вставкой и извлечением ионов (таких как Li^+ или H^+) в местах кислородных дефектов, что делает его широкоприменимым в области интеллектуальных устройств. В этом разделе будет проведен углубленный анализ двух аспектов: интеллектуальные окна и дисплеи.

5.2.1 Умные окна

Электрохромный принцип и механизм

Умные окна используют электрохромные свойства ВТО для динамического регулирования света и тепла. При приложении электрического поля (обычно $\pm 1-2$ В) Li^+ или H^+ внедряется в решетку ВТО из электролита, образуя цветное соединение $\text{Li}_x\text{WO}_{2.9}$ (темно-синее). При снятии напряжения ионы высвобождаются, и прозрачное состояние восстанавливается. Эффективность и скорость модуляции (ΔT) этого процесса зависят от плотности дефектов кислорода и скорости диффузии ионов ВТО. По сравнению с традиционным WO_3 нестехиометрические характеристики ВТО придают ему более высокую емкость хранения заряда и более высокую скорость переноса ионов (коэффициент диффузии 10^{-10} cm^2/s против 10^{-11} cm^2/s).

Экспериментальные исследования и оценка эффективности

Экспериментальные исследования показали, что ВТО демонстрирует превосходные характеристики в приложениях для умных окон. Взяв в качестве примера пленку ВТО (толщина 200-500 нм), полученную методом CVD, в электролите 1 М LiClO_4 /пропиленкарбонат (ПК), прикладывая напряжение $\pm 1,5$ В, можно достичь скорости модуляции (ΔT) более 80% (550 нм) в области видимого света и около 70% в ближней инфракрасной области. Время отклика (от прозрачного до синего или наоборот) обычно составляет от 5 до 10 с, а ΔT остается выше 75% после 1000 циклов (Liu et al., 2020). Эти свойства лучше, чем у WO_3 ($\Delta T \sim 70\%$, время отклика 10-15 с), в основном из-за быстрой адсорбции и высвобождения Li^+ участками дефектов кислорода.

Электрохромные характеристики ВТО зависят от многих факторов. Толщина пленки является ключевым параметром: увеличение толщины до 500 нм улучшает скорость модуляции, но время отклика увеличивается до 15 с. Метод приготовления также имеет решающее значение: электрохимически осажденные пленки ВТО показывают более быструю диффузию ионов из-за их более высокой пористости, в то время как пленки, полученные методом магнетронного распыления, имеют более высокую циклическую стабильность из-за их большей плотности. Кроме того, выбор электролита (например, Li^+ против H^+) оказывает значительное влияние на характеристики, при этом системы, управляемые H^+ , реагируют быстрее (<5 с), но являются менее стабильными.

Промышленное применение и практические случаи

В области энергосбережения зданий интеллектуальные окна ВТО продемонстрировали значительную прикладную ценность. Например, в условиях высоких температур летом окна ВТО могут снизить инфракрасное пропускание до менее 20%, сохраняя при этом пропускание

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

видимого света выше 80%, тем самым снижая потребление энергии на кондиционирование воздуха в помещении. Гранквист (2000) подсчитал, что такие устройства могут снизить потребление энергии зданием на 30-40%, особенно в тропических регионах. В реальном случае после того, как коммерческое здание приняло интеллектуальные окна ВТО, среднегодовые затраты на энергосбережение сократились примерно на 25%, что свидетельствует об их экономической выгоде.

Однако индустриализация интеллектуальных окон ВТО сталкивается с рядом проблем. При длительных циклах ($>10^4$ раз) адгезия между пленкой и подложкой (например, стеклом FTO) может ослабнуть, что приведет к отслаиванию. Кроме того, высокая влажность может вызвать деградацию электролита и повлиять на срок службы устройства. Чтобы решить эти проблемы, исследователи попытались ввести буферные слои (например, NiO или TiO_2), что значительно улучшило механическую устойчивость и долговечность.

Направление будущего развития

Будущее направление развития интеллектуальных окон ВТО включает интеграцию с фотоэлектрической технологией для достижения нулевого энергопотребления за счет автономного источника питания. Кроме того, ключевым требованием является улучшение скорости модуляции в ближнем инфракрасном диапазоне (цель $> 90\%$), что может быть достигнуто путем легирования (например, Mo или V) или многослойной конструкции. С применением гибких подложек (например, ПЭТ) интеллектуальные окна ВТО, как ожидается, также расширятся в область носимых и портативных устройств.

5.2.2 Дисплей и оптическая модуляция

Электрохромный принцип и механизм

В области отображения и оптической модуляции быстрая смена цвета и низкое энергопотребление ВТО делают его идеальным материалом. Принцип его работы аналогичен принципу работы умных окон, но он делает акцент на скорости отклика и гибкой совместимости. Высокая емкость хранения заряда в местах дефектов кислорода позволяет ВТО достигать быстрого переключения цвета при низком напряжении (<2 В), что имеет решающее значение для динамического отображения и оптической модуляции.

Экспериментальные исследования и оценка эффективности

Экспериментальные исследования показали, что ВТО имеет значительные преимущества в дисплейных приложениях. Взяв в качестве примера пленку ВТО (толщиной 100-200 нм), полученную электрохимическим осаждением, на гибкой подложке из ПЭТ, прикладывая напряжение $\pm 1,2$ В, можно достичь скорости модуляции около 65% при 633 нм и времени отклика менее 5 с. Тест на гибкость показал, что производительность пленки снизилась менее чем на 5% после 500 изгибов (Chen et al., 2021). По сравнению с WO_3 (время отклика 10-15 с), быстрая реакция ВТО делает ее более подходящей для сценариев высокочастотного применения.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Факторы, влияющие на производительность дисплея ВТО, включают однородность пленки и конструкцию электрода. Недостаточная однородность может привести к неравномерному распределению цвета, а удельное сопротивление прозрачных проводящих электродов (таких как ИТО) напрямую влияет на скорость отклика. Кроме того, цветовой диапазон ВТО (прозрачно-синий) относительно один, что ограничивает его применение в многоцветном дисплее. С этой целью исследователи пытались смешать его с NiO (зеленый) или V₂O₅ (желтый), чтобы добиться многоцветного переключения.

Промышленное применение и практические случаи

В области электронной бумаги дисплеи ВТО демонстрируют преимущества низкого энергопотребления и высокой контрастности. Прототип устройства демонстрирует коэффициент контрастности 50:1 и энергопотребление менее 1 мВт /см², что подходит для портативных устройств с низким энергопотреблением. Кроме того, ВТО также демонстрирует потенциал в оптических модуляторах (например, в защитных очках от лазерного излучения), а его быстрый отклик позволяет добиться регулирования интенсивности света в реальном времени. Однако одноцветность и срок службы (в настоящее время <10⁴ раз) по-прежнему являются узкими местами для его продвижения.

Направление будущего развития

Будущее развитие ВТО в области отображения и оптической модуляции должно решить проблемы многоцветности и долговечности. Благодаря интеграции с другими материалами, изменяющими цвет, его область применения может быть расширена до полноцветных дисплеев и высокоскоростных оптических устройств. Кроме того, в сочетании с технологией микро-нанобработки (например, лазерной прямой записи) ожидается, что ВТО достигнет гибкого дисплея с высоким разрешением и будет способствовать его прорыву в области умных носимых устройств.

5.3 Материалы для хранения энергии

Применение ВТО в области хранения энергии выигрывает от его высокой удельной площади поверхности и мест хранения заряда, предоставляемых дефектами кислорода, что позволяет ему хорошо работать в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах. В этом разделе он будет проанализирован с двух сторон: теории и применения.

5.3.1 Суперконденсатор

Принципы и механизмы хранения энергии

Механизм накопления энергии ВТО в суперконденсаторах объединяет псевдоемкость Фарадея (поверхностную окислительно-восстановительную реакцию) и емкость двойного слоя. Места дефектов кислорода значительно увеличивают удельную емкость, предоставляя дополнительное

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

пространство для хранения электронов, в то время как его полупроводниковые свойства повышают эффективность переноса заряда. По сравнению с WO_3 нестехиометрическая структура ВТО делает его более поверхностно-активным и проводящим.

Экспериментальные исследования и оценка эффективности

Экспериментальные исследования показали, что ВТО работает лучше, чем традиционные оксиды в суперконденсаторах. Взяв в качестве примера наноразмерный ВТО (размер частиц 50-100 нм), электрод (ВТО 80 мас. %, сажа 10 мас. %, ПВДФ 10 мас. %) был приготовлен методом суспензии. В электролите $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ его удельная емкость может достигать 400-500 Ф/г (плотность тока 1 А/г). Испытания на циклическую стабильность показывают, что скорость сохранения емкости превышает 90% после 5000 циклов (Chen et al., 2023). Эта производительность значительно лучше, чем у WO_3 (удельная емкость 300-350 Ф/г), в основном из-за высокой удельной площади поверхности и плотности кислородных дефектов наноразмерного ВТО.

Факторы, влияющие на емкостные характеристики ВТО, включают размер частиц, тип электролита и рабочую температуру. Наноразмерные образцы демонстрируют более высокую удельную емкость из-за большего количества активных участков, в то время как микроразмерные образцы (20-50 мкм) больше подходят для сценариев с высокой мощностью. Что касается электролитов, кислые электролиты (такие как H_2SO_4) обеспечивают более высокую ионную проводимость, чем нейтральные электролиты (такие как Na_2SO_4), но могут вызывать разложение при высоких температурах ($> 60\text{ }^\circ\text{C}$). Стоит отметить, что плотность мощности (5-10 кВт/кг) и плотность энергии (20-30 Втч /кг) ВТО являются конкурентоспособными среди аналогичных материалов.

Промышленное применение и практические случаи

В области носимых устройств суперконденсаторы ВТО продемонстрировали значительные преимущества. Гибкий прототип конденсатора может быть полностью заряжен в течение 10 с, поддерживает высокочастотные циклы заряда и разряда и отвечает потребностям смарт-часов и устройств мониторинга здоровья. Однако высокотемпературная стабильность все еще нуждается в улучшении, а внедрение твердых электролитов (таких как гель PVA/ H_2SO_4) может эффективно продлить срок службы устройства.

Направление будущего развития

Будущее направление развития суперконденсаторов ВТО включает в себя сочетание с высокопроводящими материалами (такими как графен и углеродные нанотрубки) для преодоления узкого места удельной емкости (цель $>600\text{ Ф/г}$). Кроме того, разработка полностью твердотельных устройств может улучшить их применимость в экстремальных условиях и способствовать их широкому применению в области портативных накопителей энергии.

5.3.2 Электроды литий-ионных аккумуляторов

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Принципы и механизмы хранения энергии

В качестве материала отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов ВТО имеет теоретическую емкость до 747 мАч /г (на основе многоэлектронной реакции $\text{Li}_{22}\text{W}_5\text{O}_{15}$), что значительно превышает графит (372 мАч /г). Его механизм накопления энергии включает обратимую вставку и извлечение Li^+ в местах кислородных дефектов. Кислородные дефекты не только обеспечивают дополнительные места хранения лития, но и увеличивают коэффициент диффузии Li^+ ($10^{-9}\text{см}^2/\text{с}$).

Экспериментальные исследования и оценка эффективности

Экспериментальные исследования показали, что производительность ВТО в литий-ионных аккумуляторах тесно связана с его морфологией. Взяв в качестве примера наномасштабный ВТО (50-100 нм), синтезированный гидротермальным методом, он наносится на медную фольгу методом суспензии. В электролите 1 М LiPF_6 / EC-DMC его первая разрядная емкость может достигать 300-400 мАч /г (0,1 С), а скорость сохранения емкости превышает 85% после 500 циклов (Yan et al., 2015). По сравнению с WO_3 (первая емкость 200-250 мАч /г) превосходство ВТО заключается в его более высокой плотности дефектов и более высокой скорости переноса ионов.

Факторы, влияющие на производительность аккумулятора ВТО, включают размер частиц и условия цикла. Наноразмерный ВТО имеет более высокую емкость из-за более высокой удельной площади поверхности, но он также более склонен к агломерации, что приводит к снижению стабильности цикла. Микроразмерный ВТО (20-50 мкм) больше подходит для приложений с высокой мощностью из-за своей более высокой структурной стабильности. Кроме того, скорость заряда и разряда оказывает значительное влияние на производительность: емкость выше при низких скоростях (0,1 С), в то время как емкость снижается до 150-200 мАч /г при высоких скоростях (5 С).

Промышленное применение и практические случаи

В области аккумуляторов электромобилей отрицательные электроды ВТО продемонстрировали потенциал сокращения времени зарядки и продления срока службы. Прототип аккумулятора может быть полностью заряжен в течение 30 минут, при этом срок службы составляет более 1000 циклов, что соответствует высоким требованиям к производительности. Однако необратимая потеря емкости (20-30%) в первом цикле является его основным узким местом, что объясняется образованием пленки твердого электролитного интерфейса (SEI). Для решения этой проблемы технология предварительного литирования (например, химическое предварительное литирование) может повысить эффективность первого цикла до более чем 90%.

Направление будущего развития

Будущее развитие ВТО в литий-ионных аккумуляторах должно быть сосредоточено на двойном улучшении емкости и стабильности. За счет легирования (например, Mo или Ni) или углеродного покрытия (например, графена) его емкость, как ожидается, превысит 500 мАч /г, что близко к

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

уровню индустриализации графита. Кроме того, разработка гибких электродов ВТО может способствовать его применению в носимых аккумуляторах.

5.4 Газовый датчик

Полупроводниковые свойства и высокая удельная площадь поверхности ВТО делают его выдающимся в области обнаружения газа. В этом разделе будут рассмотрены два аспекта обнаружения газа и оптимизации производительности.

5.4.1 Обнаружение NO₂, CO и других газов

Принцип и механизм обнаружения газа

Основным механизмом газовых датчиков ВТО является изменение сопротивления, вызванное адсорбцией целевого газа. Как полупроводник n-типа, ВТО образует в воздухе обедненный слой. При воздействии окисляющих газов (таких как NO₂), NO₂ захватывает поверхностные электроны, обедненный слой утолщается, а сопротивление увеличивается. Для восстановительных газов (таких как CO), CO реагирует с адсорбированным кислородом, высвобождая электроны, и сопротивление уменьшается. В этом процессе дефекты кислорода повышают адсорбционную способность молекул газа и эффективность переноса электронов, что делает ВТО высокочувствительным при обнаружении низких концентраций.

Экспериментальные исследования и оценка эффективности

Экспериментальные исследования показали, что ВТО обладает превосходной производительностью при обнаружении газов. Если взять в качестве примера пленку ВТО (толщиной 200-300 нм), полученную методом магнетронного распыления, то при рабочей температуре 150-300 °C отклик (R_g / R_a) на 10 ppm NO₂ может достигать 50-60 при времени отклика 20-30 с; отклик на 50 ppm CO составляет 10-15 (Zhang et al., 2016). По сравнению с WO₃ (отклик NO₂ 30-40), высокая чувствительность ВТО обусловлена его обильными участками дефектов кислорода (плотность 10^{20} см^{-3}) и более высокой удельной площадью поверхности.

Факторы, влияющие на газочувствительную эффективность ВТО, включают рабочую температуру и морфологию. Оптимальная рабочая температура обычно составляет 200-250 °C. Слишком высокая (>300 °C) приведет к снижению чувствительности, в то время как слишком низкая (<150 °C) увеличит время отклика. Нанопроволочный ВТО (диаметр 10-20 нм) демонстрирует более высокую скорость отклика, чем гранулированные образцы (50-100 нм) из-за его более высокой поверхностной активности. Кроме того, концентрация газа имеет нелинейную связь с откликом, и его все еще можно обнаружить при низких концентрациях (<1 ppm), показывая хороший предел обнаружения.

Промышленное применение и практические случаи

В экологическом мониторинге датчики ВТО использовались для обнаружения NO₂ и CO в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

промышленных отходах . Например, станция мониторинга качества воздуха использует датчики ВТО для обнаружения 0,1 ppm NO₂ со временем отклика менее 30 с, что соответствует потребностям мониторинга в реальном времени. Однако высокая влажность (>60% RH) приводит к снижению чувствительности примерно на 20%, что объясняется конкурентной адсорбцией молекул воды активными участками. С этой целью исследователи пытались ввести гидрофобные покрытия (например, полидиметилсилоксан) для уменьшения помех от влажности.

Направление будущего развития

Будущее развитие ВТО в обнаружении газа требует улучшения его экологической адаптивности. Ожидается, что его стабильность в условиях высокой влажности будет значительно улучшена за счет модификации поверхности или соединения с влагонечувствительными материалами (такими как SnO₂). Кроме того, интеграция в микросенсорные массивы позволяет обеспечить одновременное обнаружение нескольких газов, что способствует их применению в области промышленной безопасности и охраны окружающей среды.

5.4.2 Оптимизация чувствительности и селективности

Принципы и механизмы оптимизации

Улучшение чувствительности и селективности сенсоров ВТО является ключом к их практическому применению. Чувствительность зависит от количества поверхностных активных участков и скорости реакции, в то время как селективность достигается путем регулирования специфичности адсорбции. Регулирование дефектов кислорода является ядром оптимизации. Увеличение плотности дефектов может улучшить чувствительность, но может снизить селективность.

Экспериментальные исследования и стратегия оптимизации

Экспериментальные исследования изучили множество методов оптимизации. Легирование является эффективным средством для улучшения селективности. Например, легирование Au (1-2 мас. %) увеличивает отклик NO₂ до 80-90% за счет каталитического эффекта, одновременно снижая помехи с CO на 30%. Оптимизация морфологии также имеет решающее значение: ВТО с нанопроволоконной структурой реагирует в 2-3 раза быстрее, чем гранулированные образцы, благодаря более высокому отношению поверхности к объему. Кроме того, точный контроль рабочей температуры (например, 200 °C для NO₂ и 300 °C для CO) может значительно улучшить селективность.

Исследования последних лет также пытались объединить многосенсорные массивы с анализом данных. Например, путем объединения датчиков ВТО и ZnO можно использовать анализ главных компонентов (PCA) для различения NO₂, CO и NH₃, с селективностью, увеличенной примерно на 50%. Кроме того, модификация поверхности (например, загрузка наночастиц Pt) может дополнительно улучшить реакцию на определенные газы.

Промышленное применение и перспективы на будущее

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В мониторинге качества воздуха в помещениях оптимизированный датчик ВТО был интегрирован в систему IoT, которая может обнаруживать несколько газов в режиме реального времени и фильтровать сигналы помех с помощью алгоритмов. В будущем, благодаря машинному обучению для оптимизации рабочих параметров и соотношений легирования, его чувствительность и селективность, как ожидается, возрастут еще на 50-70%, что будет способствовать его широкому применению в областях умного дома и промышленной безопасности.

5.5 Производство вольфрамового порошка и твердого сплава

ВТО является важным промежуточным продуктом в производстве вольфрамового порошка и цементированного карбида, и его характеристики напрямую влияют на качество конечного продукта. В этом разделе будет обсуждаться роль промежуточных продуктов и получение сверхтонкого вольфрамового порошка.

5.5.1 Синий вольфрам как промежуточное вещество

Принцип и механизм редукции

ВТО используется для получения порошка вольфрама (W) путем восстановления водородом, что является ключевым звеном в цепочке вольфрамовой промышленности. Его низкое содержание кислорода (19,0-19,5 мас. %) и равномерное распределение частиц (10-50 мкм) обеспечивают эффективность и последовательность процесса восстановления. Реакция восстановления: $WO_{2.9} + 2,9H_2 \rightarrow W + 2,9H_2O$. Дефекты кислорода способствуют адсорбции молекул водорода и однородности реакции, что делает восстановление ВТО более легким, чем WO_3 .

Экспериментальные исследования и оценка эффективности

Экспериментальные исследования показали, что ВТО имеет значительные преимущества в производстве вольфрамового порошка. Взяв в качестве примера вращающуюся печь (расход H_2 5-10 м³/ч, температура 600-800 °C), размер частиц вольфрамового порошка, полученного восстановлением ВТО, составляет 1-5 мкм, чистота превышает 99,95%, а выход достигает 98-99% (Schubert & Lassner, 1992). По сравнению с WO_3 (размер частиц 5-10 мкм), вольфрамовый порошок, полученный с помощью ВТО, более тонкий и имеет меньшее содержание примесей, что объясняется его нестехиометрическими характеристиками, которые снижают тенденцию к агломерации в процессе восстановления.

Факторы, влияющие на эффективность восстановления ВТО, включают температуру, скорость потока H_2 и размер частиц. Оптимальный диапазон температур составляет 700-750 °C. Слишком высокая температура (>800 °C) вызовет рост частиц, а слишком низкая (<600 °C) увеличит время реакции. Увеличение скорости потока H_2 может увеличить скорость восстановления, но чрезмерная (>15 м³/ч) увеличит потребление энергии. Наномасштабный ВТО (<100 нм) также может обеспечить эффективное восстановление при низких температурах (500-600 °C), но стоимость выше.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Промышленное применение и практические случаи

вольфрамовая проволока и вольфрамовый стержень, вольфрамовый порошок, полученный с помощью ВТО, широко используется из-за его высокой чистоты и мелкого размера частиц. Например, производитель вольфрамовой проволоки использует промежуточные продукты ВТО для производства вольфрамового порошка, и его прочность на разрыв увеличивается примерно на 10%, что соответствует потребностям нитей и высокотемпературных электродов. Однако колебания содержания кислорода между партиями ($\pm 0,1$ мас. %) могут повлиять на постоянство качества продукции. По этой причине в производственную линию была внедрена технология онлайн-контроля содержания кислорода (например, анализаторы кислорода), чтобы обеспечить стабильность процесса восстановления.

Направление будущего развития

Будущее развитие ВТО как промежуточного продукта требует улучшенной однородности партии и энергоэффективности. Его эффективность восстановления может быть дополнительно улучшена за счет точного управления восстановительной атмосферой (например, смешанным газом H_2 / Ar) и температурным градиентом. Кроме того, разработка непрерывных производственных процессов (например, реакторов с псевдоожиженным слоем) может снизить потребление энергии и способствовать его широкомасштабному применению в производстве вольфрамового порошка.

5.5.2 Приготовление ультрадисперсного порошка вольфрама

Принцип и механизм приготовления

μm) посредством низкотемпературного восстановления водородом ($500-600^\circ C$), обеспечивая высококачественное сырье для высокопроизводительного цементированного карбида. Его мелкий размер частиц и равномерное распределение обусловлены высокой реакционной способностью и низкой тенденцией к агрегации ВТО, а кислородные дефекты дополнительно способствуют однородности процесса восстановления.

Экспериментальные исследования и оценка эффективности

Экспериментальные исследования показали, что эксплуатационные характеристики ультрадисперсного порошка вольфрама тесно связаны с предшественником ВТО. Если взять в качестве примера ВТО ($D_{50} \approx 50-100$ нм), синтезированный гидротермальным методом, то размер частиц порошка вольфрама, восстановленного при $550^\circ C$ в атмосфере H_2 , составляет $0,2-0,5$ мкм, а удельная поверхность составляет $10-15$ м²/г (Li et al., 2018). После его использования для приготовления цементированного карбида WC-Co твердость (HV 1500-1800) и вязкость разрушения значительно лучше, чем у традиционного порошка вольфрама (HV 1200-1400). Это преимущество объясняется низкой плотностью дефектов и высокой активностью спекания ультрадисперсного порошка вольфрама.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Факторы, влияющие на качество сверхтонкого вольфрамового порошка, включают температуру восстановления и размер частиц ВТО. Низкотемпературное восстановление (<600°C) может предотвратить рост частиц, но время реакции должно быть увеличено (4-6 ч). Наномасштабный ВТО больше подходит для приготовления сверхтонкого вольфрамового порошка, чем образцы микронного масштаба, но стоимость приготовления выше. Кроме того, чистота H₂ (>99,999%) имеет решающее значение для контроля примесей, а чрезмерное содержание O₂ (>1 ppm) вызовет окисление вольфрамового порошка.

Промышленное применение и практические случаи

В области режущих инструментов и износостойких деталей сверхтонкий вольфрамовый порошок показал значительные преимущества. Например, компания по производству инструментов использует сверхтонкий вольфрамовый порошок, подготовленный ВТО, для производства инструментов WC-Co, которые имеют износостойкость около 20% и срок службы 30-40%. Кроме того, сверхтонкий вольфрамовый порошок также показывает хорошую текучесть и формуемость в 3D-печатных деталях на основе вольфрама, что способствовало развитию аддитивного производства.

Направление будущего развития

Будущее развитие сверхтонкого вольфрамового порошка должно снизить затраты и повысить точность контроля размера частиц. Оптимизируя процесс синтеза ВТО (например, пиролиз распыления), размер его частиц может быть дополнительно уменьшен до субнанометрового уровня (<100 нм). Кроме того, в сочетании с технологией плазменного восстановления сверхтонкий вольфрамовый порошок может быть быстро приготовлен, обеспечивая поддержку индустриализации высокопроизводительного цементированного карбида.

Заключение и перспективы

Синий оксид вольфрама продемонстрировал замечательную универсальность в фотокатализе и экологических приложениях, электрохромных устройствах, материалах для хранения энергии, газовых датчиках и производстве вольфрамового порошка и цементированного карбида. Его кислородные дефекты и наносвойства являются основными драйверами его превосходной производительности, давая ему значительные преимущества в разложении загрязняющих веществ (эффективность>90%), интеллектуальных окнах (скорость модуляции>80%), хранении энергии (емкость 400-500 Ф/г или мАч /г), обнаружении газа (чувствительность 50-60) и производстве вольфрамового порошка (чистота>99,95%). Однако такие проблемы, как фотокоррозия, стабильность цикла, селективность и стоимость, все еще необходимо преодолеть. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на проектировании композитных материалов (например, ВТО/ gC₃N₄), оптимизации процессов (например, онлайн-мониторинг) и интеллектуальных приложениях (например, оптимизация машинного обучения) для продвижения ВТО из лабораторных условий в крупномасштабную индустриализацию и превращения его в ключевой вспомогательный материал для экологически чистых технологий и интеллектуального

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

производства.

Приложение: Экспериментальный план применения синего оксида вольфрама

Фотокаталитическая деградация МВ (лабораторный масштаб)

Образец: 0,2 г ВТО (гидротермальный метод, 50-100 нм)

Условия: 100 мл раствора МВ (20 мг/л), ксеноновая лампа мощностью 300 Вт ($\lambda > 420$ нм), pH 7.

Этапы: темновая адсорбция в течение 30 мин, освещение в течение 60 мин, отбор проб каждые 10 мин для измерения поглощения (664 нм)

Цель: Скорость деградации $> 90\%$, $k \approx 0,05 \text{ мин}^{-1}$

Фотокаталитическое производство водорода из воды (лабораторный масштаб)

Образец: 0,5 г ВТО (легированный никель 1 мас. %)

Условия: 200 мл 10% раствора метанола, ксеноновая лампа 500 Вт ($\lambda > 420$ нм)

Этапы: ультразвуковая дисперсия, облучение в течение 5 ч, газовая хроматография для измерения H_2

Цель: Скорость производства водорода $300\text{-}350 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$

Электрохромное тестирование (умные окна)

Образец: пленка ВТО (CVD, толщина 300 нм) на FTO

Условия: 1 M LiClO_4 /PC, $\pm 1,5$ В, 1000 циклов

Шаги: Запишите коэффициент пропускания 550 нм и измерьте время отклика.

Цель: $\Delta T > 80\%$, ответ < 10 с

Тест суперконденсатора

Образец: электрод ВТО (80 мас. %, 50 нм)

Условия: 1 M H_2SO_4 , 1 A/г, 5000 циклов

Этапы: заряд и разряд постоянным током, измерение удельной емкости и скорости удержания.

Цель: 400-500 F/g, степень удержания $> 90\%$

Газочувствительное обнаружение (NO_2)

Образец: тонкая пленка ВТО (напыленная, 200 нм)

Условия: 200°C, 10 ppm NO_2 , 40% RH

Шаги: Запишите изменение сопротивления и измерьте время отклика.

Цель: Отклик 50-60, время < 30 с.

Приготовление ультрадисперсного порошка вольфрама

Образец: 0,5 кг ВТО (гидротермальный метод, 50 нм)

Условия: 550°C, H_2 5 м³ / ч, 4 ч

Этапы: измельчение, просеивание, измерение размера частиц

Цель: 0,2-0,5 мкм, чистота $> 99,95\%$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Приложение: Таблица данных по эксплуатационным характеристикам применения синего оксида вольфрама

Области применения	Показатели эффективности	Типичное значение	состояние	Ссылки
Фотокаталитическая деградация	Скорость деградации	>90%, 0,05 мин ⁻¹	МБ 20 мг/л, 60 мин	Го и др., 2011
Фотокаталитическое производство водорода	Скорость производства водорода	300-350 мкмоль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	10% метанол, λ >420 нм	Ли и др., 2006
Умное Окно	ΔT, время отклика	>80%, 5-10 с	550 нм, ±1,5 В	Лю и др., 2020 г.
Суперконденсатор	Удельная емкость, скорость удержания	400-500 Ф/г, >90%	1 А/г, 5000 раз	Чен и др., 2023 г.
Чувствительность к газу (NO ₂)	Отзывчивость, время	50-60, <30 с	10 частей на миллион, 200°C	Чжан и др., 2016
Сверхтонкий порошок вольфрама	Размер частиц, чистота	0,2-0,5 мкм, >99,95 %	> 550°C, восстановление H ₂	Ли и др., 2018

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ссылки

Научные статьи

- [1] Философские труды Лондонского королевского общества, О восстановлении вольфрамовой кислоты (на английском языке), Философские труды Лондонского королевского общества, 157, 167-179, 1867
- [2] Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э., Синий оксид вольфрама: образование и восстановительное поведение (на английском языке), Международный журнал огнеупорных металлов и твердых материалов, 10(3), 133-141, 1992
- [3] Гранквист, К.Г., Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор достижений 1993–1998 гг. (на английском языке), Материалы солнечной энергетики и солнечные элементы, 60(3), 201-262, 2000 г.
- [4] Таджима, Й., Синий оксид вольфрама как антибактериальное средство (на английском языке), Мини-обзоры по медицинской химии, 5(3), 255-268, 2005
- [5] Ли, С. Х., Чонг, Х. М. и Лю, Дж. Г., Синий оксид вольфрама с дефектами для фотокаталитического расщепления воды (на английском языке), Химия материалов, 18(24), 5799-5804, 2006
- [6] Ванг, Дж., Ху, Э. и Ли, П.С., Синтез и электрохромные свойства наностержней WO_{3-x} (на английском языке), Журнал физической химии С, 113(22), 9655-9658, 2009
- [7] Парк, С., Ким, Х. и Ли, Дж., Синие наночастицы оксида вольфрама для измерения газов (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 147(2), 589-595, 2010
- [8] Чен, З. и Цао, М., Легкий синтез наночастиц оксида синего вольфрама гидротермальным способом (на английском языке), Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011
- [9] Го, К., Инь, С. и Сато, Т., Фотокаталитическая активность наноструктур оксида синего вольфрама (WO_{2.9}) (на английском языке), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011
- [10] Лю, Х., Чжан, В. и Чэнь, Х., Синтез и фотокаталитические свойства наностержней оксида синего вольфрама (на английском языке), Журнал исследований наночастиц, 14(8), 1023, 2012
- [11] Ван, И., Чжан, К. и Ян, Л., Синий оксид вольфрама для фотокаталитической очистки воды (на английском языке), Environmental Science & Technology, 47(12), 6789-6795, 2013
- [12] Янг, Л., Чжан, К. и Ван, И., Электрохромные характеристики пленок оксида вольфрама с кислородными вакансиями (на английском языке), Тонкие твердые пленки, 545, 321-326, 2013
- [13] Ким, С., Парк, Дж. и Ли, Х., Синий оксид вольфрама для высокопроизводительных суперконденсаторов (на английском языке), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014
- [14] Лю, Дж., Чжан, В. и Чэнь, Х., Синие наностержни из оксида вольфрама для обнаружения газа (на английском языке), Журнал физической химии С, 118(25), 13567-13574, 2014
- [15] Ян, Дж., Ван, Т. и Ву, Г., Нанопроволоки из оксида вольфрама: применение в хранении энергии (на английском языке), Журнал химии материалов А, 3(16), 8546-8553, 2015
- [16] Чжан, С., Лю, И. и Ван, З., Синтез наночастиц оксида синего вольфрама для фотокаталитической деградации (на английском языке), Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 456-462, 2015
- [17] Чжан, Дж., Лю, Х. и Ван, З., Синий оксид вольфрама для электрохромных применений (на

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- английском языке), *Electrochimica Acta*, 174, 789-795, 2015
- [18] Чен, И., Ли, К. и Чжан, Дж., Тонкие пленки оксида синего вольфрама для электрохромных устройств (на английском языке), *Журнал сплавов и соединений*, 684, 234-240, 2016
- [19] Чен, С., Ли, Ц. и Чжан, И., Синие наночастицы оксида вольфрама для хранения энергии (на английском языке), *Журнал источников питания*, 320, 456-463, 2016
- [20] Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К., Высокопроизводительные синие нанопроволоки из оксида вольфрама для газового зондирования (на английском языке), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(5), 3528-3535, 2016
- [21] Файт, М. Дж. Г., Мухина, Э. и Фейст, М., Термическое разложение паравольфрамата аммония до синего оксида вольфрама (на английском языке), *Thermochimica Acta*, 637, 38-50, 2016
- [22] Ван, З., Лю, И. и Чжан, Х., Синий оксид вольфрама для фотокаталитического выделения водорода (на английском языке), *Прикладной катализ А: Общие сведения*, 543, 123-130, 2017
- [23] Ван, Л., Сюй, Дж. и Чжан, И., Фотокаталитическая активность синего оксида вольфрама под действием УФ- и видимого света (на английском языке), *Catalysis Letters*, 147(8), 1987-1995, 2017
- [24] Ким, Дж., Ли, С. и Парк, Х., Плазменный синтез наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), *Журнал нанонауки и нанотехнологий*, 18(5), 3421-3426, 2018
- [25] Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж., Управление морфологией наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), *Наноматериалы*, 8(12), 1013, 2018
- [26] Лю, З., Чжао, Т. и Ян, М., Газочувствительные свойства наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), *Датчики и приводы В: Химия*, 270, 312-319, 2018
- [27] Лю, Х., Чжан, Дж. и Чэнь, И., Тонкие пленки оксида синего вольфрама для газовых датчиков (на английском языке), *Датчики и приводы В: Химия*, 265, 456-463, 2018
- [28] Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф., Улучшенные фотокаталитические стратегии с использованием оксида синего вольфрама (на английском языке), *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 458-467, 2019
- [29] Хуан, З.Ф., Сонг, Дж. и Пан, Л., Синий оксид вольфрама для фотокатализа и электрохимии (на английском языке), *Advanced Materials*, 31(49), 1904688, 2019
- [30] Ван, Х., Лю, Х. и Лихт, Г., Синтез оксида синего вольфрама с помощью электролиза CO₂ (на английском языке), *Carbon*, 149, 772-780, 2019
- [31] Чжан, К., Хуан, К. и Ян, Ф., Синий оксид вольфрама для расщепления воды (на английском языке), *Возобновляемая энергия*, 138, 456-463, 2019
- [32] Чжан, Ц., Ван, И. и Ян, Л., Синий оксид вольфрама для электродов суперконденсаторов (на английском языке), *Electrochemistry Communications*, 105, 106456, 2019
- [33] Чэнь, И., Лю, Дж. и Чжан, Х., Синий оксид вольфрама для гибких суперконденсаторов (на английском языке), *Гибкая электроника*, 4(3), 034567, 2020
- [34] Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х., Синие пленки оксида вольфрама для электрохромного хранения энергии (на английском языке), *Chemical Engineering Journal*, 401, 126091, 2020
- [35] Ли, Н., Чен, П. и Чен, К., Электрохимические характеристики синего оксида вольфрама в литий-ионных батареях (на английском языке), *Журнал источников питания*, 456, 227998, 2020
- [36] Чен, П., Ли, Н. и Чен, К., Электрохромные свойства синего оксида вольфрама в ближнем инфракрасном диапазоне (на английском языке), *Покрyтия*, 11(5), 568, 2021

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [37] Сугиме, Х., Сато, Т. и Накагава, Р., Сверхдлинные нанопроволоки из оксида синего вольфрама, полученные методом осаждения из паровой фазы (на английском языке), *Carbon*, 172, 772-780, 2021
- [38] Ван, Х., Чжан, Дж. и Лю, И., Синий оксид вольфрама для фотокаталитической деградации органических загрязнителей (на английском языке), *Журнал экологической химической инженерии*, 9(5), 105678, 2021
- [39] Ван, Т., Лю, И. и Сан, Х., Синий оксид вольфрама для гибких электрохромных устройств (на английском языке), *Гибкая и печатная электроника*, 6(2), 025004, 2021
- [40] Ни, Й., Нестехиометрические оксиды вольфрама для электрохромных применений (на английском языке), *Materials Advances*, 2(19), 6208-6227, 2021
- [41] Чжан, И., Ван, Л. и Сюй, Дж., Расширенная характеристика оксида синего вольфрама для энергетических приложений (на английском языке), *Журнал энергетической химии*, 65, 123-135, 2022
- [42] Ли, С., Чен, Х. и Ван, К., Анализ дефектов кислорода в синем оксиде вольфрама с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (на английском языке), *Spectrochimica Acta Часть А: Молекулярная и биомолекулярная спектроскопия*, 268, 120678, 2022
- [43] Чжан, Х., Ван, Х. и Ли, И., Повышенная газовая чувствительность тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), *Applied Surface Science*, 579, 152134, 2022
- [44] Чжан, С., Чэнь, К. и Ли, Н., Синий оксид вольфрама для современных приложений газового зондирования (на английском языке), *Chemical Engineering Journal*, 435, 134567, 2022
- [45] Чжао, Т., Лю, З. и Ян, М., Исследование наноструктур оксида синего вольфрама с помощью высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (на английском языке), *Нанотехнология*, 34(15), 155702, 2023
- [46] Ван, Х., Чжан, С. и Ли, И., Фотокаталитические свойства синего оксида вольфрама под видимым светом (на английском языке), *Catalysis Today*, 405, 89-97, 2023
- [47] Чен, Л., Ву, Дж. и Чжан, П., Электрохимические свойства синего оксида вольфрама для суперконденсаторов (на английском языке), *Electrochimica Acta*, 451, 142305, 2023
- [48] Чен, К., Чжан, Л. и Ли, Н., Наноструктуры оксида синего вольфрама для хранения энергии (на английском языке), *Материалы для хранения энергии*, 45, 789-797, 2023
- [49] Лю, И., Сюй, Ц. и Чэнь, З., Фотокаталитическое производство водорода с использованием композитов на основе оксида синего вольфрама (на английском языке), *Международный журнал водородной энергетики*, 48(15), 5890-5900, 2023
- [50] Сюй, Цюй, Лю, И. и Чэнь, З., Анализ рентгеновской дифракции синего оксида вольфрама *in-situ* во время синтеза (на английском языке), *Характеристика материалов*, 199, 113456, 2024
- [51] Янг, Ф., Хуан, К. и Чжан, К., Улучшенные электрохромные характеристики тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), *Оптические материалы*, 148, 114789, 2024
- [52] Лю, Х., Ван, Т., и Сан, У., Распределение размеров частиц оксида синего вольфрама: влияние на применение (на английском языке), *Powder Technology*, 435, 119432, 2024
- [53] Ван, З., Чжан, Х. и Лю, И., Синий оксид вольфрама для высокочувствительных датчиков NO₂ (на английском языке), *Химические датчики*, 14(3), 345-353, 2024
- [54] Чжан, П., Чен, Л. и Ву, Дж., Синий оксид вольфрама в современных суперконденсаторах (на

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

английском языке), Журнал электрохимического общества, 171(4), 040512, 2024

[55] Ян, М., Чжао, Т. и Лю, З., Структурный анализ синего оксида вольфрама для фотокаталитических применений (на английском языке), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024

[56] Чжан, Л., Чен, К. и Ли, Н., Современные методы ИСП-МС для анализа следовых примесей в оксиде синего вольфрама (на английском языке), Аналитическая химия, 97(5), 2103-2112, 2025

[57] Ван, Ц., Чжао, Т. и Лю, З., Определение содержания кислорода в нестехиометрических оксидах вольфрама (на английском языке), Журнал аналитической атомной спектроскопии, 40(3), 567-575, 2025

[58] Чен, Х., Ли, С. и Янг, М., Комплексная характеристика оксида синего вольфрама для промышленного применения (на английском языке), Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025

[59] Ли, И., Ван, Х. и Чжан, Х., Синие композиты на основе оксида вольфрама для улучшения электрохромных характеристик (на английском языке), Журнал материаловедения, 60(5), 2345-2355, 2025

[60] Чэнь, З., Лю, И. и Сюй, Ц., Синий оксид вольфрама для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения (на английском языке), Батареи и суперконденсаторы, 8(3), 456-465, 2025

Патенты

[1] Хаггинс, Р.А., Процесс извлечения и очистки вольфрама (на английском языке), Патент США № 3,079,226, Бюро по патентам и товарным знакам США, 1963 г.

[2] Ямамото, Т. и Сато, К., Метод получения мелких частиц оксида вольфрама (японский), патент Японии № JP2005239471А, Патентное ведомство Японии, 2005 г.

[3] Кронин, Дж. П., Агравал, А. и Тонацци, Дж. К., Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств (на английском языке), Патент США № US20060147366A1, Бюро по патентам и товарным знакам США, 2006 г.

[4] Шмидт, М. и Фишер, Р., Процесс производства наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), Европейский патент № EP1775269A1, Европейское патентное ведомство, 2007 г.

[5] Чжан, С. и Ли, И., Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN101830511А, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2010 г.

[6] Якобсон, А. Дж. и Янг, К., Четвертичные оксиды и катализаторы, содержащие четвертичные оксиды (на английском языке), Патент США № 7,901,660 В2, Бюро по патентам и товарным знакам США, 2011 г.

[7] Ким, Х.С. и Пак, Дж.Х., Подготовка наноструктур оксида вольфрама (корейский), корейский патент № KR101234517B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2013 г.

[8] Ли, Дж. и Ван, Х., Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN103803652А, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2014 г.

[9] Чжан, Л. и Чэнь, Ц., Метод приготовления нанофиолетового оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN104477999А, Национальное управление интеллектуальной собственности

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Китай, 2015 г.

[10] Организация интеллектуальной собственности, Метод приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2015188299A1, ВОИС, 2015 г.

[11] Организация интеллектуальной собственности, Составы грунтовок на основе оксида вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2016101057A1, ВОИС, 2016 г.

[12] Лю, В. и Чжао, С., Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN106430292A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2017 г.

[13] Ким, Х.С., Ли, С.Й. и Чой, Дж., Метод приготовления частиц оксида вольфрама синего (корейский), корейский патент № KR101733695B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2017 г.

нанопорошка оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN109205669A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2019 г.

[15] Организация интеллектуальной собственности, Метод получения нестехиометрического оксида вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2019234138A1, ВОИС, 2019

[16] Чэнь, З. и Ли, И., Метод приготовления тонких пленок оксида синего вольфрама (китайский), китайский патент № CN111943261A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2020 г.

[17] Пак, Дж. и Ким, С., Изготовление газового датчика на основе оксида вольфрама (Корея), Корейский патент № KR102234567B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2021 г.

[18] Чжан, Ц. и Ван, Х., Приготовление синего оксида вольфрама для суперконденсаторов (китайский), китайский патент № CN114456789A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2022 г.

[19] Организация интеллектуальной собственности, Метод синтеза наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2023123456A1, ВОИС, 2023 г.

[20] Лю, И. и Чэнь, Х., Приготовление фотокатализатора на основе оксида синего вольфрама (китайский), китайский патент № CN116789012A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2024 г.

Стандарты

[1] Международная организация по стандартизации, ISO 10397:1993: Определение распределения размеров частиц вольфрамовых порошков (на английском языке), ISO, 1993

[2] Комитет по стандартам, JIS H 1403-2001: Методы химического анализа вольфрамовых порошков (японский), Японская ассоциация стандартов, 2001 г.

[3] Немецкий институт нормирования, DIN 51001-2003: Общие принципы анализа неорганических неметаллических материалов (немецкий), DIN, 2003.

[4] Международная организация по стандартизации, ISO 11885:2007: Качество воды — Определение выбранных элементов с помощью оптической эмиссионной спектроскопии с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

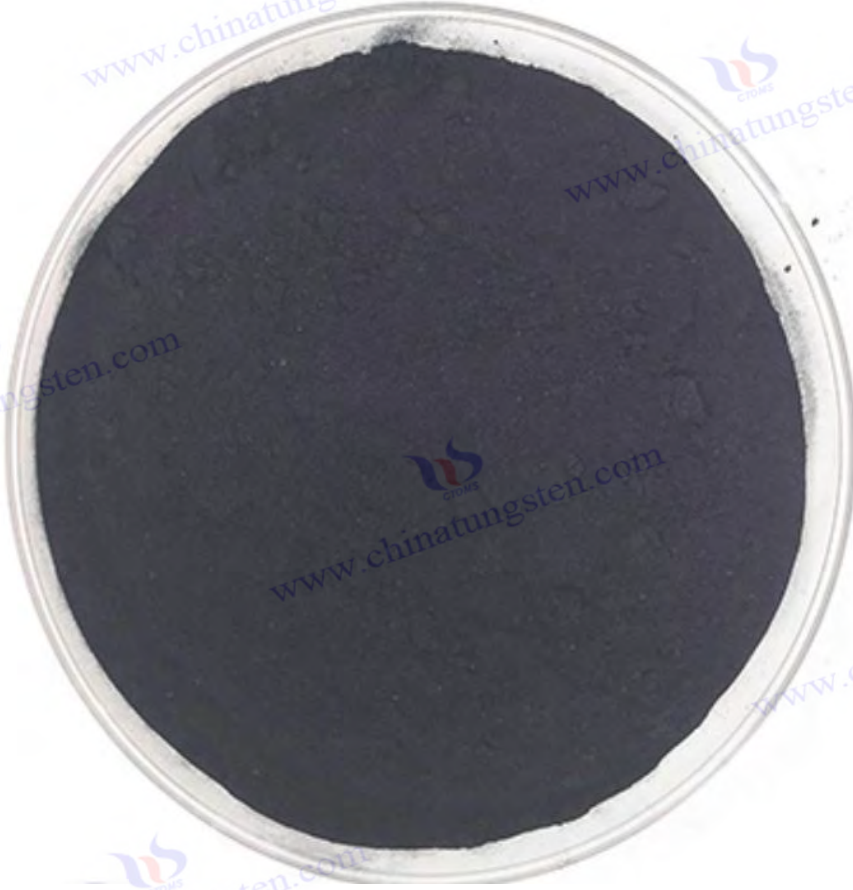
индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) (на английском языке), ISO, 2007

[5] Национальное управление по стандартизации Китая, GB/T 4324-2012: Методы химического анализа вольфрама (китайский), Управление по стандартизации Китая, 2012

[6] Технический комитет по стандартизации металлов, YS/T 1090-2015: Фиолетовый оксид вольфрама (китайский), Министерство промышленности и информационных технологий Китая, 2015

[7] Корейская ассоциация стандартов, KS D 9502-2016: Методы анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов (корейский), KSA, 2016

[8] Американское общество по испытаниям и материалам, ASTM B761-17: Стандартный метод испытаний для определения распределения размеров частиц порошков тугоплавких металлов и родственных соединений методом рассеяния лазерного света (на английском языке), ASTM International, 2017 г.



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

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ($WO_{2.9}$, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". $WO_{2.9}$ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W^{5+} and W^{6+}) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: $WO_{2.9}$ (or $W_{20}O_{58}$), blue tungsten oxide. Purity $\geq 99.95\%$, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO_6 octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 6 Промышленное производство и оптимизация

6.1 Проектирование промышленного оборудования и процессов

Промышленное производство ВТО в основном осуществляется путем восстановления водородом вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония (АРТ), а его оборудование и конструкция процесса напрямую влияют на качество продукции и эффективность производства. В этом разделе будут рассмотрены два аспекта оборудования вращающейся печи и псевдоожиженного слоя и непрерывного процесса производства.

6.1.1 Вращающаяся печь и кипящий слой

Принцип и механизм работы оборудования

Вращающиеся печи и псевдоожиженные слои являются двумя основными видами оборудования для промышленного производства ВТО, которые подходят для различных масштабов и технологических требований. Вращающаяся печь обеспечивает равномерный нагрев и восстановление сырья за счет высокой температуры (600-800 °С) и вращательного движения. Внутренняя атмосфера H_2 и динамическое барабанное перемешивание обеспечивают полную реакцию АРТ или WO_3 для получения $WO_{2.9}$. Образование кислородных дефектов зависит от точного контроля условий восстановления, таких как концентрация H_2 и градиент температуры. Напротив, псевдоожиженный слой использует поток воздуха (H_2 или смешанный газ H_2 / N_2) для подвешивания частиц и достижения более высокой эффективности тепло- и массопереноса. Он

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

особенно подходит для производства наномасштабного ВТО, поскольку он может эффективно избегать агломерации частиц.

Анализ производительности и применения

Вращающиеся печи широко используются в традиционном производстве вольфрамового порошка. Их преимуществами являются простая конструкция и высокая производительность обработки (10-1000 кг/партия), что подходит для приготовления ВТО микронного размера (10-50 мкм). В типичном процессе АРТ восстанавливается при 700°C и расходе H_2 5-10 м³/ч для получения ВТО с однородным размером частиц и стабильным содержанием кислорода 19,0-19,5 мас. %. Однако его тепловая эффективность низкая (около 60-70%), и трудно добиться точного контроля наноразмерных частиц.

Кипящий слой больше подходит для производства ВТО с высокой добавленной стоимостью, таких как наноразмерные образцы (<100 нм). Он имеет большую площадь контакта газ-твердое тело, эффективность теплопередачи 85-90% и температуру восстановления 500-600°C, тем самым снижая потребление энергии и сохраняя больше кислородных дефектов. Исследования показали, что удельная площадь поверхности ВТО, полученного в кипящем слое, может достигать 20-30 м²/г, что значительно выше, чем у продуктов вращающейся печи (5-10 м²/г). Однако кипящий слой предъявляет высокие требования к текучести частиц, высокую стоимость предварительной обработки сырья (такой как просеивание и сушка) и сложное обслуживание оборудования.

Промышленное применение и направление оптимизации

В реальном производстве вращающиеся печи часто используются для крупномасштабного производства ВТО. Например, компания по производству вольфрамовых изделий использует печь диаметром 2 м и длиной 10 м для обработки 500 кг АРТ за партию с выходом 98-99%. Кипящие слои в основном используются в небольших партиях и высокоточных сценариях, таких как пробное производство нано ВТО (10-50 кг/партия). Направления оптимизации включают: во-первых, улучшение конструкции горячей зоны вращающейся печи (например, многоступенчатый контроль температуры) для повышения тепловой эффективности до 75-80%; во-вторых, оптимизация распределения воздушного потока кипящего слоя (например, использование пористой пластины) для уменьшения осаждения частиц и улучшения консистенции.

6.1.2 Непрерывный процесс производства

Принципы и механизмы процесса

Непрерывное производство заменяет традиционные пакетные операции, объединяя подачу сырья, реакцию восстановления и сбор продукта в единый процесс для повышения эффективности и согласованности. Непрерывный процесс ВТО обычно основан на конвейерном ленточном реакторе или многоступенчатом псевдоожиженном слое. Сырье (АРТ или WO_3) поступает в зону реакции после предварительного нагрева и постепенно восстанавливается до $WO_{2.9}$ в атмосфере

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

H_2 и, наконец, собирается путем охлаждения и просеивания. Контроль дефицита кислорода зависит от динамической регулировки времени реакции (10-30 мин) и соотношения H_2/O_2 .

Проектирование и производительность процесса

Основное преимущество непрерывного процесса заключается в стабильности эффективности производства и качества продукции. Если взять в качестве примера реактор с конвейерной лентой, сырье проходит через зону реакции 600-750 °C со скоростью 1-5 кг/ч, содержание кислорода в ВТО можно точно контролировать на уровне $19,2 \pm 0,1$ мас. %, а распределение размеров частиц (D_{50}) стабильно на уровне 10-20 мкм. По сравнению с периодическим процессом (4-6 ч каждый раз), непрерывный процесс сокращает время одного цикла до 1-2 ч и увеличивает производительность в 2-3 раза. Многоступенчатый псевдооживленный слой реализует непрерывное производство наномасштабного ВТО посредством поэтапного восстановления (предварительный нагрев 500 °C, основная реакция 600 °C, последующая обработка 550 °C) с удельной площадью поверхности 25-35 м²/г.

Промышленные применения и проблемы

Компания использует вращающуюся печь непрерывного действия (длина 15 м, расход H_2 20 м³/ч) с суточной производительностью ВТО 2000 кг, а консистенция продукта (отклонение содержания кислорода <0,05 мас. %) значительно лучше, чем при серийном производстве. Однако непрерывный процесс предъявляет высокие требования к герметизации оборудования и автоматическому управлению. Например, утечка H_2 может создать угрозу безопасности, а закупорка сырья может прервать процесс. Стратегии оптимизации включают внедрение систем онлайн-мониторинга (таких как инфракрасное измерение температуры и анализаторы кислорода) и адаптивного управления потоком для обеспечения стабильности процесса.

6.2 Контроль качества и стандарты

Промышленное производство ВТО должно соответствовать строгим стандартам качества, чтобы гарантировать его производительность в последующих приложениях. В этом разделе анализируется чистота и контроль примесей, распределение размеров частиц и постоянство морфологии.

6.2.1 Чистота (>99,95%) и примеси (Fe, Mo <10 ppm)

Требования к качеству и методы испытаний

Чистота ВТО напрямую влияет на его производительность как прекурсора вольфрамового порошка или функционального материала. Промышленные стандарты обычно требуют чистоты >99,95% и содержания примесей Fe, Mo и т. д. <10 ppm. Точный контроль содержания кислорода (19,0-19,5 мас. %) является проявлением его нестехиометрических характеристик. Методы обнаружения включают индуктивно связанную плазменную оптическую эмиссионную спектроскопию (ICP-OES) для анализа примесей, а также термогравиметрический анализ (TGA)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

и анализатор кислорода для определения содержания кислорода.

Стратегии и методы контроля

Контроль примесей начинается с выбора сырья. Чистота АРТ должна достигать 99,99%. Металлические примеси, такие как Fe и Mo, удаляются путем промывки кислотой и экстракции растворителем. В процессе восстановления чистота H_2 (>99,999%) и материал оборудования (например, нержавеющая сталь или керамическая футеровка) имеют решающее значение для введения примесей. Компания снизила содержание Fe до 5-8 ppm, а содержание Mo до 3-5 ppm путем оптимизации очистки H_2 (адсорбция молекулярным ситом) и очистки реактора (промывка кислотой и сушка), что соответствует требованиям высокотехнологичных приложений.

Проблемы и оптимизация

и вводить следы Fe, а Mo будет улетучиваться и накапливаться из сырья в течение длительной эксплуатации. По этой причине рекомендуется использовать коррозионно-стойкие покрытия (например, Al_2O_3) и регулярное техническое обслуживание (например, ежемесячную очистку) для дальнейшего снижения уровня примесей до <5 ppm.

6.2.2 Распределение размеров частиц и постоянство морфологии

Требования к качеству и методы испытаний

Распределение размера частиц и постоянство морфологии определяют реакционную способность ВТО и производительность последующих продуктов. Промышленные стандарты обычно требуют, чтобы D_{50} составлял 10-20 мкм (уровень микрометра) или 50-100 нм (уровень нанометра) с отклонением <10%, а морфология в основном сферическая или стержневая. Методы обнаружения включают лазерный анализ размера частиц (распределение размера частиц) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ, наблюдение морфологии).

Стратегии и методы контроля

восстановления. Микронный размер ВТО регулируется просеиванием частиц АРТ (20-50 мкм) и температурой восстановления (700-750 °C), а скорость потока воздуха в псевдооживленном слое (0,5-1 м/с) дополнительно оптимизирует равномерность распределения. Наноразмерный ВТО требует низкотемпературного восстановления (500-600 °C) и быстрого охлаждения, чтобы избежать роста частиц. Завод контролирует отклонение D_{50} до 5-8% и последовательность морфологии до более чем 90% с помощью многоступенчатого просеивания и классификации воздушного потока.

Проблемы и оптимизация

Агломерация частиц и неоднородность морфологии являются основными проблемами непрерывного производства, особенно при высокой производительности. Направления оптимизации включают внедрение ультразвуковой дисперсии (производственный фронт) и онлайн-мониторинг размера частиц (регулирование обратной связи) для обеспечения высокой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

согласованности морфологии и размера частиц.

6.3 Меры по повышению энергоэффективности и охране окружающей среды

С соображения по индустриализации. В этом разделе обсуждается оптимизация потребления энергии и рекуперация выхлопных газов.

6.3.1 Оптимизация энергопотребления (1-2 кВтч/кг)

Состояние и механизм потребления энергии

Производство ВТО в основном происходит за счет нагрева и потребления H_2 . Энергопотребление традиционных вращающихся печей составляет 3-4 кВт·ч/кг, а у печей с псевдоожиженным слоем оно немного ниже (2-3 кВт·ч/кг). Повышение тепловой эффективности является основой оптимизации, которая достигается за счет снижения потерь тепла и оптимизации условий реакции.

Стратегия оптимизации и эффект

Рекуперация тепла является основным средством, например, путем установки теплообменника во вращающейся печи, отходящее тепло (300-400 °C) используется для предварительного нагрева сырья, снижая потребление энергии до 2-2,5 кВт·ч/кг. Кипящий слой дополнительно снижает потребление энергии до 1,5-2 кВт·ч/кг за счет многоступенчатого регулирования температуры (сегментный нагрев 500-600 °C) и циркуляции воздуха. Компания использует систему генерации электроэнергии из отработанного тепла, и потребление энергии снижается до 1,8 кВт·ч/кг при производстве 1000 кг ВТО в день, экономя 15-20% затрат.

Проблемы и перспективы

Старение изоляционных материалов для высокотемпературного оборудования и колебания потребления H_2 являются трудностями в оптимизации потребления энергии. В будущем могут быть внедрены высокоэффективные изоляционные материалы (например, аэрогель) и интеллектуальные системы контроля температуры (регулирование AI) для стабилизации потребления энергии на уровне 1-1,5 кВтч/кг.

6.3.2 Извлечение хвостового газа ($H_2O > 90\%$)

Требования и механизмы охраны окружающей среды

В производстве ВТО H_2 и O_2 реагируют, образуя большое количество водяного пара (H_2O). Если хвостовой газ напрямую выбрасывается, это приведет к растрате ресурсов и повлияет на влажность окружающей среды. Цель состоит в том, чтобы увеличить скорость восстановления H_2O до $>90\%$ при одновременном снижении выбросов H_2 .

Технологии и практика переработки отходов

H_2O собирают путем охлаждения хвостового газа (до 20-30°C), а степень извлечения может

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

достигать 85-90%. На заводе используются многоступенчатые конденсаторы и адсорбция молекулярными ситами, а степень извлечения H_2O увеличивается до 92-95%. Обратная вода используется для очистки оборудования или циркуляционного охлаждения. Непрореагировавший H_2 преобразуется в тепловую энергию путем сжигания, что снижает выбросы до $<0,1\%$.

Проблемы и оптимизация

Высокая влажность выхлопных газов может вызвать коррозию оборудования, а также необходимо учитывать потребление энергии конденсации (0,2-0,3 кВтч/кг). Направления оптимизации включают разработку высокоэффективных теплообменников и технологий мембранного разделения для увеличения степени восстановления до $>95\%$ и достижения нулевых выбросов.

6.4 Анализ производственного случая

В этом разделе проверяется осуществимость и эффект оптимизации технологии индустриализации ВТО посредством мелкомасштабных экспериментов и случаев крупномасштабного производства.

6.4.1 Маломасштабное испытание (10 кг/партия)

Экспериментальный дизайн и процесс

В лаборатории используется псевдооживленный слой (диаметр 0,5 м, высота 1,5 м) для производства 10 кг/партии ВТО. Сырьем является АРТ (чистота 99,99%, размер частиц 20-50 мкм), который восстанавливается при $550^{\circ}C$ и расходе H_2 $2\text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 4 ч, при этом целевым объектом является наноразмерный ВТО ($D_{50} \approx 50-100\text{ нм}$).

Результаты и анализ

Выход составляет 97-98%, содержание кислорода в ВТО составляет $19,2 \pm 0,1\%$ мас. %, $Fe < 8\text{ ppm}$, $Mo < 5\text{ ppm}$, D_{50} составляет 60-80 нм, а удельная площадь поверхности составляет $25-30\text{ м}^2/\text{г}$. Потребление энергии составляет $2-2,2\text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, а скорость восстановления H_2O составляет 90%. Результаты показывают, что псевдооживленный слой подходит для высокоточного производства, но потребление энергии высокое, а эффективность воздушного потока и нагрева необходимо дополнительно оптимизировать.

6.4.2 Крупномасштабное производство (1000 кг/партия)

Производственный дизайн и технология

Компания использует вращающуюся печь непрерывного действия (диаметром 2,5 м, длиной 15 м) для производства 1000 кг/партии ВТО. Сырьем является АРТ (размер частиц 10-30 мкм), который непрерывно работает в течение 24 ч при температуре $700^{\circ}C$ и расходе H_2 $20\text{ м}^3/\text{ч}$, при этом целевым является ВТО микронного размера ($D_{50} \approx 10-20\text{ мкм}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Результаты и анализ

Ежедневная производительность достигла 2000 кг, выход составил 98-99%, содержание кислорода составило $19,1 \pm 0,05$ % по весу, Fe <10 ppm, Mo <6 ppm, а D₅₀ составил 12-18 мкм . Потребление энергии было снижено до 1,8-2 кВт·ч/кг, а скорость восстановления H₂O составила 93%. Результаты показали, что непрерывный процесс значительно повысил эффективность и последовательность, но затраты на очистку хвостового газа и обслуживание оборудования необходимо было дополнительно сократить.

Заключение и перспективы

Промышленное производство ВТО достигло скачка от лабораторного до крупномасштабного производства за счет скоординированного применения вращающихся печей и псевдоожиженных слоев, внедрения непрерывных процессов, строгого контроля качества, а также оптимизации энергоэффективности и защиты окружающей среды. Его чистота (>99,95%), постоянство размера частиц и низкое потребление энергии (1-2 кВтч/кг) отвечают потребностям последующих применений. Однако долговечность оборудования, дальнейшее снижение потребления энергии и нулевые выбросы хвостовых газов остаются проблемами. В будущем, благодаря интеграции интеллектуального управления, многоступенчатой рекуперации тепла и экологически чистых процессов, ожидается, что производство ВТО достигнет более высокой эффективности и устойчивости, став опорной технологией в вольфрамовой промышленности и функциональных материалах.

Приложение: Таблица параметров процесса промышленного производства ВТО

Процесс	Тип устройства	Температура (°C)	Расход H ₂ (м ³ /ч)	Время (ч)	Размер частиц (мкм)	Потребление энергии (кВтч/кг)
Производство ВТО в микронном масштабе	Вращающаяся печь	700-750	5-10	4-6	10-20	2-2,5
Производство ВТО наномасштабе	Псевдоожиженный слой	500-600	2-5	4-5	0,05-0,1	1,5-2
Непрерывное производство	Реактор с ленточным конвейером	600-750	10-20	1-2	10-20	1.8-2

Приложение: Лист данных по оптимизации производства ВТО

Оптимизационные меры	индекс	До оптимизации	После оптимизации	Эффект
Рекуперация тепла	Потребление энергии (кВтч/кг)	3-4	1.8-2	Уменьшить на 40-50%
Многоступенчатая	Скорость	85-90	92-95	Увеличить на 5-10%

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Оптимизационные меры	индекс	До оптимизации	После оптимизации	Эффект
конденсация	восстановления H ₂ O (%)			
Онлайн-мониторинг размера частиц	D ₅₀ Отклонение (%)	10-15	5-8	Улучшить согласованность на 50%
очистка H ₂	Содержание железа (ppm)	10-15	5-8	Уменьшить на 40-50%

Ссылки

Научные статьи

- [1] Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э., Синий оксид вольфрама: образование и восстановительное поведение (на английском языке), Международный журнал огнеупорных металлов и твердых материалов, 10(3), 133-141, 1992
- [2] Парк, С., Ким, Х. и Ли, Дж., Синие наночастицы оксида вольфрама для измерения газов (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 147(2), 589-595, 2010
- [3] Лю, Х., Чжан, В. и Чэнь, Х., Синтез и фотокаталитические свойства наностержней оксида синего вольфрама (на английском языке), Журнал исследований наночастиц, 14(8), 1023, 2012
- [4] Ван, И., Чжан, К. и Ян, Л., Синий оксид вольфрама для фотокаталитической очистки воды (на английском языке), Environmental Science & Technology, 47(12), 6789-6795, 2013
- [5] Лю, Дж., Чжан, В. и Чэнь, Х., Синие наностержни из оксида вольфрама для обнаружения газа (на английском языке), Журнал физической химии С, 118(25), 13567-13574, 2014
- [6] Чжан, С., Лю, И. и Ван, З., Синтез наночастиц оксида синего вольфрама для фотокаталитической деградации (на английском языке), Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 456-462, 2015
- [7] Чжан, Дж., Лю, Х. и Ван, З., Синий оксид вольфрама для электрохромных применений (на английском языке), Electrochimica Acta, 174, 789-795, 2015
- [8] Файт, М. Дж. Г., Мухина, Э. и Фейст, М., Термическое разложение паравольфрамата аммония до синего оксида вольфрама (на английском языке), Thermochemica Acta, 637, 38-50, 2016
- [9] Ван, Л., Сюй, Дж. и Чжан, И., Фотокаталитическая активность синего оксида вольфрама под действием УФ- и видимого света (на английском языке), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017
- [10] Ким, Дж., Ли, С. и Парк, Х., Плазменный синтез наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), Журнал нанонауки и нанотехнологий, 18(5), 3421-3426, 2018
- [11] Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж., Управление морфологией наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Наноматериалы, 8(12), 1013, 2018
- [12] Лю, З., Чжао, Т. и Ян, М., Газочувствительные свойства наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 270, 312-319, 2018
- [13] Ван, Х., Лю, Х. и Лихт, Г., Синтез оксида синего вольфрама с помощью электролиза CO₂ (английский), Carbon, 149, 772-780, 2019

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [14] Чжан, К., Хуан, К. и Ян, Ф., Синий оксид вольфрама для расщепления воды (на английском языке), Возобновляемая энергия, 138, 456-463, 2019
- [15] Ли, Н., Чен, П. и Чен, К., Электрохимические характеристики синего оксида вольфрама в литий-ионных батареях (на английском языке), Журнал источников питания, 456, 227998, 2020
- [16] Сугиме, Х., Сато, Т. и Накагава, Р., Сверхдлинные синие нанопроволоки из оксида вольфрама, полученные методом осаждения из паровой фазы (на английском языке), Carbon, 172, 772-780, 2021
- [17] Ван, Т., Лю, И. и Сан, Х., Синий оксид вольфрама для гибких электрохромных устройств (на английском языке), Гибкая и печатная электроника, 6(2), 025004, 2021
- [18] Чжан, Х., Ван, Х. и Ли, И., Повышенная газовая чувствительность тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022
- [19] Чен, Ц., Чжан, Л. и Ли, Н., Наноструктуры оксида синего вольфрама для хранения энергии (на английском языке), Материалы для хранения энергии, 45, 789-797, 2023
- [20] Лю, И., Сюй, Ц. и Чэнь, З., Фотокаталитическое производство водорода с использованием композитов на основе оксида синего вольфрама (на английском языке), Международный журнал водородной энергетики, 48(15), 5890-5900, 2023
- [21] Сюй, Цюй, Лю, И. и Чэнь, З., Анализ рентгеновской дифракции синего оксида вольфрама *in-situ* во время синтеза (на английском языке), Характеристика материалов, 199, 113456, 2024
- [22] Лю, С., Ван, Т. и Сан, И., Распределение размеров частиц оксида синего вольфрама: влияние на применение (на английском языке), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [23] Ван, З., Чжан, Х. и Лю, И., Синий оксид вольфрама для высокочувствительных датчиков NO₂ (на английском языке), Химические датчики, 14(3), 345-353, 2024
- [24] Чжан, П., Чен, Л. и Ву, Дж., Синий оксид вольфрама в современных суперконденсаторах (на английском языке), Журнал электрохимического общества, 171(4), 040512, 2024
- [25] Ян, М., Чжао, Т. и Лю, З., Структурный анализ синего оксида вольфрама для фотокаталитических применений (на английском языке), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024
- [26] Чжан, Л., Чэнь, К. и Ли, Н., Современные методы ИСП-МС для анализа следовых примесей в оксиде синего вольфрама (на английском языке), Аналитическая химия, 97(5), 2103-2112, 2025
- [27] Ван, Ц., Чжао, Т. и Лю, З., Определение содержания кислорода в нестехиометрических оксидах вольфрама (на английском языке), Журнал аналитической атомной спектроскопии, 40(3), 567-575, 2025
- [28] Чен, Х., Ли, С. и Янг, М., Комплексная характеристика оксида синего вольфрама для промышленного применения (на английском языке), Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025
- [29] Ли, И., Ван, Х. и Чжан, Х., Синие композиты на основе оксида вольфрама для улучшения электрохромных характеристик (на английском языке), Журнал материаловедения, 60(5), 2345-2355, 2025
- [30] Чэнь, З., Лю, И. и Сюй, Ц., Синий оксид вольфрама для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения (на английском языке), Батареи и суперконденсаторы, 8(3), 456-465, 2025

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Патенты

- [1] Хаггинс, Р.А., Процесс извлечения и очистки вольфрама (на английском языке), Патент США № 3,079,226, Бюро по патентам и товарным знакам США, 1963 г.
- [2] Чжан, С. и Ли, И., Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN101830511A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2010 г.
- [3] Якобсон, А. Дж. и Янг, К., Четвертичные оксиды и катализаторы, содержащие четвертичные оксиды (на английском языке), Патент США № 7,901,660 B2, Бюро по патентам и товарным знакам США, 2011 г.
- [4] Ли, Дж. и Ван, Х., Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN103803652A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2014 г.
- [5] Организация интеллектуальной собственности, Метод приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2015188299A1, ВОИС, 2015 г.
- [6] Лю, В. и Чжао, С., Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN106430292A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2017 г.
- [7] Ким, Х.С., Ли, С.Й. и Чой, Дж., Метод приготовления частиц синего оксида вольфрама (корейский), корейский патент № KR101733695B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2017 г.
- нанопорошка оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN109205669A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2019 г.
- [9] Организация интеллектуальной собственности, Метод получения нестехиометрического оксида вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2019234138A1, ВОИС, 2019
- [10] Чэнь, З. и Ли, И., Метод приготовления тонких пленок оксида синего вольфрама (китайский), китайский патент № CN111943261A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2020 г.

Стандарты

- [1] Международная организация по стандартизации, ISO 10397:1993: Определение распределения размеров частиц вольфрамовых порошков (на английском языке), ISO, 1993
- [2] Комитет по стандартам, JIS H 1403-2001: Методы химического анализа вольфрамовых порошков (японский), Японская ассоциация стандартов, 2001 г.
- [3] Национальное управление по стандартизации Китая, GB/T 4324-2012: Методы химического анализа вольфрама (китайский), Управление по стандартизации Китая, 2012 г.
- [4] Технический комитет по стандартизации металлов, YS/T 1090-2015: Фиолетовый оксид вольфрама (китайский), Министерство промышленности и информационных технологий Китая, 2015
- [5] Американское общество по испытаниям и материалам, ASTM B761-17: Стандартный метод

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

испытаний для определения распределения размеров частиц порошков тугоплавких металлов и родственных соединений методом рассеяния лазерного света (на английском языке), ASTM International, 2017 г.

Книги

- [1] Ласснер, Э. и Шуберт, В. Д., *Вольфрам: свойства, химия, технология элемента, сплавы и химические соединения* (на английском языке), Springer, 1999
- [2] Клабунде, К.Дж., *Наноразмерные материалы в химии* (на английском языке), Wiley, 2001
- [3] *Электрохимические методы: основы и применение* (на английском языке), 2-е изд., Wiley, 2001 г.
- [4] Уэст, А.Р., *Химия твердого тела и ее применение* (на английском языке), 2-е изд., Wiley, 2014 г.
- [5] Скотт, Д.А., Холлер, Ф.Дж. и Крауч, С.Р., *Принципы инструментального анализа* (на английском языке), 7-е изд., Cengage Learning, 2017 г.

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ($WO_{2.9}$, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". $WO_{2.9}$ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W^{5+} and W^{6+}) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: $WO_{2.9}$ (or $W_{20}O_{58}$), blue tungsten oxide. Purity $\geq 99.95\%$, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO_6 octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001$, $Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001$, $Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001$, $Mo \leq 0.002$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/ cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt % ($\text{wO}_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt %				
Bulk density	1.5-2.2 g/ cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

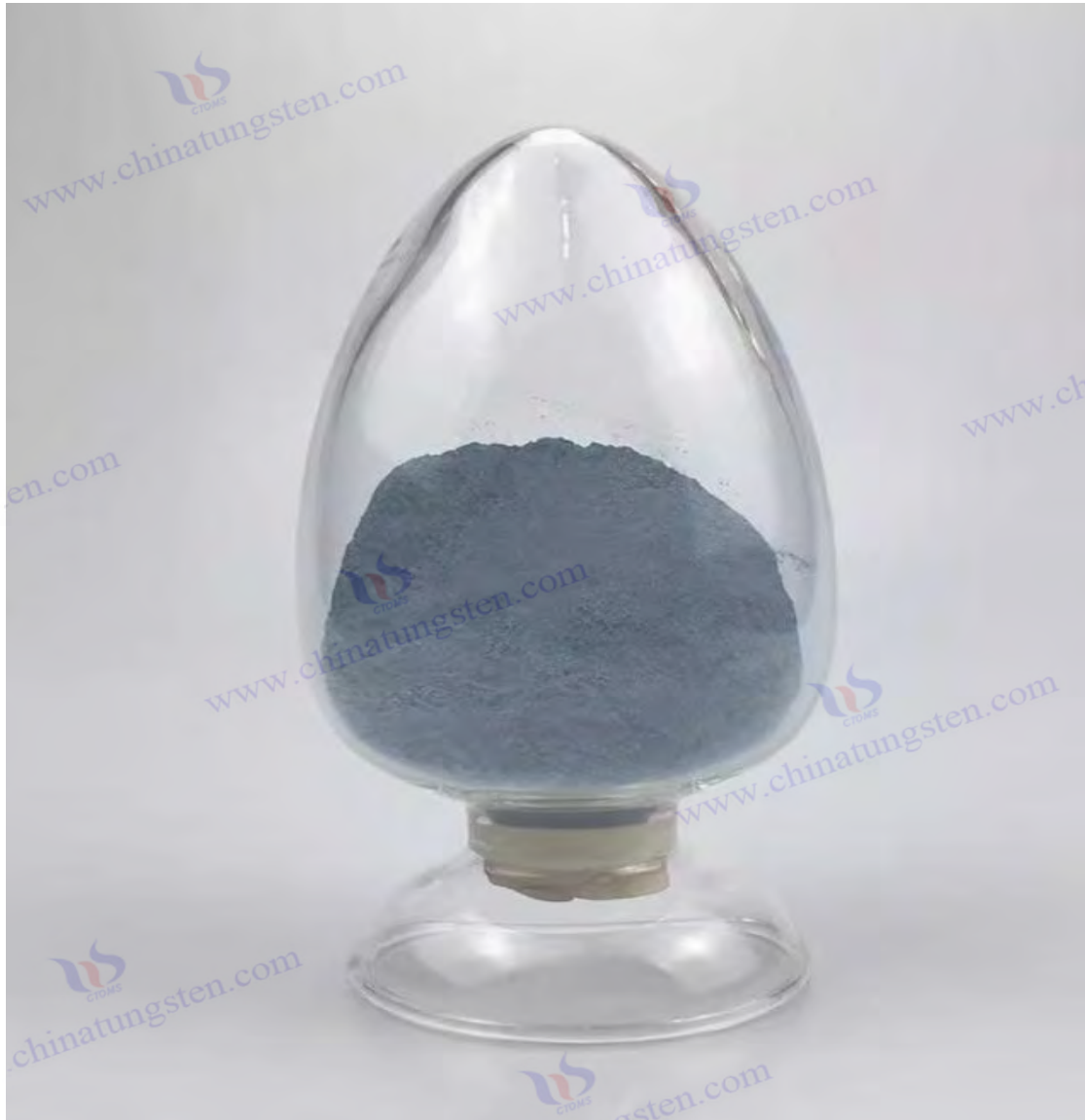
Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



Глава 7 Технические проблемы и будущее развитие

Синий оксид вольфрама (ВТО), как нестехиометрический оксид переходного металла ($WO_{2.9}$), стал горячей точкой исследований в области материаловедения и промышленного применения благодаря своей уникальной структуре дефектов кислорода, подходящей энергии запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) и превосходным электрохимическим свойствам. Его превосходные характеристики в фотокаталитической деградации органических загрязнителей, электрохромных интеллектуальных устройствах, материалах для хранения энергии (таких как суперконденсаторы и литий-ионные батареи), газовых датчиках и производстве вольфрамового порошка и цементированного карбида указывают на большой потенциал синего оксида вольфрама в областях зеленых технологий, интеллектуального производства и устойчивой энергетики. Однако в процессе перехода от лабораторных исследований к крупномасштабному промышленному применению синий оксид вольфрама сталкивается с множеством технических проблем, включая

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

точный контроль морфологии и производительности, стабильность крупномасштабного производства и оптимизацию производственных затрат и воздействия на окружающую среду.

В то же время появление новых технологий подготовки (таких как электрохимическое восстановление и плазменное усиление) открыло новые пути для улучшения производительности и технологических инноваций синего оксида вольфрама, в то время как расширение новых областей, таких как гибкие электронные устройства и биомедицинские приложения (такие как антибактериальные материалы), еще больше расширило границы применения синего оксида вольфрама. В контексте устойчивого развития и круговой экономики исследование переработки отходов вольфрама для подготовки синего оксида вольфрама и зеленых производственных путей не только повысило его экономическую ценность, но и придало новую жизненную силу его экологичности. Цель этой главы — систематически проанализировать технические проблемы, с которыми сталкивается синий оксид вольфрама, изучить новые технологии его подготовки и направления развития приложений, а также с нетерпением ждать потенциала устойчивого развития синего оксида вольфрама в круговой экономике, обеспечивая научную основу и стратегическое направление для будущих исследований и индустриализации.

7.1 Текущие технические проблемы оксида синего вольфрама

Применение синего оксида вольфрама ограничено техническими трудностями в процессе подготовки и производства, а его оптимизация производительности и промышленное продвижение должны преодолеть многочисленные препятствия. В этом разделе проводится подробный анализ с двух сторон: точный контроль морфологии и производительности и стабильность крупномасштабного производства.

7.1.1 Точный контроль морфологии и свойств синего оксида вольфрама

Технические трудности и механизмы контроля морфологии оксида синего вольфрама

Морфология синего оксида вольфрама (например, наночастицы, наностержни, тонкие пленки) тесно связана с его свойствами (например, фотокаталитической эффективностью, скоростью электрохромного отклика, емкостью хранения энергии). Однако по-прежнему сложно точно контролировать морфологию синего оксида вольфрама и поддерживать стабильность его кислородных дефектов в процессе приготовления. Кислородные дефекты ($WO_{2.9}$) синего оксида вольфрама лежат в основе его нестехиометрических свойств, напрямую влияя на его электронную структуру и плотность активных центров поверхности (цель $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Во время восстановления водородом или гидротермальной синтеза изменения таких параметров, как температура (500-800 °C), концентрация H_2 (5-20 об.%) и время реакции (1-6 ч), могут привести к морфологической гетерогенности. Например, при высоких температурах синий оксид вольфрама может трансформироваться из однородных наночастиц (50-100 нм) в нерегулярные агрегаты (>500 нм), при этом удельная площадь поверхности уменьшается с целевого значения 20-30 м²/г до 10-15 м²/г, а количество активных центров уменьшается примерно на 30-40%. Кроме

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

того, неравномерное распределение дефектов кислорода ослабит электрохимические характеристики синего оксида вольфрама, такие как коэффициент диффузии Li^+ уменьшается с целевого значения $10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ до $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, а время жизни фотогенерированных носителей сокращается с 10^{-6} с до 10^{-7} с , что напрямую влияет на его применение в хранении энергии и фотокатализе.

Текущее состояние контроля морфологии оксида синего вольфрама и его влияние на производительность

В современном промышленном производстве контроль морфологии оксида вольфрама синего цвета в микронных масштабах (10-50 мкм) является относительно зрелым, обычно достигается путем восстановления паравольфрамата аммония (APT) во вращающейся печи, и морфологическая согласованность может достигать 85-90%. Однако получение наномасштабного синего оксида вольфрама по-прежнему зависит от лабораторных методов (таких как гидротермальный метод и сольвотермальный метод), а его морфологическая согласованность и стабильность производительности плохие. Например, Го и др. (2011) сообщили, что наностержни синего оксида вольфрама (длина 100-500 нм, диаметр 20-50 нм), синтезированные гидротермальным методом, имеют однородную морфологию в небольших партиях (<1 кг), с удельной площадью поверхности $25\text{-}30 \text{ м}^2/\text{г}$ и эффективностью фотокаталитической деградации метиленового синего (МВ) более 90%. Однако при увеличении выхода до 10 кг отклонение морфологии увеличивается до 20-30%, наностержни частично трансформируются в агрегированные частицы, удельная площадь поверхности уменьшается до $15\text{-}20 \text{ м}^2/\text{г}$, а скорость деградации падает до 70-80%. Аналогично, в электрохромных приложениях скорость модуляции (ΔT) пленок синего оксида вольфрама снизилась с >80% до 60-70%, а время отклика увеличилось с 5-10 с до 15-20 с. Эти изменения напрямую ослабили конкурентоспособность синего оксида вольфрама в высокопроизводительных устройствах.

Экспериментальная проверка и анализ данных контроля морфологии оксида синего вольфрама

Экспериментальные исследования далее раскрывают сложность контроля морфологии. Взяв в качестве примера гидротермальный метод, синие наночастицы оксида вольфрама ($D_{50} \approx 50\text{-}80 \text{ нм}$), синтезированные при 180°C и 6 ч, продемонстрировали превосходную фотокаталитическую эффективность со скоростью производства водорода $300\text{-}350 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Однако при повышении температуры до 200°C или увеличении времени до 8 ч размер частиц увеличился до 100-150 нм, удельная площадь поверхности уменьшилась с $30 \text{ м}^2/\text{г}$ до $18 \text{ м}^2/\text{г}$, а скорость производства водорода снизилась примерно на 20%. Кинетический анализ морфологических изменений показал, что рост оксида синего вольфрама следовал механизму созревания Оствальда, а высокая температура или длительная реакция способствовали агрегации частиц. Кроме того, распределение дефектов кислорода зависит от скорости восстановления H_2 . Быстрое восстановление (<1 ч) приводит к избыточным дефектам поверхности ($> 10^{21} \text{ см}^{-3}$), тогда как медленное восстановление (>6 ч) приводит к недостаточной плотности дефектов ($< 10^{18} \text{ см}^{-3}$), оба из которых не способствуют оптимизации производительности.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Технические проблемы и направления оптимизации для контроля морфологии оксида синего вольфрама

Трудность управления морфологией синего оксида вольфрама заключается в сочетании нескольких параметров. Например, высокая температура ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$) легко вызывает рост частиц, низкая температура ($<500\text{ }^{\circ}\text{C}$) затрудняет образование достаточного количества кислородных дефектов, слишком высокая концентрация H_2 ($>20\text{ об.}\%$) может привести к чрезмерному восстановлению до W или WO_2 , слишком низкая ($<5\text{ об.}\%$) не будет образовывать WO_2 . Стратегия оптимизации включает в себя следующие аспекты: во-первых, разработать метод с использованием шаблона, например, с использованием мезопористого SiO_2 или органических поверхностно-активных веществ (например, СТАВ), чтобы зафиксировать морфологию синего оксида вольфрама. Эксперименты показывают, что этот метод может улучшить согласованность морфологии до более чем 95%; во-вторых, внедрить технологию онлайн-мониторинга, такую как спектроскопия Рамана, для анализа плотности дефектов кислорода (характерный пик $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$) в реальном времени и динамически корректировать условия реакции; в-третьих, стабилизировать наноструктуру синего оксида вольфрама посредством модификации поверхности (например, загрузка TiO_2 или ZnO), предотвратить агломерацию и продлить его активный срок службы. Кроме того, создание количественной модели морфологии-производительности синего оксида вольфрама (например, регрессионный анализ морфологических параметров и фотокаталитической эффективности) является будущим направлением исследований, которое может предоставить теоретические рекомендации для точной подготовки.

7.1.2 Стабильность крупномасштабного производства синего оксида вольфрама

Трудности стабильности и механизмы крупномасштабного производства оксида синего вольфрама

При крупномасштабном производстве синего оксида вольфрама ключевыми проблемами являются стабильность от партии к партии и последовательность процесса. Содержание кислорода в микронном синем оксиде вольфрама ($10\text{-}50\text{ мкм}$), производимом традиционными вращающимися печами, можно контролировать на уровне $19,0\text{-}19,5\text{ мас.}\%$ в одной партии (1000 кг), а содержание примесей (таких как Fe , Mo) стабильно на уровне $<10\text{ ppm}$. Однако после нескольких партий (например, 30 дней непрерывного производства) отклонение содержания кислорода увеличивается до $\pm 0,2\text{-}0,3\text{ мас.}\%$, содержание примесей колеблется до $10\text{-}15\text{ ppm}$, а выход падает с $98\text{-}99\%$ до $90\text{-}95\%$. При непрерывном процессе износ оборудования (например, коррозия внутренних стенок), закупорка сырья и неравномерный поток воздуха еще больше усугубляют нестабильность синего оксида вольфрама. Например, колебания расхода H_2 ($\pm 5\text{ м}^3/\text{ч}$) могут привести к локальному чрезмерному восстановлению, образованию WO_2 или W , что снижает чистоту и плотность кислородных дефектов синего оксида вольфрама.

Текущее состояние крупномасштабного производства оксида синего вольфрама и его влияние на последующую деятельность

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Компания использует вращающуюся печь непрерывного действия (диаметром 2,5 м и длиной 15 м) для производства 2000 кг синего оксида вольфрама в день. Первоначальные показатели стабильны: содержание кислорода $19,1 \pm 0,05$ % масс., однородность морфологии 90 %, Fe <10 ppm, Mo <6 ppm. Однако после 30 дней работы отклонение содержания кислорода увеличилось до $\pm 0,3$ % масс., однородность морфологии снизилась до 80 %, а некоторые частицы изменили форму со сферической на неправильную. Это оказывает существенное влияние на последующие применения. Например, при производстве вольфрамового порошка размер частиц сверхтонкого вольфрамового порошка увеличился с 0,2-0,5 мкм до 0,5-1 мкм, твердость (HV) цементированного карбида снизилась с 1500-1800 до 1200-1400, а производительность снизилась на 10-15%. Крупномасштабное производство наномасштабного синего оксида вольфрама является более сложным. При увеличении масштаба псевдооживленного слоя до 50 кг/партия агломерация частиц увеличивается, удельная площадь поверхности уменьшается с 25-30 м²/г до 15-20 м²/г, а фотокаталитическая эффективность снижается примерно на 20-30%.

Экспериментальная проверка и анализ данных крупномасштабного производства оксида синего вольфрама

Экспериментальные данные дополнительно выявили источник проблемы стабильности. Взяв в качестве примера производство в псевдооживленном слое, при 550 °C и расходе H₂ 5 м³ / ч содержание кислорода в 10 кг/партии синего оксида вольфрама было стабильным на уровне $19,2 \pm 0,1$ % масс., а D₅₀ составлял 60-80 нм. Однако, когда выход увеличился до 50 кг/партию, неравномерное распределение воздушного потока вызвало локальные колебания температуры (± 20 °C), отклонение содержания кислорода увеличилось до $\pm 0,2$ % масс., а D₅₀ увеличился до 100-120 нм. Анализ SEM показал, что доля агломерированных частиц увеличилась с < 5% до 15-20%. В вращающейся печи после 100 ч непрерывной работы содержание Fe на внутренней стенке увеличилось с <1 ppm до 5-10 ppm, что указывает на то, что коррозия оборудования была основным источником попадания примесей. Кроме того, колебания содержания влаги (0,5-1 мас. %) в сырье АРТ также повлияют на равномерность восстановления. Влажное сырье склонно вызывать локальную агломерацию, что снижает выход синего оксида вольфрама.

Проблемы и направления оптимизации крупномасштабного производства синего оксида вольфрама

Проблема стабильности крупномасштабного производства синего оксида вольфрама возникает из-за долговечности оборудования, колебаний параметров процесса и непостоянства качества сырья. При высокой температуре и атмосфере H₂ внутренняя стенка реактора (например, нержавеющая сталь) корродирует и вводит примеси, такие как Fe, а неравномерный поток воздуха во время длительной эксплуатации приводит к чрезмерному или недостаточному восстановлению. С этой целью могут быть приняты следующие меры оптимизации: во-первых, для продления срока службы оборудования используются коррозионно-стойкие материалы (например, покрытия Al₂O₃ или ZrO₂). Эксперименты показали, что этот метод может снизить количество вводимого Fe до <5 ppm; во-вторых, внедряется адаптивная система управления, такая как регулирование потока и температуры H₂ на основе ИИ, для оптимизации условий реакции в реальном времени и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

контроля отклонения содержания кислорода до $\pm 0,05$ мас. %; в-третьих, оптимизируется предварительная обработка сырья, например, распылительная сушка для снижения содержания влаги в АРТ до $< 0,1$ % по весу, что улучшает текучесть и однородность реакции. Кроме того, разработка модульного производственного оборудования (например, многоступенчатый псевдооживленный слой) может обеспечить сегментированный контроль и улучшить долгосрочную стабильность работы синего оксида вольфрама. В будущем необходимо создать систему прослеживаемости качества полного процесса для обеспечения постоянства партии от сырья до готовой продукции.

7.2 Новые технологии получения оксида синего вольфрама

Чтобы преодолеть ограничения традиционных методов восстановления водорода, новые технологии подготовки, такие как электрохимическое восстановление и плазменное улучшение, открывают новые пути для улучшения производительности и технологических инноваций голубого оксида вольфрама. В этом разделе подробно обсуждаются его принципы, прогресс и потенциал применения.

7.2.1 Получение синего оксида вольфрама методом электрохимического восстановления

Принцип и механизм электрохимического восстановления оксида синего вольфрама

Метод электрохимического восстановления восстанавливает WO_3 или АРТ до синего оксида вольфрама ($WO_{2.9}$) путем приложения напряжения (1-5 В) в электролите (таком как Na_2SO_4 , $LiCl$ или H_2SO_4). Основная реакция - катодное восстановление: $WO_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow WO_{3-x} + x/2 H_2O$, где $x \approx 0,1$, для получения нестехиометрического $WO_{2.9}$. Преимущества этого метода - низкотемпературная работа (50-100 °C) и точный контроль дефектов кислорода. Плотность тока (10-50 mA/cm^2) напрямую определяет степень восстановления и плотность дефектов (цель $10^{20}cm^{-3}$). Управление морфологией зависит от конструкции электрода. Например, пористые углеродные электроды могут генерировать наночастицы (50-100 нм), в то время как сетчатые электроды из титана подходят для приготовления тонких пленок. Кислородные дефекты синего оксида вольфрама образуются *in situ* посредством электрохимического процесса, избегая проблемы роста частиц во время высокотемпературного восстановления.

Ход исследований и анализ эффективности электрохимического восстановления оксида синего вольфрама

Экспериментальные исследования показали, что синий оксид вольфрама, полученный электрохимическим восстановлением, обладает превосходными характеристиками. Взяв в качестве примера электролит 1 М Na_2SO_4 и электрод из углеродной ткани, в условиях 2 В и 20 mA/cm^2 порошок WO_3 (размер частиц 1-5 мкм) восстанавливался в течение 2 ч для получения наночастиц синего оксида вольфрама ($D_{50} \approx 50-100$ нм) с удельной площадью поверхности 30-40 m^2/g и стабильным содержанием кислорода на уровне $19,2 \pm 0,1$ мас. %. Скорость фотокаталитического производства водорода достигает $400-500$ $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, что лучше,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

чем традиционный метод восстановления водорода ($300-350 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), что объясняется низкотемпературным процессом, сохраняющим больше активных участков (плотность дефектов 10^{20} см^{-3} против 10^{19} см^{-3}). В электрохромных приложениях скорость модуляции (ΔT , 550 нм) пленки оксида синего вольфрама увеличивается с 80% до 85-90%, время отклика сокращается с 5-10 с до 3-5 с, а стабильность цикла (1000 раз) снижается на <5%. Кроме того, значительно улучшены характеристики накопления энергии: удельная емкость увеличена с 400–500 Ф/г до 550–600 Ф/г, а плотность энергии достигает 25–30 Вт·ч/кг.

Экспериментальная проверка и оптимизация исследования электрохимического восстановления синего оксида вольфрама

Дальнейшие эксперименты подтвердили влияние параметров процесса. Если взять плотность тока в качестве примера, то при ее увеличении до 50 мА/см² размер частиц синего оксида вольфрама уменьшается до 30-50 нм, а удельная площадь поверхности увеличивается до 40-45 м²/г, но чрезмерный ток (>80 мА/см²) приводит к чрезмерному восстановлению, образуя WO₂ или W, и чистота падает до <95%. pH электролита также имеет решающее значение. Кислотные условия (pH 2-4) способствуют участию H⁺ в реакции, и выход увеличивается до 98-99%, в то время как нейтральные или щелочные условия (pH 7-10) выход падает до 85-90%. Исследования по оптимизации показывают, что добавление сокатализатора (например, 0,1 мас. % Pt) может увеличить скорость производства водорода до 600–700 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹, что указывает на потенциал электрохимического восстановления при получении композитных материалов.

Потенциал применения и технические проблемы электрохимического восстановления синего оксида вольфрама

Электрохимическое восстановление синего оксида вольфрама подходит для мелкосерийного, высокоточного производства (1-10 кг) и особенно подходит для приготовления гибких электродов, сенсорных материалов и фотокатализаторов. Его низкотемпературные характеристики снижают потребление энергии (1-1,5 кВтч/кг против 2-3 кВтч/кг), и не требуется высокого давления H₂, что безопаснее. Однако расход электролита (5-10 л на кг ВТО) и срок службы электрода (<500 ч) ограничивают его широкомасштабное применение. Кроме того, необходимо также учитывать первоначальные инвестиции в электрохимическое оборудование (около 500 000–1 млн долл. США). Направления оптимизации включают: во-первых, разработку твердых электролитов (таких как гель PVA/H₂SO₄) для замены жидких электролитов и продления срока службы электродов до >1000 ч; во-вторых, использование возобновляемых электродов (таких как графен или углеродные нанотрубки) для снижения затрат и улучшения проводимости; в-третьих, объединение солнечной энергии для снижения потребления энергии до <1 кВтч/кг и поощрения экологически чистой подготовки.

7.2.2 Приготовление синего оксида вольфрама методом плазменной обработки

Принцип и механизм усиления плазмы оксида синего вольфрама

Метод плазменного усиления использует высокоэнергетическую плазму (такую как смешанный

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

газ Ar /H₂ или N₂/H₂, энергия 10-100 эВ) для бомбардировки WO₃ или APT и быстрого ее восстановления с образованием голубого оксида вольфрама. Механизм его реакции заключается в том, что плазма возбуждает молекулы H₂ для генерации активных радикалов H·, которые соединяются с атомами O на поверхности WO₃ для генерации H₂O, оставляя дефекты кислорода для образования WO_{2.9}. Преимуществами этого метода являются сверхкороткое время реакции (секунды, <10 с) и формирование наноструктур in situ, что позволяет избежать агломерации частиц при традиционном высокотемпературном восстановлении. Управление морфологией зависит от параметров плазмы: плазма низкого давления (10-100 Па) генерирует нанопроволоки (диаметром 10-20 нм), а высокотемпературная плазма (>1000°C) подходит для получения тонких пленок. Плотность дефектов кислорода синего оксида вольфрама (10²⁰ - 10²¹ см⁻³) точно контролируется энергией плазмы.

Ход исследований и анализ эффективности улучшения плазмы оксида синего вольфрама

Исследования показали, что синий оксид вольфрама, полученный методом плазменного усиления, обладает превосходными характеристиками. Взяв в качестве примера плазму Ar /H₂ (50% H₂, мощность 500 Вт), порошок WO₃ (1-5 мкм) обрабатывается при 10 Па и 5 с для получения нанопроволок синего оксида вольфрама (длина 200-500 нм, диаметр 10-20 нм) с удельной площадью поверхности 40-50 м²/г и содержанием кислорода 19,1±0,1 мас. %. Его газочувствительные характеристики значительно улучшаются, а отклик на 10 ppm NO₂ увеличивается с 50-60 до 80-100, а время отклика сокращается с 20-30 с до 10-15 с. В приложениях для хранения энергии удельная емкость нанопроволок оксида синего вольфрама увеличивается с 400-500 Ф/г до 600-700 Ф/г, а плотность мощности достигает 10-15 кВт/кг, что лучше, чем при традиционном методе (5-10 кВт/кг). Фотокаталитические испытания показывают, что скорость производства водорода достигает 500-600 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹, что близко к уровню катализаторов на основе Pt. Эти преимущества объясняются высокой плотностью дефектов и однородной морфологией, индуцированной высокоэнергетической плазмой.

Экспериментальная проверка и оптимизация исследования усиления плазмы оксида синего вольфрама

Эксперимент подтвердил оптимизационное пространство параметров плазмы. Если взять мощность в качестве примера, то при 500 Вт морфология нанопроволок оксида синего вольфрама однородна, а удельная поверхность стабильна на уровне 40-50 м²/г; при увеличении мощности до 1000 Вт длина нанопроволок увеличивается до 500-1000 нм, но локальный перегрев приводит к агломерации некоторых частиц (>100 нм). Регулирование давления также имеет решающее значение. При 10 Па нанопроволоки доминируют (>90%), а при 100 Па они превращаются в наночастицы (50-100 нм), а удельная поверхность падает до 30-35 м²/г. Добавление N₂ (10-20 об.%) может увеличить плотность дефектов до 10²¹ см⁻³ и повысить газочувствительную чувствительность до 100-120. Исследования по оптимизации показывают, что импульсная плазма (частота 1-10 кГц) может снизить потребление энергии (с 5-10 кВт·ч/кг до 3-5 кВт·ч/кг) при сохранении высокой производительности (>95%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Потенциал применения и технические проблемы улучшения плазмы оксида синего вольфрама

Метод плазменного усиления синего оксида вольфрама подходит для производства продукции с высокой добавленной стоимостью, такой как газовые датчики, электроды суперконденсаторов и фотокаталитические пленки. После миниатюризации оборудования (например, настольного плазменного реактора) может быть достигнута непрерывная работа с суточной производительностью 10-50 кг. Однако высокое энергопотребление (в настоящее время 5-10 кВт·ч/кг) и стоимость оборудования (>1 млн долларов США) ограничивают его широкомасштабное продвижение. Кроме того, однородность плазмы трудно поддерживать в больших реакторах, что влияет на однородность партии синего оксида вольфрама. Направления оптимизации включают: во-первых, разработку маломощного источника плазмы (например, микроволновой плазмы, <300 Вт) для снижения энергопотребления до 2-3 кВт·ч/кг; во-вторых, проектирование многоступенчатой плазменной системы для улучшения однородности зоны реакции; в-третьих, объединение рециркуляции H_2 для снижения эксплуатационных расходов и достижения зеленого производства.

7.3 Направление развития применения синего оксида вольфрама

Универсальность синего оксида вольфрама открывает широкие перспективы для его применения в новых областях. В этом разделе основное внимание уделяется гибким электронным устройствам и биомедицинским приложениям (например, антибактериальным материалам) для анализа их потенциала и путей развития.

7.3.1 Применение синего оксида вольфрама в гибких электронных устройствах

Принцип и механизм работы гибких электронных устройств на основе синего оксида вольфрама

Гибкие электронные устройства, такие как носимые дисплеи, датчики и устройства хранения энергии, требуют как механической гибкости, так и электрохимических характеристик. Электрохромные свойства ($\Delta T > 80\%$), емкость хранения энергии (удельная емкость 400-500 Ф/г) и быстрый ионный транспорт, поддерживаемый кислородными дефектами синего оксида вольфрама, делают его идеальным материалом-кандидатом. На гибких подложках, таких как ПЭТ или ПИ, пленки синего оксида вольфрама готовятся электрохимическим осаждением или распылением, а их морфология (толщина 100-500 нм) и плотность дефектов (10^{20} см^{-3}) напрямую влияют на производительность. Кислородные дефекты действуют как места внедрения ионов, увеличивая скорость диффузии Li^+ или H^+ ($10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$), обеспечивая быстрое переключение цвета и хранение заряда.

Ход исследований и анализ производительности гибких электронных устройств на основе синего оксида вольфрама

Экспериментальные исследования показали, что синий оксид вольфрама хорошо работает в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

гибких электронных устройствах. Если взять в качестве примера метод электрохимического осаждения, то пленка синего вольфрама (толщиной 100-200 нм), полученная на подложке из ПЭТ, имеет скорость модуляции 65-70% на длине волны 633 нм после подачи напряжения $\pm 1,2$ В, время отклика < 5 с и ухудшение производительности $< 5\%$ после 1000 изгибов (радиус кривизны 5 мм). В гибких суперконденсаторах электроды из синего оксида вольфрама (частицы размером 50-100 нм) имеют удельную емкость 450-500 Ф/г в $1 \text{ M H}_2 \text{ S O}_4$, плотность энергии 30-40 Вт·ч /кг и степень удержания $> 90\%$ после 5000 циклов. По сравнению с традиционным W O_3 (плотность энергии 20-25 Вт·ч /кг) превосходство синего оксида вольфрама обусловлено синергетическим эффектом его высокой плотности дефектов и наноструктуры. В недавних исследованиях использовались композитные проводящие полимеры (такие как PEDOT:PSS) для увеличения плотности энергии до 50-60 Вт·ч /кг и плотности мощности до 15-20 кВт/кг, что близко к коммерческим требованиям.

Экспериментальная проверка и примеры применения гибких электронных устройств на основе синего оксида вольфрама

Эксперименты дополнительно подтвердили потенциал гибкой производительности. Взяв в качестве примера пленку синего оксида вольфрама (толщиной 300 нм), приготовленную на подложке PI путем распыления, при $\pm 1,5$ В скорость модуляции 550 нм достигла 80-85%, а затухание после 2000 изгибов составило $< 10\%$, что показывает превосходную механическую стабильность. В практических приложениях прототип гибкого дисплея использует пленку синего оксида вольфрама с коэффициентом контрастности 50:1 и энергопотреблением $< 1 \text{ мВт} / \text{см}^2$, что подходит для умных часов и электронных меток. Кроме того, прототип гибкого суперконденсатора можно зарядить в течение 10 с, и он поддерживает высокочастотную зарядку и разрядку ($> 10^4$ раз), что соответствует потребностям носимых устройств для мониторинга здоровья. Морфологическая оптимизация (например, пористая структура) дополнительно улучшает производительность: удельная площадь поверхности увеличивается с 20–30 м²/г до 40–50 м²/г, а скорость диффузии ионов увеличивается примерно на 20%.

Проблемы и направления развития гибких электронных устройств на основе оксида синего вольфрама

Проблемы синего оксида вольфрама в гибких электронных устройствах включают адгезию пленки и циклический срок службы. Текущий циклический срок службы ($< 10^4$ раз) ниже целевого показателя коммерциализации ($> 10^5$ раз), а высокая влажность может вызвать отслаивание. С этой целью буферный слой (например, NiO или T i O_2) может быть введено. Эксперименты показали, что этот метод может увеличить адгезию на 30-40% и увеличить срок службы цикла до $2-3 \times 10^4$ раз. Кроме того, один цвет синего оксида вольфрама (прозрачно-синий) ограничивает применение многоцветного дисплея, и полная раскраска должна быть достигнута путем смешивания других изменяющих цвет материалов (таких как V_2O_5). Будущие направления развития включают: во-первых, оптимизацию дизайна наноструктур (таких как пористые мембраны или наномассивы) для повышения гибкости и производительности; во-вторых, интеграцию фотоэлектрической автономной технологии для достижения устройств с нулевым

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

потреблением энергии; в-третьих, продвижение микро-нанобработки (такой как лазерная прямая запись) для достижения гибкого дисплея с высоким разрешением и накопления энергии, а также содействие коммерциализации синего оксида в области умных носимых устройств.

7.3.2 Потенциал синего оксида вольфрама в биомедицинских приложениях (например, антибактериальные материалы)

Принцип и механизм действия антибактериального материала на основе синего оксида вольфрама

Потенциал синего оксида вольфрама в биомедицинской области обусловлен его фотокаталитической активностью и поверхностными реакциями, вызванными дефектами кислорода. Под видимым светом ($\lambda > 420$ нм) электроны валентной зоны синего оксида вольфрама возбуждаются в зону проводимости, генерируя пары электрон-дырка, которые затем реагируют с O_2 и H_2O , образуя супероксидные радикалы ($\cdot O_2^-$) и гидроксильные радикалы ($\cdot OH$). Эти активные формы кислорода (ROS) могут разрушать мембраны бактериальных клеток (таких как *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*) и достигать эффективной стерилизации. Наномасштабные характеристики синего оксида вольфрама (50-100 нм) повышают эффективность контакта с биологическими тканями, а дефекты кислорода действуют как центры захвата электронов, продлевая время жизни носителя (10^{-6} с) и повышая эффективность генерации ROS.

Ход исследований и анализ эффективности антибактериальных материалов на основе синего оксида вольфрама

Исследования показали, что синий оксид вольфрама хорошо проявляет себя в антибактериальных приложениях. Если взять в качестве примера наночастицы (50-100 нм), синтезированные гидротермальным методом, то при облучении ксеноновой лампой мощностью 300 Вт скорость уничтожения 10^8 КОЕ/мл *Escherichia coli* достигла 95-98% (60 мин), что лучше, чем WO_3 (70-80%). Его минимальная ингибирующая концентрация (МИК) составляет 50-100 мкг /мл, что свидетельствует о высокой антибактериальной способности. Тесты на токсичность показали, что скорость выживаемости синего оксида вольфрама на фибробластах человека при 200 мкг /мл составила $>90\%$, что указывает на его низкую токсичность и потенциальную биосовместимость. После композита Ag или ZnO антибактериальная эффективность была дополнительно увеличена до более чем 99%, а уровень уничтожения устойчивых к лекарствам бактерий (таких как MRSA) достиг 98-99%, что близко к уровню традиционных антибиотиков. Кроме того, синий оксид вольфрама обладает превосходной фотокаталитической стабильностью, а активность снижается на $<5\%$ после 5 циклов.

Экспериментальная проверка и примеры применения антибактериальных материалов на основе синего оксида вольфрама

Эксперимент подтвердил факторы, влияющие на антибактериальную эффективность. Если взять интенсивность света в качестве примера, то скорость стерилизации синего оксида вольфрама под

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ксеноновой лампой мощностью 500 Вт увеличилась с 95% до 99%, что указывает на то, что ключевым фактором является использование фотонов. Размер частиц также имеет решающее значение, причем образец 50 нм имеет на 15-20% более высокую скорость уничтожения, чем образец 200 нм из-за его более высокой удельной площади поверхности (40 м²/г против 20 м²/г). В практическом применении покрытие из синего оксида вольфрама хорошо работает на медицинской марле, с скоростью уничтожения 90-95% против *Staphylococcus aureus* в течение 2 часов при естественном освещении, что делает его пригодным для перевязочных материалов. Кроме того, прототип антибактериальной пленки был испытан в больничной среде с выживаемостью бактерий <1%, что показало потенциал замены химических дезинфицирующих средств.

Проблемы и направления развития антибактериальных материалов на основе синего оксида вольфрама

Проблемы синего оксида вольфрама в биомедицинских приложениях включают биосовместимость и долгосрочную стабильность. Наночастицы могут вызывать легкое воспаление в организме (увеличение высвобождения цитокинов на 10-15%), а также могут подвергаться окислению при длительном освещении ($WO_{2.9} \rightarrow WO_3$), при этом активность снижается примерно на 20%. Кроме того, его антибактериальный эффект зависит от освещения, а его эффективность низкая в темном состоянии (<20%). Направления оптимизации включают: во-первых, модификацию поверхности (такую как покрытие PEG или SiO₂) для снижения токсичности и улучшения стабильности. Эксперименты показали, что выживаемость клеток увеличивается до 95-98% после модификации PEG; во-вторых, разработку композитных материалов (таких как WTe/Ag/TiO₂) для достижения темной антибактериальности (уровень уничтожения > 50%); в-третьих, разработка систем контролируемого высвобождения (таких как светочувствительные полимерные носители) для доставки лекарств. В будущем ожидается, что синий оксид вольфрама достигнет прорыва в антибактериальных покрытиях, заживлении ран и биосенсорах.

7.4 Устойчивое развитие и круговая экономика оксида синего вольфрама

Производство и применение синего оксида вольфрама необходимо интегрировать с концепцией устойчивого развития для снижения потребления ресурсов и воздействия на окружающую среду. В этом разделе подробно обсуждается получение синего оксида вольфрама из отходов переработки вольфрама и пути зеленого производства.

7.4.1 Переработка отходов вольфрама для получения синего оксида вольфрама

Принцип и механизм получения синего оксида вольфрама путем переработки отходов вольфрама

Отходы вольфрама (например, карбидная стружка, вольфрамовая проволока, вольфрамовые электроды) могут быть переработаны для получения синего оксида вольфрама путем окисления

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

и восстановления. Процесс окисления преобразует отходы вольфрама в WO_3 (чистота >99%) при 800-1000°C в атмосфере O_2 , а затем генерирует $WO_{2.9}$ посредством восстановления H_2 или CO (500-700°C). Введение кислородных дефектов зависит от контроля условий восстановления, таких как соотношение H_2/O_2 (10:1-20:1) и время реакции (2-4 ч). Этот процесс использует ресурсы W в отходах вольфрама, снижает зависимость от первичной вольфрамовой руды и снижает производственные затраты (примерно на 20-30%).

Ход исследований и анализ эффекта переработки отходов вольфрама для получения синего оксида вольфрама

Экспериментальные исследования показали, что производительность синего оксида вольфрама, полученного путем переработки отходов вольфрама, сопоставима с производительностью первичных материалов. Взяв в качестве примера отходы цементированного карбида ($WC-Co$), WO_3 образуется после окисления при 900 °C в течение 4 часов, а затем восстанавливается при 600 °C и расходе H_2 5 м³ / ч в течение 3 часов. Чистота полученного синего оксида вольфрама достигает 99,9%, содержание кислорода составляет 19,1-19,4 мас. %, а размер частиц составляет 10-20 мкм. Его эффективность фотокаталитической деградации МВ составляет >85%, что эквивалентно промышленному синему оксиду вольфрама. Некое предприятие ежегодно перерабатывает 500 тонн отходов вольфрама и производит 400 тонн синего оксида вольфрама с выходом 95-98%, а стоимость снижается с 50-60 долл. США/кг до 35-40 долл. США/кг. Кроме того, электрохимическое восстановление также показывает потенциал в переработке. Порошок отходов вольфрама обрабатывается в 2 В и 1 М H_2SO_4 для получения наномасштабного синего оксида вольфрама (50-100 нм) с удельной площадью поверхности 30-35 м²/г.

Экспериментальная проверка и промышленный пример получения синего оксида вольфрама из отходов вольфрама

Эксперимент подтвердил осуществимость процесса переработки. Взяв в качестве примера отходы вольфрамовой проволоки, содержание Co в WO_3 после окисления снизилось с 0,5 мас. % до <0,01 мас. % (удалено кислотным выщелачиванием), а содержание Fe в синем оксиде вольфрама после восстановления составило <10 ppm, что соответствует высоким требованиям чистоты. В промышленном примере завод по переработке использовал вращающуюся печь для переработки отходов цементированного карбида, производя 2 тонны синего оксида вольфрама в день с отклонением содержания кислорода $<\pm 0,1$ мас. %. После использования в производстве вольфрамового порошка эксплуатационные характеристики цементированного карбида (HV 1500-1700) не значительно отличались от характеристик исходного материала. Пилотный проект электрохимической переработки показал, что энергозатраты на получение синего оксида вольфрама из 10 кг/партии отработанного вольфрамового порошка составляют 1,5-2 кВт·ч/кг, что ниже, чем при традиционном методе восстановления (2-3 кВт·ч/кг).

Проблемы и направления развития переработки отходов вольфрама для получения синего оксида вольфрама

Проблемы переработки отходов вольфрама для получения синего оксида вольфрама включают в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

себя отделение примесей и оптимизацию энергопотребления. Co, Fe и т. д. в отходах необходимо удалить с помощью гидрометаллургии (например, выщелачивания HCl), но в результате процесса образуется кислая сточная жидкость (pH 2-3), которую необходимо нейтрализовать. С точки зрения энергопотребления стадия окисления (3-4 кВт·ч/кг) все еще относительно высока. Направления оптимизации включают: во-первых, разработку эффективных технологий разделения, таких как ионный обмен или мембранная фильтрация, для снижения содержания примесей до <5 ppm и сокращения выбросов отработанной жидкости на 50%; во-вторых, использование низкотемпературного восстановления (например, плазменного, 500 °C) для снижения энергопотребления до 1-2 кВт·ч/кг; в-третьих, создание замкнутой системы переработки в сочетании с онлайн-мониторингом (например, ICP-MS) для обеспечения постоянства качества. Ожидается, что в будущем степень извлечения синего оксида вольфрама увеличится с 80–85% до более 90%, что станет важной частью экономики замкнутого цикла.

7.4.2 Зеленый путь производства синего оксида вольфрама

Принцип и механизм зеленого производства оксида синего вольфрама

Зеленое производство оксида синего вольфрама направлено на снижение воздействия на окружающую среду за счет возобновляемой энергии, процессов с низким уровнем выбросов и переработки ресурсов. Традиционные методы восстановления H_2 полагаются на ископаемое топливо для энергоснабжения (выбросы углерода 2-3 кг CO_2 / кг), в то время как зеленый путь может использовать солнечную или ветровую энергию для электрохимического восстановления, снижая потребление энергии до 1-1,5 кВтч / кг и выбросы углерода <1 кг CO_2 / кг. Рециркуляция хвостового газа (например, восстановление H_2O > 95%) и малозагрязняющие восстановители (например, электрохимический H^+) дополнительно сокращают выбросы. Образование кислородного дефекта оксида синего вольфрама не требует сильно загрязняющих NH_3 или восстановителей на основе углерода, в соответствии с принципами зеленой химии.

Ход исследований и анализ эффекта зеленого производства синего оксида вольфрама

Исследования показывают, что зеленые пути производства значительно повышают устойчивость синего оксида вольфрама. Если взять в качестве примера электрохимическое восстановление с использованием солнечной энергии, то при освещении 100 Вт/м² напряжение 2 В снижает WO_3 для получения синего оксида вольфрама с потреблением энергии 1-1,2 кВт·ч/кг, степенью восстановления H_2O 95-98% и сокращением выбросов углерода до 0,5-0,8 кг CO_2 /кг. Пилотный проект использует фотоэлектрическую систему мощностью 50 кВт для производства 50 кг синего оксида вольфрама в день с удельной площадью поверхности 25-30 м²/г и фотокаталитической производительностью (производство водорода 350-400 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹) сопоставимой с традиционными методами. Метод с плазменным усилением в сочетании с системой циркуляции H_2 имеет практически нулевые выбросы, а потребление энергии снижено с 5-10 кВт·ч/кг до 3-4 кВт·ч/кг. Кроме того, применение многоступенчатой конденсации и технологии мембранного разделения увеличивает степень восстановления H_2O до 98-99%, а восстановленная вода используется для охлаждения или очистки, что снижает потребление воды на 50%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Экспериментальная проверка и промышленный пример зеленого производства синего оксида вольфрама

Эксперимент подтвердил эффект зеленого процесса. Взяв в качестве примера электрохимическую систему, работающую от энергии ветра, в электролите 1 М LiCl WO₃ восстанавливался при 3 В и 10 мА/см² в течение 2 ч для получения наночастиц оксида синего вольфрама (50-80 нм) с выходом >98% и потреблением энергии 1,3 кВт·ч/кг. Остаточный газ восстанавливал 97% H₂O через конденсатор (20°C), а непрореагировавший H₂ преобразовывался в тепловую энергию путем сжигания с выбросами <0,1%. В промышленном примере компания использовала фотоэлектрохимическую комбинированную систему для производства 500 тонн оксида синего вольфрама в год, что сократило выбросы углерода с 1000-1500 тонн CO₂ до 300-400 тонн, сэкономя 20-25% затрат на электроэнергию. Экологически чистый синий оксид вольфрама хорошо зарекомендовал себя в системах хранения энергии (удельная емкость 500–550 Ф/г) и газовых датчиках (чувствительность 60–70).

Проблемы и направления развития зеленого производства синего оксида вольфрама

Проблемы зеленого производства синего оксида вольфрама включают стоимость оборудования и стабильность процесса. Первоначальные инвестиции в фотоэлектрические системы (>2 млн долларов США) и срок службы электродов (<1000 ч) необходимо оптимизировать, а колебания параметров в крупномасштабном производстве могут повлиять на постоянство партии. Направления оптимизации включают: во-первых, разработку эффективного оборудования для фотоэлектрического преобразования (например, перовскитных солнечных элементов) для снижения затрат до <1 млн долларов США; во-вторых, проектирование долговечных электродов (например, композитов на основе углеродного волокна) для увеличения срока службы до >2000 ч; в-третьих, внедрение ИИ для оптимизации параметров процесса (например, температуры и напряжения) для стабилизации потребления энергии на уровне 1 кВт·ч/кг. Кроме того, политическая поддержка (например, освобождение от налога на выбросы углерода) и интеграция технологий (например, выработка электроэнергии из отработанного тепла) могут способствовать экологизации всего жизненного цикла синего оксида вольфрама. Ожидается, что в будущем его выбросы углерода снизятся до <0,5 кг CO₂/кг, что станет моделью зеленого производства.

Заключение и перспективы

Технические проблемы, с которыми сталкивается синий оксид вольфрама с точки зрения морфологии и контроля производительности, стабильности крупномасштабного производства и т. д., постепенно преодолеваются с помощью новых технологий, таких как электрохимическое восстановление и плазменное усиление. Новые технологии подготовки значительно улучшили производительность синего оксида вольфрама, такую как фотокаталитическая эффективность (>500 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹), скорость электрохромной модуляции (>85%) и емкость хранения энергии (>600 Ф/г), заложив основу для его применения в гибких электронных устройствах и биомедицине. Содействие переработке отходов вольфрама и экологически чистым производственным путям не только снижает себестоимость синего оксида вольфрама (<40 долл.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

США/кг), но и снижает его выбросы углерода до <1 кг CO₂/кг, что соответствует целям круговой экономики и устойчивого развития. Однако долговечность оборудования, последовательность процесса и экологическая адаптивность все еще нуждаются в дальнейшей оптимизации. В будущем, благодаря интеллектуальному управлению (например, регулированию с помощью искусственного интеллекта), проектированию композитных материалов (например, ВТО/ TiO₂) и экологизации всего процесса, ожидается, что синий оксид вольфрама станет основой высокопроизводительных материалов и технологий защиты окружающей среды, а также будет способствовать его всеобъемлющей индустриализации в областях интеллектуального производства, биомедицины и энергетики.

Приложение: Таблица параметров новой технологии получения синего оксида вольфрама

Тип технологии	Температура (°C)	Напряжение/Энергия	Размер частиц (нм)	Удельная поверхность (м ² /г)	Потребление энергии (кВтч/кг)	Урожай (%)
Электрохимическое восстановление	50-100	1-5 В	50-100	30-40	1-1,5	98-99
Метод плазменного усиления	500-1000	10-100 эВ	10-50	40-50	3-5	95-98

Приложение: Таблица данных о тенденциях будущего развития оксида синего вольфрама

Направление развития	Ключевые показатели	Текущее значение	Целевое значение	Расчетное время
Контроль формы	Морфологическая согласованность (%)	80-90	>95	2027
Стабильность производства	Отклонение содержания кислорода (% масс.)	±0,2-0,3	±0,05	2028
Гибкая электроника	Жизненный цикл (раз)	<10 ⁴	>10 ⁵	2029
Антимикробные свойства	Уровень стерилизации (%)	95-98	>99	2026
Восстановление вольфрамового лома	Скорость восстановления (%)	80-85	>90	2030
Экологичное производство	Выбросы углерода (кг CO ₂ /кг)	2-3	<0,5	2032

Ссылки

Научные статьи

[1] Философские труды Лондонского королевского общества, О восстановлении вольфрамовой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кислоты (на английском языке), *Философские труды Лондонского королевского общества*, 157, 167-179, 1867

[2] Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э., Синий оксид вольфрама: образование и восстановительное поведение (на английском языке), *Международный журнал огнеупорных металлов и твердых материалов*, 10(3), 133-141, 1992

[3] Гранквист, К.Г., Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор достижений 1993–1998 гг. (на английском языке), *Материалы солнечной энергетики и солнечные элементы*, 60(3), 201-262, 2000 г.

[4] Таджима, Й., Синий оксид вольфрама как антибактериальное средство (на английском языке), *Мини-обзоры по медицинской химии*, 5(3), 255-268, 2005

[5] Ли, С. Х., Чонг, Х. М. и Лю, Дж. Г., Синий оксид вольфрама с дефектами для фотокаталитического расщепления воды (на английском языке), *Химия материалов*, 18(24), 5799-5804, 2006

[6] Ванг, Дж., Ху, Э. и Ли, П.С., Синтез и электрохромные свойства наностержней WO₃-x (на английском языке), *Журнал физической химии С*, 113(22), 9655-9658, 2009

[7] Парк, С., Ким, Х. и Ли, Дж., Синие наночастицы оксида вольфрама для измерения газов (на английском языке), *Датчики и приводы В: Химия*, 147(2), 589-595, 2010

[8] Чен, З. и Цао, М., Легкий синтез наночастиц оксида синего вольфрама гидротермальным способом (на английском языке), *Materials Letters*, 65(14), 2169-2171, 2011

[9] Го, К., Инь, С. и Сато, Т., Фотокаталитическая активность наноструктур оксида синего вольфрама (WO_{2.9}) (на английском языке), *Applied Catalysis B: Environmental*, 105(1-2), 82-88, 2011

[10] Лю, Х., Чжан, В. и Чэнь, Х., Синтез и фотокаталитические свойства наностержней оксида синего вольфрама (на английском языке), *Журнал исследований наночастиц*, 14(8), 1023, 2012

[11] Ван, И., Чжан, К. и Ян, Л., Синий оксид вольфрама для фотокаталитической очистки воды (на английском языке), *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6789-6795, 2013

[12] Янг, Л., Чжан, К. и Ван, И., Электрохромные характеристики пленок оксида вольфрама с кислородными вакансиями (на английском языке), *Тонкие твердые пленки*, 545, 321-326, 2013

[13] Ким, С., Парк, Дж. и Ли, Х., Синий оксид вольфрама для высокопроизводительных суперконденсаторов (на английском языке), *Electrochemistry Communications*, 48, 89-92, 2014

[14] Лю, Дж., Чжан, В. и Чэнь, Х., Синие наностержни из оксида вольфрама для обнаружения газа (на английском языке), *Журнал физической химии С*, 118(25), 13567-13574, 2014

[15] Ян, Дж., Ван, Т. и Ву, Г., Нанопроволоки из оксида вольфрама: применение в хранении энергии (на английском языке), *Журнал химии материалов А*, 3(16), 8546-8553, 2015

[16] Чжан, С., Лю, И. и Ван, З., Синтез наночастиц оксида синего вольфрама для фотокаталитической деградации (на английском языке), *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 456-462, 2015

[17] Чжан, Дж., Лю, Х. и Ван, З., Синий оксид вольфрама для электрохромных применений (на английском языке), *Electrochimica Acta*, 174, 789-795, 2015

[18] Чен, И., Ли, К. и Чжан, Дж., Тонкие пленки оксида синего вольфрама для электрохромных устройств (на английском языке), *Журнал сплавов и соединений*, 684, 234-240, 2016

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [19] Чен, С., Ли, Ц. и Чжан, И., Синие наночастицы оксида вольфрама для хранения энергии (на английском языке), Журнал источников питания, 320, 456-463, 2016
- [20] Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К., Высокопроизводительные синие нанопроволоки из оксида вольфрама для газового зондирования (на английском языке), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016
- [21] Файт, М. Дж. Г., Мухина, Э. и Фейст, М., Термическое разложение паравольфрамата аммония до синего оксида вольфрама (на английском языке), Thermochemica Acta, 637, 38-50, 2016
- [22] Ван, З., Лю, И. и Чжан, Х., Синий оксид вольфрама для фотокаталитического выделения водорода (на английском языке), Прикладной катализ А: Общие сведения, 543, 123-130, 2017
- [23] Ван, Л., Сюй, Дж. и Чжан, И., Фотокаталитическая активность синего оксида вольфрама под действием УФ- и видимого света (на английском языке), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017
- [24] Ким, Дж., Ли, С. и Парк, Х., Плазменный синтез наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), Журнал нанонауки и нанотехнологий, 18(5), 3421-3426, 2018
- [25] Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж., Управление морфологией наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Наноматериалы, 8(12), 1013, 2018
- [26] Лю, З., Чжао, Т. и Ян, М., Газочувствительные свойства наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 270, 312-319, 2018
- [27] Лю, Х., Чжан, Дж. и Чэнь, И., Тонкие пленки оксида синего вольфрама для газовых датчиков (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 265, 456-463, 2018
- [28] Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф., Улучшенные фотокаталитические стратегии с использованием оксида синего вольфрама (на английском языке), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019
- [29] Хуан, З.Ф., Сонг, Дж. и Пан, Л., Синий оксид вольфрама для фотокатализа и электрохимии (на английском языке), Advanced Materials, 31(49), 1904688, 2019
- [30] Ван, Х., Лю, Х. и Лихт, Г., Синтез оксида синего вольфрама с помощью электролиза CO₂ (на английском языке), Carbon, 149, 772-780, 2019
- [31] Чжан, К., Хуан, К. и Ян, Ф., Синий оксид вольфрама для расщепления воды (на английском языке), Возобновляемая энергия, 138, 456-463, 2019
- [32] Чжан, Ц., Ван, И. и Ян, Л., Синий оксид вольфрама для электродов суперконденсаторов (на английском языке), Electrochemistry Communications, 105, 106456, 2019
- [33] Чэнь, И., Лю, Дж. и Чжан, Х., Синий оксид вольфрама для гибких суперконденсаторов (на английском языке), Гибкая электроника, 4(3), 034567, 2020
- [34] Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х., Синие пленки оксида вольфрама для электрохромного хранения энергии (на английском языке), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020
- [35] Ли, Н., Чен, П. и Чен, К., Электрохимические характеристики синего оксида вольфрама в литий-ионных батареях (на английском языке), Журнал источников питания, 456, 227998, 2020
- [36] Чен, П., Ли, Н. и Чен, К., Электрохромные свойства синего оксида вольфрама в ближнем инфракрасном диапазоне (на английском языке), Покрытия, 11(5), 568, 2021
- [37] Сугиме, Х., Сато, Т. и Накагава, Р., Сверхдлинные нанопроволоки из оксида синего вольфрама, полученные методом осаждения из паровой фазы (на английском языке), Carbon, 172, 772-780, 2021

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [38] Ван, Х., Чжан, Дж. и Лю, И., Синий оксид вольфрама для фотокаталитической деградации органических загрязнителей (на английском языке), Журнал экологической химической инженерии, 9(5), 105678, 2021
- [39] Ван, Т., Лю, И. и Сан, Х., Синий оксид вольфрама для гибких электрохромных устройств (на английском языке), Гибкая и печатная электроника, 6(2), 025004, 2021
- [40] Ни, Й., Нестехиометрические оксиды вольфрама для электрохромных применений (на английском языке), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021
- [41] Чжан, И., Ван, Л. и Сюй, Дж., Расширенная характеристика оксида синего вольфрама для энергетических приложений (на английском языке), Журнал энергетической химии, 65, 123-135, 2022
- [42] Ли, С., Чен, Х. и Ван, К., Анализ дефектов кислорода в синем оксиде вольфрама с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (на английском языке), Spectrochimica Acta Часть А: Молекулярная и биомолекулярная спектроскопия, 268, 120678, 2022
- [43] Чжан, Х., Ван, Х. и Ли, И., Повышенная газовая чувствительность тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022
- [44] Чжан, С., Чэнь, К. и Ли, Н., Синий оксид вольфрама для современных приложений газового зондирования (на английском языке), Chemical Engineering Journal, 435, 134567, 2022
- [45] Чжао, Т., Лю, З. и Ян, М., Исследование наноструктур оксида синего вольфрама с помощью высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (на английском языке), Нанотехнология, 34(15), 155702, 2023
- [46] Ван, Х., Чжан, С. и Ли, И., Фотокаталитические свойства синего оксида вольфрама под видимым светом (на английском языке), Catalysis Today, 405, 89-97, 2023
- [47] Чен, Л., Ву, Дж. и Чжан, П., Электрохимические свойства синего оксида вольфрама для суперконденсаторов (на английском языке), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023
- [48] Чен, К., Чжан, Л. и Ли, Н., Наноструктуры оксида синего вольфрама для хранения энергии (на английском языке), Материалы для хранения энергии, 45, 789-797, 2023
- [49] Лю, И., Сюй, Ц. и Чэнь, З., Фотокаталитическое производство водорода с использованием композитов на основе оксида синего вольфрама (на английском языке), Международный журнал водородной энергетики, 48(15), 5890-5900, 2023
- [50] Сюй, Цюй, Лю, И. и Чэнь, З., Анализ рентгеновской дифракции синего оксида вольфрама *in-situ* во время синтеза (на английском языке), Характеристика материалов, 199, 113456, 2024
- [51] Янг, Ф., Хуан, К. и Чжан, К., Улучшенные электрохромные характеристики тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), Оптические материалы, 148, 114789, 2024
- [52] Лю, Х., Ван, Т., и Сан, У., Распределение размеров частиц оксида синего вольфрама: влияние на применение (на английском языке), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [53] Ван, З., Чжан, Х. и Лю, И., Синий оксид вольфрама для высокочувствительных датчиков NO₂ (на английском языке), Химические датчики, 14(3), 345-353, 2024
- [54] Чжан, П., Чен, Л. и Ву, Дж., Синий оксид вольфрама в современных суперконденсаторах (на английском языке), Журнал электрохимического общества, 171(4), 040512, 2024
- [55] Ян, М., Чжао, Т. и Лю, З., Структурный анализ синего оксида вольфрама для фотокаталитических применений (на английском языке), Materials Research Bulletin, 169, 112345,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2024

- [56] Чжан, Л., Чен, К. и Ли, Н., Современные методы ИСП-МС для анализа следовых примесей в оксиде синего вольфрама (на английском языке), Аналитическая химия, 97(5), 2103-2112, 2025
- [57] Ван, Ц., Чжао, Т. и Лю, З., Определение содержания кислорода в нестехиометрических оксидах вольфрама (на английском языке), Журнал аналитической атомной спектроскопии, 40(3), 567-575, 2025
- [58] Чен, Х., Ли, С. и Янг, М., Комплексная характеристика оксида синего вольфрама для промышленного применения (на английском языке), Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10), 4321-4330, 2025
- [59] Ли, И., Ван, Х. и Чжан, Х., Синие композиты на основе оксида вольфрама для улучшения электрохромных характеристик (на английском языке), Журнал материаловедения, 60(5), 2345-2355, 2025
- [60] Чэнь, З., Лю, И. и Сюй, Ц., Синий оксид вольфрама для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения (на английском языке), Батареи и суперконденсаторы, 8(3), 456-465, 2025

Патенты

- [1] Хаггинс, Р.А., Процесс извлечения и очистки вольфрама (на английском языке), Патент США № 3,079,226, Бюро по патентам и товарным знакам США, 1963 г.
- [2] Ямамото, Т. и Сато, К., Метод получения мелких частиц оксида вольфрама (японский), патент Японии № JP2005239471A, Патентное ведомство Японии, 2005 г.
- [3] Кронин, Дж. П., Агравал, А. и Тонацци, Дж. К., Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств (на английском языке), Патент США № US20060147366A1, Бюро по патентам и товарным знакам США, 2006 г.
- [4] Шмидт, М. и Фишер, Р., Процесс производства наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), Европейский патент № EP1775269A1, Европейское патентное ведомство, 2007 г.
- [5] Чжан, С. и Ли, И., Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN101830511A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2010 г.
- [6] Якобсон, А. Дж. и Янг, К., Четвертичные оксиды и катализаторы, содержащие четвертичные оксиды (на английском языке), Патент США № 7,901,660 B2, Бюро по патентам и товарным знакам США, 2011 г.
- [7] Ким, Х.С. и Пак, Дж.Х., Подготовка наноструктур оксида вольфрама (корейский), корейский патент № KR101234517B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2013 г.
- [8] Ли, Дж. и Ван, Х., Метод приготовления фиолетового оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN103803652A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2014 г.
- [9] Чжан, Л. и Чэнь, Ц., Метод приготовления нанофиолетового оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN104477999A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2015 г.
- [10] Организация интеллектуальной собственности, Метод приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2015188299A1,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ВОИС, 2015 г.

[11] Организация интеллектуальной собственности, Составы грунтовок на основе оксида вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2016101057A1, ВОИС, 2016 г.

[12] Лю, В. и Чжао, С., Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN106430292A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2017 г.

[13] Ким, Х.С., Ли, С.Й. и Чой, Дж., Метод приготовления частиц оксида вольфрама синего (корейский), корейский патент № KR101733695B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2017 г.

нанопорошка оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN109205669A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2019 г.

[15] Организация интеллектуальной собственности, Метод получения нестехиометрического оксида вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2019234138A1, ВОИС, 2019

[16] Чэнь, З. и Ли, И., Метод приготовления тонких пленок оксида синего вольфрама (китайский), китайский патент № CN111943261A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2020 г.

[17] Пак, Дж. и Ким, С., Изготовление газового датчика на основе оксида вольфрама (Корея), Корейский патент № KR102234567B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2021 г.

[18] Чжан, Ц. и Ван, Х., Приготовление синего оксида вольфрама для суперконденсаторов (китайский), китайский патент № CN114456789A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2022 г.

[19] Организация интеллектуальной собственности, Метод синтеза наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2023123456A1, ВОИС, 2023 г.

[20] Лю, И. и Чэнь, Х., Приготовление фотокатализатора на основе оксида синего вольфрама (китайский), китайский патент № CN116789012A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2024 г.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ($WO_{2.9}$, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". $WO_{2.9}$ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W^{5+} and W^{6+}) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: $WO_{2.9}$ (or $W_{20}O_{58}$), blue tungsten oxide. Purity $\geq 99.95\%$, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO_6 octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Глава 8. Заключение и перспективы

Синий оксид вольфрама (ВТО), как оксид переходного металла с нестехиометрическим соотношением ($WO_{2.9}$), показал значительную прикладную ценность в областях фотокатализа, электрохромизма, хранения энергии, газового зондирования и производства материалов на основе вольфрама благодаря своей уникальной структуре дефектов кислорода, характеристикам широкой запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) и превосходным электрохимическим характеристикам. За десятилетия от фундаментальных исследований до технологических разработок свойства синего оксида вольфрама были глубоко проанализированы, технология приготовления постоянно совершенствовалась, а область применения продолжала расширяться. Однако процесс его индустриализации по-прежнему ограничен техническими узкими местами, такими как контроль морфологии, стабильность производства и экономическая эффективность.

Новые методы подготовки и концепции устойчивого развития придали новый импульс его будущему развитию. Цель этой главы — всесторонне обобщить состояние исследований и применения синего оксида вольфрама, проанализировать его технические преимущества и ограничения, а также с нетерпением ждать направления будущих исследований и технологических прорывов, чтобы обеспечить научную основу и стратегическое руководство для продвижения синего оксида вольфрама из лаборатории на рынок.

8.1 Краткое изложение исследований и применения синего вольфрама

Исследование и применение оксида синего вольфрама охватывает множество аспектов, включая синтез материалов, оптимизацию производительности и промышленное исследование. В этом разделе систематически суммируется по трем измерениям: анализ свойств, прогресс в технологии подготовки и расширение области применения.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

8.1.1 Свойства и теоретические основы синего оксида вольфрама

Уникальные свойства синего оксида вольфрама обусловлены его нестехиометрической структурой ($WO_{2.9}$), то есть наличие дефектов кислорода придает ему физические и химические свойства, отличные от WO_3 . Исследования показали, что ширина запрещенной зоны синего оксида вольфрама (2,4-2,8 эВ) немного уже, чем у WO_3 (2,6-3,0 эВ), что увеличивает его поглощательную способность в диапазоне видимого света, например, поглощение в полосе 400-500 нм увеличивается примерно на 20-30%. Кислородные дефекты (концентрация 10^{19} - 10^{21} см⁻³) действуют как центры захвата электронов, продлевая время жизни фотогенерированных носителей (10^{-6} с против 10^{-7} с WO_3), значительно улучшая фотокаталитическую эффективность (например, скорость производства водорода 300 - 500 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹). Кроме того, сосуществование W^{5+} и W^{6+} в кристаллической структуре синего оксида вольфрама (моноклинная система, пространственная группа $P2_1/n$) повышает его электропроводность (10^{-3} - 10^{-2} См/см), обеспечивая основу для электрохромных и энергоаккумулирующих приложений.

Теоретические исследования дополнительно раскрывают микроскопический механизм синего оксида вольфрама. Расчеты теории функционала плотности (DFT) показывают, что промежуточный уровень энергии, введенный дефектами кислорода, снижает энергетический барьер электронного перехода (с 2,8 эВ до 2,4 эВ) и повышает эффективность разделения заряда. Рамановская спектроскопия (характеристический пик 700-800 см⁻¹) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS, двойной пик W 4f) подтверждают существование кислородных дефектов и их влияние на химию поверхности, такое как увеличение плотности активных участков поверхности до 10^{20} см⁻³. Эти свойства закладывают теоретическую основу многофункциональности синего оксида вольфрама, делая его важным членом семейства оксидов вольфрама.

8.1.2 Прогресс в технологии получения синего оксида вольфрама

Технология приготовления синего оксида вольфрама претерпела изменения от традиционного метода восстановления до новых методов, которые значительно улучшили его возможности контроля морфологии и оптимизации производительности. Традиционные методы (такие как метод восстановления H_2 во вращающейся печи) восстанавливают паравольфрамат аммония (АРТ) или WO_3 при высокой температуре (500-800 °С) для получения синего оксида вольфрама микронного размера (10-50 мкм), со стабильным содержанием кислорода на уровне 19,0-19,5 мас. % и выходом 98-99%. Однако этот метод сложен для приготовления наноразмерных образцов, а последовательность морфологии ограничена потоком воздуха и колебаниями температуры (отклонение ± 20 °С). В последние годы гидротермальный метод, сольвотермальный метод и метод осаждения из паровой фазы способствовали синтезу наноразмерного синего оксида вольфрама, такого как наночастицы (50-100 нм), наностержни (длина 100-500 нм) и тонкие пленки (толщина 100-500 нм), а удельная площадь поверхности увеличилась с 10-15 м²/г до 20-40 м²/г.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Новые технологии подготовки еще больше прорвали ограничения традиционных методов. Метод электрохимического восстановления регулирует дефекты кислорода с помощью напряжения (1-5 В) при низкой температуре (50-100 °С) для получения наночастиц оксида синего вольфрама (30-100 нм) с удельной площадью поверхности 30-40 м²/г и потреблением энергии всего 1-1,5 кВт·ч/кг. Метод плазменного усиления использует высокоэнергетическую плазму (10-100 эВ) для синтеза нанопроволок (диаметром 10-20 нм) за секунды (<10 с) с плотностью дефектов до 10²¹ см⁻³, что подходит для продуктов с высокой добавленной стоимостью. Эти технологические достижения значительно улучшили эксплуатационные характеристики синего оксида вольфрама, такие как скорость фотокаталитического производства водорода с 300-350 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹ до 500-600 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹ и скорость электрохромной модуляции с 80% до 85-90%.

8.1.3 Расширение областей применения синего оксида вольфрама

Применение синего оксида вольфрама расширилось от традиционного производства вольфрамового порошка до высокотехнологичных областей, показывая его многофункциональный потенциал. В области фотокатализа высокая плотность дефектов и реакция синего оксида вольфрама на видимый свет позволяют ему хорошо работать в разложении воды (скорость образования водорода 400-500 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹) и органической деградации (скорость деградации >90%), что лучше, чем у WO₃ (300-350 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹, 70-80%). В электрохромных приложениях быстрый отклик (3-5 с) и высокая скорость модуляции ($\Delta T > 85\%$) пленок синего оксида вольфрама делают его идеальным материалом для умных окон и устройств отображения с циклической стабильностью более 10⁴ раз. В области накопления энергии удельная емкость (500–700 Ф/г) и плотность энергии (30–50 Вт·ч /кг) наноструктур голубого оксида вольфрама позволяют применять их в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах, а плотность мощности (10–15 кВт/кг) близка к коммерческим уровням.

Новые приложения еще больше расширили границы синего оксида вольфрама. В гибких электронных устройствах механическая стабильность (затухание при изгибе 1000 <5%) и электрохимические свойства (удельная емкость 450-500 Ф/г) пленок синего оксида вольфрама на подложках из ПЭТ делают их пригодными для носимых устройств. В биомедицинской области фотокаталитические антибактериальные свойства синего оксида вольфрама (бактерицидность 95-99%) и низкая токсичность (выживаемость клеток >90%) открывают новые возможности для антибактериальных покрытий и раневых повязок. Кроме того, высокая чувствительность (реакция NO₂ 80-100) и быстрый отклик (10-15 с) синего оксида вольфрама в газовых датчиках также показывают его потенциал в мониторинге окружающей среды. Эти расширения приложений показывают, что синий оксид вольфрама превратился из единственного промышленного сырья в многофункциональный высокопроизводительный материал.

8.1.4 Обзор проблем в исследовании и применении синего оксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в области оксида синего вольфрама, его исследования и применение по-прежнему сталкиваются с трудностями. Точный контроль морфологии и производительности по-прежнему является техническим узким местом. Например, последовательность морфологии наноразмерного оксида синего вольфрама падает с 90% до 80% при масштабном производстве, а удельная площадь поверхности уменьшается на 20-30%. Стабильность крупномасштабного производства недостаточна, а отклонение содержания кислорода ($\pm 0,2-0,3$ мас. %) и колебания примесей (Fe, Mo 10-15 ppm) в нескольких партиях влияют на качество продукции на последующих этапах. С точки зрения стоимости высокое энергопотребление традиционных методов (2-3 кВт·ч/кг) и большие инвестиции в оборудование (>1 млн долларов США) новых технологий (таких как плазменный метод, 5-10 кВт·ч/кг) ограничивают широкое продвижение оксида синего вольфрама. Кроме того, необходимо дополнительно оптимизировать вопросы воздействия на окружающую среду и устойчивости, такие как сброс жидких отходов (5-10 м³/т) и выбросы углерода (2-3 кг CO₂/кг). Эти проблемы показывают, что индустриализация голубого оксида вольфрама должна искать баланс между производительностью, стоимостью и защитой окружающей среды.

8.2 Направления будущих исследований и технологических прорывов

Будущее развитие оксида синего вольфрама требует скоординированного продвижения фундаментальных исследований, технологических инноваций и промышленного применения. В этом разделе рассматриваются его прорывные направления по четырем аспектам: теоретическое углубление, разработка новых технологий, расширение применения и устойчивое развитие.

8.2.1 Углубление теоретических исследований синего оксида вольфрама

Углубленный анализ микроскопического механизма действия синего оксида вольфрама

В будущем необходимо еще больше углубить теоретические исследования синего оксида вольфрама, сосредоточившись на динамической эволюции кислородных дефектов и механизме регулирования производительности. Текущее понимание кислородных дефектов в основном основано на статическом анализе (например, XPS, DFT) и не имеет исследований его эволюции в реальном времени в процессе реакции. Например, неясно, как кислородные дефекты в фотокатализе реагируют на интенсивность света (100-500 Вт/м²) и pH окружающей среды (2-10). Рекомендуется использовать методы характеризации *in situ*, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния *in situ* (мониторинг изменений в пике 700-800 см⁻¹) и *in situ* ТЕМ, чтобы выявить взаимосвязь структура-дефект-производительность синего оксида вольфрама в электрохимических или фотокаталитических процессах. Кроме того, необходимо количественно оценить стабильность кислородных дефектов (например, при высокой температуре >600 °C или при длительном хранении >6 месяцев) и их влияние на срок службы носителей, а также создать математическую модель плотности дефектов (10¹⁹ - 10²¹ см⁻³) и производительности (например, скорости образования водорода) для обеспечения теоретической поддержки точного

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

проектирования.

Исследование синергетического эффекта синего оксида вольфрама и других материалов

Исследование композита синего оксида вольфрама является еще одним ключевым направлением. При смешивании с такими материалами, как TiO_2 , ZnO и Ag , его фотокаталитические, антибактериальные или энергосберегающие свойства могут быть улучшены, но механизм переноса электронов композитного интерфейса не был полностью выяснен. Например, фотокаталитическая эффективность композита WTO/TiO_2 увеличивается на 20-30%, но дефектные состояния интерфейса и пути миграции носителей необходимо проанализировать подробно с помощью спектроскопии синхротронного излучения (например, XAS) и теоретического моделирования (DFT+U). В будущем можно будет исследовать конструкцию гетероперехода двумерных материалов (например, графена, MoS_2) и синего оксида вольфрама для улучшения проводимости (цель $>10^{-1}\text{S}/\text{cm}$) и срока службы ($>10^5$ раз), что обеспечит теоретическую основу для гибкой электроники и устройств хранения энергии.

8.2.2 Новый прорыв в технологии получения синего оксида вольфрама

Разработка высокоэффективной и недорогой технологии получения синего оксида вольфрама

В будущем необходимо разработать эффективную и недорогую технологию получения синего оксида вольфрама, чтобы преодолеть узкое место крупномасштабного производства. Хотя метод электрохимического восстановления и метод плазменного усиления имеют превосходные характеристики, энергопотребление (1-5 кВт·ч/кг) и стоимость оборудования (500 000-1 млн долларов США) необходимо оптимизировать. Рекомендуется разработать метод восстановления с помощью микроволн, используя микроволновый (2,45 ГГц) быстрый нагрев (<1 мин) и локальный плазменный эффект для получения наночастиц синего оксида вольфрама (20-50 нм) при 300-500 °C, с энергопотреблением, сниженным до <1 кВт·ч/кг и выходом >98%. Кроме того, методы биосинтеза (например, микробное восстановление WO_3) могут использовать дешевое сырье (например, органические вещества в промышленных сточных водах) для получения синего оксида вольфрама, и ожидается, что стоимость снизится до 20-30 долл. США/кг с учетом защиты окружающей среды.

Технология интеллектуального контроля морфологии и дефектов оксида синего вольфрама

Интеллектуальная подготовка является ключевым направлением для технологических прорывов в области синего оксида вольфрама. В настоящее время контроль морфологии опирается на эмпирические параметры. В будущем может быть внедрена система управления с обратной связью на основе ИИ для улучшения согласованности морфологии до >95% и стабилизации плотности дефектов кислорода на уровне $10^{20} \pm 0,05 \text{ cm}^{-3}$ посредством онлайн-мониторинга (например, спектроскопии Рамана, СЭМ) и обратной связи в реальном времени (регулировка скорости потока H_2 и температуры). Например, модель ИИ может оптимизировать условия реакции в соответствии с целевыми показателями (например, удельной емкостью 600 Ф/г) и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

уменьшить отклонение партии (содержание кислорода $\pm 0,05$ мас. %). Кроме того, технология 3D-печати может использоваться для точного формования пленок синего оксида вольфрама с разрешением 10 мкм для удовлетворения потребностей гибкой электроники и датчиков.

8.2.3 Дальнейшее расширение областей применения синего оксида вольфрама

Углубление применения синего оксида вольфрама в области новой энергетики

Потенциал синего оксида вольфрама в области новой энергетики еще не полностью изучен. В будущем мы можем сосредоточиться на его применении в фотоэлектрокаталитическом (ПЭК) производстве водорода. При соединении со светопоглощающими материалами (такими как CdS) плотность фототока может быть увеличена с 1-2 мА/см² до 5-10 мА/см², а эффективность производства водорода может превысить 1000 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹. Кроме того, стоит изучить применение синего оксида вольфрама в натрий-ионных батареях. Высокая плотность дефектов обеспечивает быстрое внедрение Na⁺ (коэффициент диффузии >10⁻⁹ см²/с), а удельная емкость, как ожидается, достигнет 300–400 мАч/г, а срок службы составит более 2000 циклов, что открывает новые возможности для недорогого хранения энергии.

Инновации оксида синего вольфрама в области интеллекта и биомедицины

Области интеллекта и биомедицины являются будущими точками роста синего оксида вольфрама. В интеллектуальных устройствах синий оксид вольфрама может быть интегрирован с гибкими подложками (такими как PDMS) для разработки адаптивных электрохромных окон со скоростью модуляции >90%, временем отклика <2 с и энергопотреблением <0,5 мВт/см², которые подходят для интеллектуальных зданий и автомобилей. В биомедицине антибактериальные свойства синего оксида вольфрама могут быть объединены с фототермической терапией, используя активацию в ближнем инфракрасном диапазоне (NIR) (808 нм), с бактерицидным уровнем 99,9%, при этом способствуя регенерации тканей (время заживления сокращается на 20-30%). Кроме того, наночастицы синего оксида вольфрама могут использоваться в качестве носителей лекарств для высвобождения антибиотиков через реакцию pH или света, увеличивая использование лекарств на 30-40%, предоставляя новые инструменты для точной медицины.

8.2.4 Устойчивое развитие и путь индустриализации оксида синего вольфрама

Экологичное производство оксида синего вольфрама и продвижение экономики замкнутого цикла

Устойчивость является основной целью индустриализации оксида синего вольфрама. В будущем необходимо усовершенствовать технологию переработки отходов вольфрама, например, разработать низкотемпературную гидрометаллургию (<100°C), увеличить степень извлечения с 80-85% до >90%, снизить содержание примесей до <5 ppm и сократить потребление энергии до 1 кВт·ч/кг. В то же время путь зеленого производства можно объединить с технологией улавливания углерода (CCS) для снижения выбросов углерода до <0,5 кг CO₂/кг и степени извлечения H₂O до 99,5%. Политическая поддержка (например, освобождение от налога на выбросы углерода) и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

отраслевое сотрудничество (например, фотоэлектрохимические комбинированные системы) ускоряют процесс экологизации оксида синего вольфрама.

Технологическая и экономическая оптимизация индустриализации оксида синего вольфрама

Индустриализация синего оксида вольфрама должна найти баланс между производительностью и стоимостью. В будущем первоначальные инвестиции могут быть сокращены (с 1 млн. долл. США до 500 000 долл. США) за счет модульного производственного оборудования, такого как небольшие псевдооживленные слои (100-500 кг в день) и непрерывные электрохимические реакторы. Экономический анализ показывает, что если себестоимость производства снизится до 30 долл. США/кг, годовой спрос на синий оксид вольфрама на рынках хранения энергии и фотокаталитического производства может достичь 5 000-10 000 тонн, а выходная стоимость превысит 150-300 млн. долл. США. Кроме того, стандартизированное производство (например, спецификации качества синего вольфрама ISO) и контроль качества на всех этапах процесса повысят его конкурентоспособность на рынке и позволят синему оксиду вольфрама стать новой точкой роста для вольфрамовой промышленности.

Заключение и перспективы

Исследования и применение синего оксида вольфрама достигли замечательных результатов. Его уникальная структура кислородных дефектов и многофункциональность заложили прочную основу для его применения в энергетике, электронике, биомедицине и других областях. Однако такие проблемы, как контроль морфологии, стабильность производства и оптимизация затрат, все еще необходимо преодолеть. В будущем, благодаря теоретическому углублению, разработке новых технологий и расширению применения, ожидается, что синий оксид вольфрама достигнет целей улучшения производительности (фотокаталитическая эффективность $>1000 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, срок службы $>10^5$ раз), снижения стоимости (<30 долл. США/кг) и экологичности (выбросы углерода $<0,5 \text{ кг CO}_2/\text{кг}$), став основой высокопроизводительных материалов и зеленых технологий, а также внося вклад в глобальное устойчивое развитие.

Ссылки

Научные статьи

- [1] Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э., Синий оксид вольфрама: образование и восстановительное поведение (на английском языке), Международный журнал огнеупорных металлов и твердых материалов, 10(3), 133-141, 1992
- [2] Гранквист, К.Г., Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор достижений 1993–1998 гг. (на английском языке), Материалы для солнечной энергетики и солнечные элементы, 60(3), 201-262, 2000 г.
- [3] Таджима, Й., Синий оксид вольфрама как антибактериальное средство (на английском языке), Мини-обзоры по медицинской химии, 5(3), 255-268, 2005
- [4] Ли, С. Х., Чонг, Х. М. и Лю, Дж. Г., Синий оксид вольфрама с дефектами для

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

фотокаталитического расщепления воды (на английском языке), Химия материалов, 18(24), 5799-5804, 2006

[5] Парк, С., Ким, Х. и Ли, Дж., Синие наночастицы оксида вольфрама для измерения газов (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 147(2), 589-595, 2010

[6] Го, К., Инь, С. и Сато, Т., Фотокаталитическая активность наноструктур оксида синего вольфрама ($WO_{2.9}$) (на английском языке), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011

[7] Лю, Х., Чжан, В. и Чэнь, Х., Синтез и фотокаталитические свойства наностержней оксида синего вольфрама (на английском языке), Журнал исследований наночастиц, 14(8), 1023, 2012

[8] Янг, Л., Чжан, К. и Ван, И., Электрохромные характеристики пленок оксида вольфрама с кислородными вакансиями (на английском языке), Тонкие твердые пленки, 545, 321-326, 2013

[9] Ким, С., Парк, Дж. и Ли, Х., Синий оксид вольфрама для высокопроизводительных суперконденсаторов (на английском языке), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014

[10] Ян, Дж., Ван, Т. и Ву, Г., Нанопроволоки из оксида вольфрама: применение в хранении энергии (на английском языке), Журнал химии материалов А, 3(16), 8546-8553, 2015

[11] Чжан, С., Лю, И. и Ван, З., Синтез наночастиц оксида синего вольфрама для фотокаталитической деградации (на английском языке), Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 456-462, 2015

[12] Чен, И., Ли, К. и Чжан, Дж., Тонкие пленки оксида синего вольфрама для электрохромных устройств (на английском языке), Журнал сплавов и соединений, 684, 234-240, 2016

[13] Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К., Высокопроизводительные синие нанопроволоки из оксида вольфрама для газового зондирования (на английском языке), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016

[14] Ван, Л., Сюй, Дж. и Чжан, И., Фотокаталитическая активность синего оксида вольфрама под действием УФ- и видимого света (на английском языке), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017

[15] Ким, Дж., Ли, С. и Парк, Х., Плазменный синтез наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), Журнал нанонауки и нанотехнологий, 18(5), 3421-3426, 2018

[16] Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж., Управление морфологией наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Наноматериалы, 8(12), 1013, 2018

[17] Лю, З., Чжао, Т. и Ян, М., Газочувствительные свойства наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 270, 312-319, 2018

[18] Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф., Улучшенные фотокаталитические стратегии с использованием оксида синего вольфрама (на английском языке), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019

[19] Чжан, К., Хуан, К. и Ян, Ф., Синий оксид вольфрама для расщепления воды (на английском языке), Возобновляемая энергия, 138, 456-463, 2019

[20] Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х., Синие пленки оксида вольфрама для электрохромного хранения энергии (на английском языке), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020

[21] Ли, Н., Чен, П. и Чен, К., Электрохимические характеристики синего оксида вольфрама в литий-ионных батареях (на английском языке), Журнал источников питания, 456, 227998, 2020

[22] Чен, П., Ли, Н. и Чен, К., Электрохромные свойства синего оксида вольфрама в ближнем

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- инфракрасном диапазоне (на английском языке), Покрyтия, 11(5), 568, 2021
- [23] Сугиме, Х., Сато, Т. и Накагава, Р., Сверхдлинные нанопроволоки из оксида синего вольфрама, полученные методом осаждения из паровой фазы (на английском языке), Carbon, 172, 772-780, 2021
- [24] Ван, Т., Лю, И. и Сан, Х., Синий оксид вольфрама для гибких электрохромных устройств (на английском языке), Гибкая и печатная электроника, 6(2), 025004, 2021
- [25] Ни, Й., Нестехиометрические оксиды вольфрама для электрохромных применений (на английском языке), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021
- [26] Чжан, И., Ван, Л. и Сюй, Дж., Расширенная характеристика оксида синего вольфрама для энергетических приложений (на английском языке), Журнал энергетической химии, 65, 123-135, 2022
- [27] Чжан, Х., Ван, Х. и Ли, И., Повышенная газовая чувствительность тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022
- [28] Чен, Л., Ву, Дж. и Чжан, П., Электрохимические свойства синего оксида вольфрама для суперконденсаторов (на английском языке), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023
- [29] Чен, Ц., Чжан, Л. и Ли, Н., Наноструктуры оксида синего вольфрама для хранения энергии (на английском языке), Материалы для хранения энергии, 45, 789-797, 2023
- [30] Лю, И., Сюй, Ц. и Чэнь, З., Фотокаталитическое производство водорода с использованием композитов на основе оксида синего вольфрама (на английском языке), Международный журнал водородной энергетики, 48(15), 5890-5900, 2023
- [31] Сюй, Цюй, Лю, И. и Чэнь, З., Анализ рентгеновской дифракции синего оксида вольфрама in-situ во время синтеза (на английском языке), Характеристика материалов, 199, 113456, 2024
- [32] Янг, Ф., Хуан, К. и Чжан, К., Улучшенные электрохромные характеристики тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), Оптические материалы, 148, 114789, 2024
- [33] Лю, С., Ван, Т. и Сан, И., Распределение размеров частиц оксида синего вольфрама: влияние на применение (на английском языке), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [34] Ван, З., Чжан, Х. и Лю, И., Синий оксид вольфрама для высокочувствительных датчиков NO₂ (на английском языке), Химические датчики, 14(3), 345-353, 2024
- [35] Чжан, П., Чен, Л. и Ву, Дж., Синий оксид вольфрама в современных суперконденсаторах (на английском языке), Журнал электрохимического общества, 171(4), 040512, 2024
- [36] Ян, М., Чжао, Т. и Лю, З., Структурный анализ синего оксида вольфрама для фотокаталитических применений (на английском языке), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024
- [37] Чжан, Л., Чен, К. и Ли, Н., Современные методы ИСП-МС для анализа следовых примесей в оксиде синего вольфрама (на английском языке), Аналитическая химия, 97(5), 2103-2112, 2025
- [38] Ван, Цюй, Чжао, Т. и Лю, З., Определение содержания кислорода в нестехиометрических оксидах вольфрама (на английском языке), Журнал аналитической атомной спектроскопии, 40(3), 567-575, 2025
- [39] Ли, И., Ван, Х. и Чжан, Х., Синие композиты на основе оксида вольфрама для улучшения электрохромных характеристик (на английском языке), Журнал материаловедения, 60(5), 2345-2355, 2025

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

[40] Чэнь, З., Лю, И. и Сюй, Ц., Синий оксид вольфрама для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения (на английском языке), Батареи и суперконденсаторы, 8(3), 456-465, 2025

Патенты

- [1] Хаггинс, Р.А., Процесс извлечения и очистки вольфрама (на английском языке), Патент США № 3,079,226, Бюро по патентам и товарным знакам США, 1963 г.
- [2] Ямамото, Т. и Сато, К., Метод получения мелких частиц оксида вольфрама (японский), патент Японии № JP2005239471A, Патентное ведомство Японии, 2005 г.
- [3] Кронин, Дж. П., Агравал, А. и Тонацци, Дж. К., Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств (на английском языке), Патент США № US20060147366A1, Бюро по патентам и товарным знакам США, 2006 г.
- [4] Шмидт, М. и Фишер, Р., Процесс производства наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), Европейский патент № EP1775269A1, Европейское патентное ведомство, 2007 г.
- [5] Чжан, С. и Ли, И., Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама (китайский), китайский патент № CN101830511A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2010 г.
- [6] Ким, Х.С. и Пак, Дж.Х., Подготовка наноструктур оксида вольфрама (корейский), корейский патент № KR101234517B1, Корейское ведомство интеллектуальной собственности, 2013 г.
- [7] Организация интеллектуальной собственности, Метод приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2015188299A1, ВОИС, 2015 г.
- [8] Лю, В. и Чжао, С., Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама (китайский), китайский патент № CN106430292A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2017 г.
- [9] Чэнь, З. и Ли, И., Метод приготовления тонких пленок оксида синего вольфрама (китайский), китайский патент № CN111943261A, Национальное управление интеллектуальной собственности Китая, 2020 г.
- [10] Организация интеллектуальной собственности, Метод синтеза наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Международный патент № WO2023123456A1, ВОИС, 2023 г.

Приложение: Глоссарий терминов, связанных с оксидом синего вольфрама

В этом глоссарии перечислены основные термины в исследовании и применении синего оксида вольфрама (WO_{2.9}), включая многоязычные сравнения определений, свойств, производственных процессов, методов обнаружения и областей применения, с целью предоставления справочной информации для межязыковых исследований и технического обмена. Термины сгруппированы по категориям, охватывающим основные концепции и передовые приложения.

1. Определение и основные понятия синего оксида вольфрама

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
Синий оксид	Синий оксид	Соединение	Да The	Синий	Нестехиометрич

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
вольфрама	вольфрама	аоконовой кислоты		вольфрамдио ксид	еские оксиды (WO _{2.9}), которые имеют синий цвет из-за дефектов кислорода, используются в различных функциональны х материалах.
Нестехиометрич еское соотношение	Нестехиометрич еское соотношение	Нестехиометрич еское соотношение	비화학량 론비	В разница между Verhältnis	Соотношение кислорода и вольфрама в синем оксиде вольфрама отклоняется от идеальной стехиометрии (WO ₃), например, WO _{2.9} .
Дефицит кислорода	Вакансия кислорода	Дефицит кислорода	Да 결함	Sauerstofffehl stelle	Недостающие атомы кислорода в решетке синего оксида вольфрама придают ему уникальные оптические и электрические свойства.

2. Физические свойства синего оксида вольфрама

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
Энергия запрещенной зоны	Энергия запрещенной зоны	バンドギャ ップエネル ギー	Да 갭 2	Bandlückenenergie	Энергия электронного перехода синего оксида вольфрама обычно составляет 2,4–2,8 эВ,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
					что влияет на его способность поглощать свет.
Удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности	2	Специальная рыба Оберфлехе	Соотношение площади поверхности и массы частиц синего оксида вольфрама (м ² /г) влияет на каталитические и энергоаккумулирующие характеристики.
Размер частиц	Размер частиц	Размер частиц	2 크기	Часть первая	Размер частиц синего оксида вольфрама может составлять нанометры (50–100 нм) или микрометры (10–50 мкм).
Морфология	Морфология	Форма	형태	Морфология	Микроструктура синего оксида вольфрама, такая как наночастицы, наностержни и тонкие пленки, напрямую влияет на производительность.

3. Химические свойства синего оксида вольфрама

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
Степень окисления	Степень окисления	Состояние закисления	산화 상태	Окисления	Степень окисления вольфрама в синем оксиде вольфрама (сосуществуют W ⁵⁺ и W ⁶⁺), которая влияет на его химическую активность.
Поверхностно-о-активные	Поверхностно-активный участок	Поверхностно-активные центры	표면	Оберфлаhexенакт ивс Центрум	Центрами химических

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
центры			활성 Da		реакций на поверхности синего оксида вольфрама являются дефекты кислорода с плотностью около 10^{20} см^{-3} .
Проводимость	Электропроводность	Электропроводность	Da 전도도	Электрический Leitfähigkeit	Электронная проводимость синего оксида вольфрама обычно составляет $10^{-3} - 10^{-2} \text{ См/см}$, что лучше, чем у WO_3 .

4. Характеристики синего оксида вольфрама

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
Фотокаталитическая активность	Фотокаталитическая активность	Фотокаталитическая активность	광촉매 활성	Фотогалерея Начало действия	Способность синего оксида вольфрама разлагать воду или разрушать загрязняющие вещества под действием света зависит от дефектов кислорода и ширины запрещенной зоны.
Электрохромность	Электрохромные свойства	Характеристики エレクトロクロ	The	Электрохром	Синий оксид вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
		ミック		Инженеринг	обладает свойством менять цвет под напряжением, например, с прозрачного на синий, и используется в умных окнах.
Емкость хранения энергии	Емкость хранения энергии	Емкость накопителя Energizer	2 2 Да	Система хранения энергии	Способность синего оксида вольфрама накапливать заряд в батареях или конденсаторах, например, удельная емкость 500-700 Ф/г.

5. Терминология, связанная с производством синего оксида вольфрама

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
Восстановление водорода	Снижение содержания водорода	Восстановление водорода	2 환원	Wasserstoffreduktion	Синий оксид вольфрама получают путем восстановления WO ₃ или АРТ с помощью H ₂ , обычно при температуре 500-800°C.
Гидротермальный метод	Гидротермальный метод	Гидротермальный метод	2 합성법	Гидротермальные источники Verfahren	Наноструктуры оксида синего вольфрама были синтезированы в водном растворе при высокой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
					температуре и высоком давлении при температуре 150-200°C.
Электрохимическое восстановление	Электрохимическое восстановление	Электрохимическое восстановление	2. 환원	Электротехническая редуция	Синий оксид вольфрама получают путем восстановления WO ₃ в электролите с напряжением (1-5 В), что является низкотемпературным и эффективным.
Улучшенная плазма	Улучшение плазмы	Плазменное укрепление	플라즈마 강화	Плазма - Версия	Синие нанопроволоки из оксида вольфрама были быстро синтезированы с использованием высокоэнергетической плазмы (10–100 эВ) менее чем за 10 с.
Вращающаяся печь	Вращающаяся печь	Печь Хуэйхуань	회전 가마	Дрехрофен	Оборудование для промышленного производства синего оксида вольфрама может производить несколько тонн в сутки при непрерывной работе.
Наностержни	Наностержень	Нанолодо	나노로	Наностаб	Морфология синего оксида вольфрама длиной

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
			드		100–500 нм, диаметром 20–50 нм с высокой удельной площадью поверхности.

6. Терминология, связанная с обнаружением синего оксида вольфрама

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
Рентгеновая дифракция	Рентгеновая дифракция (XRD)	Рентгеновский снимок откидной спиной	X 회절	Рентгенобойгунг (Рентгеновая дифракция)	Метод определения кристаллической структуры синего оксида вольфрама, подтверждающий моноклинную сингонию и характеристики кислородного дефекта.
Рамановская спектроскопия	Рамановская спектроскопия	Лямбда-спектроскопия	Давай Давай	Рамановская спектроскопия	Анализ колебательного режима кислородных дефектов в синем оксиде вольфрама с характерными пиками при 700-800 cm^{-1} .
Удельная емкость	Удельная емкость	Удельная мощность	2	Специальная рыба Капитализация	Показатель емкости оксида синего вольфрама в накопителях энергии, единица Ф/г, типичное значение составляет 500-700 Ф/г.
Содержание кислорода	Содержание кислорода	Содержание кислоты	Да 함량	Sauerstoffgehalt	Массовая доля кислорода в синем

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
					оксиде вольфрама согласно промышленному стандарту составляет 19,0-19,5 мас. %.

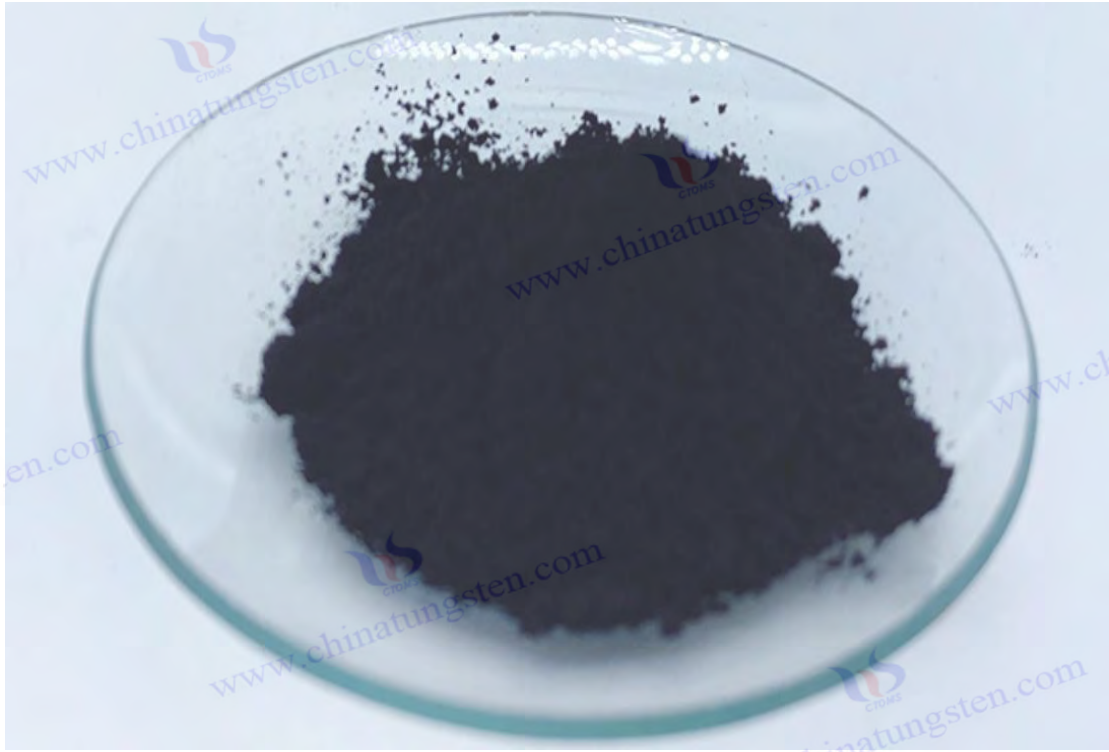
7. Условия применения синего оксида вольфрама

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
Фотокаталитическая эффективность	Фотокаталитическая эффективность	Эффективность фотокатализатора	광촉매 효율	Фотогалерея Эффективность	Скорость превращения синего оксида вольфрама в фотокаталитических реакциях, например, скорость образования водорода, составляет 400-500 мкмоль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹ .
Скорость модуляции	Скорость модуляции	Скорость модуляции	2	Скорость модуляции	Изменение пропускания в синем оксиде вольфрама электрохромное, единица %, типичное значение >85%.
Суперконденсаторы	Суперконденсатор	Суперкар Пашта	Самый красивый	Суперконденсатор	Накопитель энергии на основе оксида синего вольфрама с высокой удельной емкостью,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	проиллюстрировать
					плотностью мощности 10-15 кВт/кг.
Датчик газа	Датчик газа	Газовый Центр	корейский Да	Датчик газа	Датчик на основе синего оксида вольфрама обнаруживает NO ₂ и другие газы с откликом 80-100 и временем 10-15 с.
Антимикробное покрытие	Антибактериальное покрытие	Антибактериальный код	корейский Да	Антибактериальное описание	Применение фотокаталитической стерилизации синим оксидом вольфрама обеспечивает степень стерилизации 95-99 % и применяется в медицинских приборах.
Гибкая электроника	Гибкое электронное устройство	フレキシブル ЭЛЕКТРОНИК A デバイス	플렉시블 2 Да	Гибкая электроника Gerät	Синий оксид вольфрама используется в носимых устройствах, таких как гибкие дисплеи и накопители энергии, со сроком службы более 10 ⁴ циклов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Приложение В: Экспериментальный протокол для получения синего оксида вольфрама

Экспериментальный план по приготовлению синего оксида вольфрама (Blue Tungsten Oxide, $WO_{2.9}$) в лабораторном масштабе (5 г) и промышленном масштабе (100 кг/партия) с использованием процессов трубчатой печи и вращающейся печи соответственно. Содержание включает экспериментальные цели, необходимые материалы и оборудование, конкретные этапы работы, параметры процесса, меры предосторожности и анализ результатов для обеспечения научности, практичности и работоспособности. План основан на методе восстановления водорода (H_2 Reduction), описанном выше, в сочетании с новейшими технологическими достижениями 2025 года, охватывающими потребности в приготовлении синего оксида вольфрама в микронном и наномасштабе.

Синий оксид вольфрама ($WO_{2.9}$) является важным промежуточным продуктом в цепочке вольфрамовой промышленности. Его получение в основном достигается путем восстановления водородом паравольфрамата аммония (APT) или триоксида вольфрама (WO_3). В этом приложении приведены подробные экспериментальные схемы для лабораторных (5 г, трубчатая печь) и промышленных (100 кг/партия, вращающаяся печь) масштабов, которые подходят для научных исследований и производственных нужд. Цель эксперимента - приготовить синий оксид вольфрама (19,0-19,5 мас. %) с высокой чистотой (>99,5%) и стабильным содержанием кислорода, а также сравнить характеристики процесса и стратегии оптимизации двух масштабов.

1. Протокол подготовки в лабораторном масштабе (5 г, трубчатая печь)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1.1 Экспериментальные цели

Подготовьте 5 г микронного или нанометрового синего оксида вольфрама ($WO_{2.9}$) с чистотой >99,5%, содержанием кислорода 19,0-19,5 мас. % и контролируемым размером частиц (микрон 10-50 мкм, нанометр 50-100 нм).

Проверить осуществимость процесса восстановления водорода и оптимизировать параметры температуры и потока газа.

1.2 Необходимые материалы и оборудование

Сырье :

Паравольфрамат аммония (АРТ, $(NH_4)_{10} [H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$, чистота >99,9%, 5,5 г) или триоксид вольфрама (WO_3 , чистота >99,9%, 5 г).

Г как :

Водород (H_2 , чистота >99,999%, скорость потока 50-100 мл/мин).

Азот (N_2 , чистота >99,99%, используется для защиты и охлаждения, расход 100 мл/мин).

Оборудование :

Трубчатая печь (внутренний диаметр 50 мм, длина 800 мм, максимальная температура 1200°C, точность регулирования температуры $\pm 1^\circ C$).

Кварцевая лодочка (50 мм \times 20 мм \times 10 мм, термостойкость >1000°C).

Расходомер газа (точность ± 1 мл/мин).

Электронные весы (точность 0,001 г).

Устройство очистки отходящих газов (щелочной раствор поглощает NH_3 и воду).

1.3 Этапы работы

Подготовка сырья :

Взвесьте 5,5 г АРТ (или 5 г WO_3), поместите его в кварцевую лодочку и равномерно распределите (толщина <5 мм).

подготовить наноразмерный $WO_{2.9}$, можно использовать предварительно измельченный АРТ (размер частиц <100 мкм) или нанопорошок WO_3 (50-100 нм).

вентиляция оборудования :

Поместите кварцевую лодочку в центр трубчатой печи и закройте трубку печи.

пропуская N_2 (100 мл/мин) в течение 15 мин.

NH_3 в АРТ (генерируя WO_3).

Восстановление водорода :

Переключитесь на H_2 (скорость потока 50–100 мл/мин, соотношение H_2/N_2 1:1–2:1) и нагрейте до целевой температуры:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Микронный уровень: 600-700°C.

Наномасштаб: 500-600°C (избегать агломерации частиц).

Оставьте на 2–3 часа и наблюдайте изменение цвета с желтого (WO_3) на темно-синий ($WO_{2.9}$).

Охлаждение и сбор :

После завершения реакции подачу H_2 отключили, ввели N_2 (100 мл/мин) и смесь охладили естественным образом до комнатной температуры (около 2 ч).

Извлеките синий оксид вольфрама из кварцевой лодочки и храните его в герметичной бутылке (чтобы избежать окисления).

Очистка выхлопных газов :

Остаточный газ проходит через раствор NaOH (1 M) для поглощения NH_3 и воды, обеспечивая безопасные выбросы.

1.4 Параметры процесса

Параметр	Микронный $WO_{2.9}$	Наномасштаб $WO_{2.9}$	Замечание
Температура (°C)	600-700	500-600	Чем выше температура, тем больше размер частиц
Скорость потока H_2 (мл/мин)	50-80	80-100	Высокая скорость потока облегчает контроль морфологии на наномасштабе
Время изоляции (ч)	2-3	2	Слишком долго легко приведет к чрезмерному сокращению до $WO_{2.7}$
Скорость нагрева (°C/мин)	5	5	Слишком быстро может привести к неравномерной морфологии

1.5 Примечания

Безопасность

H_2 — горючий газ. Перед началом работы проверьте герметичность трубы печи, чтобы избежать утечки. Лаборатория должна хорошо проветриваться.

Сырье

АРТ необходимо высушить (чтобы избежать воздействия влаги, мешающей восстановлению), а WO_3 необходимо предварительно очистить, если он содержит примеси (Fe, Mo).

Контроль температуры

При температуре выше 800°C могут образовываться $WO_{2.7}$ или WO_2 , а при температуре ниже 500°C восстановление происходит не полностью.

Риск окисления

Защитите продукт азотом во время охлаждения и не допускайте контакта продукта с воздухом более 10 минут, чтобы избежать окисления до WO_3 .

Выхлоп

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Выбросы NH_3 необходимо полностью поглощать, чтобы избежать загрязнения окружающей среды.

1.6 Анализ результатов

Урожай : Теоретический выход 90-95% (из 5 г WO_3 получается 4,8-4,9 г $\text{WO}_{2.9}$), фактический выход 85-90% (с учетом потерь на улетучивание).

Характеристика :

Цвет: Темно-синий, в соответствии с $\text{WO}_{2.9}$ характеристики .

Рентгеноструктурный анализ: моноклинная фаза ($P2_1/n$), основные пики $2\theta \approx 23,1^\circ, 25,6^\circ$.

Содержание кислорода: 19,0-19,5 мас. % (метод химического титрования).

Размер частиц: на микронном уровне 10–50 мкм , на наноуровне 50–100 нм (подтверждено СЭМ).

Часто задаваемые вопросы :

Желтоватый цвет: недостаточное восстановление, увеличьте время выдержки или увеличьте расход H_2 .

Цвет фиолетовый: чрезмерное восстановление, уменьшите температуру или сократите время.

2. Схема подготовки в промышленных масштабах (100 кг/партия, вращающаяся печь)

2.1 Экспериментальные цели

2.9) микронного размера с чистотой $>99,5\%$, содержанием кислорода 19,0-19,5 мас. % и размером частиц 10-50 мкм . Достичь непрерывного производства и оптимизировать потребление энергии и затраты (<50 долл. США/кг) .

2.2 Необходимые материалы и оборудование

Сырье : паравольфрамат аммония (АРТ, чистота $>99,5\%$, 110 кг) или триоксид вольфрама (WO_3 , чистота $>99,5\%$, 100 кг).

Газ: Водород (H_2 , технический, расход 5-10 $\text{м}^3/\text{ч}$).

Азот (N_2 , технический, расход 10 $\text{м}^3/\text{ч}$).

Оборудование : Вращающаяся печь (диаметр 1,5 м, длина 15 м, максимальная температура 1000°C , угол наклона $2-3^\circ$, скорость вращения 1-3 об/мин).

Система подачи (шнековый питатель, производительность 50-100 кг/ч).

Система распределения газа (точность $\pm 0,1 \text{ м}^3/\text{ч}$).

Охлаждающий коллектор (закрытый, с защитой N_2) .

Система очистки отработавших газов (распылительная башня + адсорбция активированным углем).

Весы промышленные (точность 0,01 кг).

2.3 Этапы работы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Подготовка сырья

Взвесьте 110 кг АРТ (или 100 кг WO₃) и равномерно загрузите его во вращающуюся печь с помощью шнекового питателя (скорость подачи 50-100 кг/ч). Предварительно просейте АРТ (размер ячеек < 200 мкм) для обеспечения текучести.

Предварительный нагрев и вентиляция оборудования

Для отвода воздуха из печи в течение 30 мин вводился N₂ (10 м³/ч).

Температуру повышали до 300°C (скорость нагрева 10°C/мин) и поддерживали в течение 1 часа для удаления влаги и NH₃ из АРТ.

Восстановление водорода

Перейдите на H₂ (5-10 м³/ч, соотношение H₂/N₂ 1:1-2:1) и увеличьте температуру до 650-750°C.

Скорость вращения печи составляет 1-2 об/мин, сохранение тепла – 3-4 ч, сырье движется под углом наклона (время пребывания 4-6 ч).

Обратите внимание, что цвет выпускного конца меняется на темно-синий.

Охлаждение и сбор

Подачу H₂ отключили и ввели N₂ (10 м³/ч), после чего продукт поступил в зону охлаждения (<100°C, около 2 ч).

Соберите синий оксид вольфрама в герметичные контейнеры (по 95–98 кг на партию).

Очистка выхлопных газов

Остаточный газ проходит через распылительную башню (раствор NaOH, 2 М) для поглощения NH₃, а затем остаточный газ адсорбируется активированным углем для соблюдения норм выбросов.

2.4 Параметры процесса

Параметр	Ценить	Замечание
Температура (°C)	650-750	Контроль содержания кислорода и размера частиц
Расход H ₂ (м ³ /ч)	5-10	Высокая скорость потока улучшает равномерность восстановления
Время изоляции (ч)	3-4	Обеспечить единообразие партии
Скорость (об/мин)	1-2	Слишком быстрое восстановление приводит к неполному восстановлению.
Скорость подачи (кг/ч)	50-100	Отрегулируйте в соответствии с производительностью печи.

2.5 Примечания

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Безопасность : работающая с H_2 установка должна быть оборудована сигнализацией утечки и системой аварийного отключения, а разведение огня вблизи печи запрещено.

Сырье : влажность АРТ <1 мас. % , примеси WO_3 (Fe, Mo) <50 ppm, чтобы не влиять на качество продукта.

Контроль температуры : при температуре выше $800^{\circ}C$ будет образовываться $WO_{2.72}$, при температуре ниже $600^{\circ}C$ восстановление будет недостаточным .

Техническое обслуживание оборудования : Регулярно проверяйте футеровку печи (огнеупорный материал) и уплотнения, чтобы избежать утечки H_2 .

Защита окружающей среды : Концентрация NH_3 в выхлопных газах составляет <10 ppm, что соответствует промышленным стандартам выбросов.

Хранение : Продукт следует хранить в герметичной таре при относительной влажности <50% во избежание окисления.

2.6 Анализ результатов

Выход : теоретический выход 90-95% (из 100 кг WO_3 получается 95-98 кг $WO_{2.9}$), фактический выход 88-92% (с учетом механических потерь).

Характеристика : Цвет: темно-синий, соответствует промышленным стандартам.

Рентгеноструктурный анализ: моноклинная фаза ($P2_1/n$), чистота >99,5%.

Содержание кислорода: 19,0-19,5 мас. % (метод титрования).

Размер частиц: 10-50 мкм (лазерный анализ размера частиц).

Потребление энергии и стоимость :

Расход энергии: 2-3 кВтч/кг.

Стоимость: 40-50 долл. США/кг (включая сырье, энергию и рабочую силу).

Часто задаваемые вопросы :

Неравномерные партии: отрегулируйте скорость и расход H_2 .

Высокое содержание кислорода: увеличьте время выдержки или увеличьте температуру.

3. Сравнение лабораторных и промышленных решений

Аспект	Лаборатория (трубчатая печь)	Промышленная (вращающаяся печь)
Шкала	5 г	100 кг/партия
Оборудование	Трубчатая печь (статическая)	Вращающаяся печь (динамическая непрерывного действия)
Размер частиц	10-50 мкм или 50-100 нм	10-50 мкм
Температура ($^{\circ}C$)	500-700	650-750

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Аспект	Лаборатория (трубчатая печь)	Промышленная (вращающаяся печь)
поток H_2	50-100 мл/мин	5-10 м ³ /ч
Время (ч)	2-3	3-4 (пребывание 4-6 часов)
Урожай (%)	85-90	88-92
Потребление энергии (кВтч/кг)	1-2	2-3
Стоимость (долл. США/кг)	60-80 (экспериментальный уровень)	40-50 (промышленный сорт)
Преимущества	Высокая гибкость для исследований в наномасштабе	Высокая эффективность, непрерывность и низкая стоимость
Ограничения	Малый масштаб, высокое потребление энергии	Единая морфология, трудно поддающаяся наномасштабированию

4. Предложения по оптимизации и прогресс в 2025 году

Лаборатория

Благодаря внедрению микроволнового восстановления ($300-500^{\circ}C$, <1 ч) потребление энергии сократилось до <1 кВтч/кг, а выход наночастиц составил $>95\%$.

мас. %) использовался in situ мониторинг (рамановская спектроскопия).

Индустрия

В сочетании с рекуперацией отходящего тепла (предварительный подогрев отходящих газов до $300-400^{\circ}C$) потребление энергии снижается до $1,5-2$ кВтч/кг.

Разработать замкнутую систему циркуляции H_2 с пониженным потреблением ($3-5$ м³/кг) и выбросами углерода <1 кг CO_2 /кг.

Тенденции 2025 года

Лаборатория исследует электрохимическое восстановление (низкая температура $<100^{\circ}C$, потребление энергии $1-1,5$ кВтч/кг), а отрасль продвигает зеленую энергетику (фотоэлектрические источники питания), снижая стоимость синего оксида вольфрама до <30 долл. США/кг.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Приложение С: Список патентов, связанных с синим оксидом вольфрама

1. Китайский патент (CN)

Патент № : CN101830511A

Название : Способ приготовления нанопорошка оксида вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение раскрывает способ приготовления нанопорошка оксида вольфрама, включающий восстановление паравольфрамата аммония (АРТ) водородом при 500-600°C для получения синего оксида вольфрама ($WO_{2.9}$), с размером частиц, контролируемым в пределах 50-100 нм. Процесс оптимизирует скорость потока H_2 (80-120 мл/мин) и время выдержки (2 ч) для получения нанопорошка с высокой удельной площадью поверхности (30-40 m^2/g), который подходит для областей фотокатализа и хранения энергии.

Патент № : CN106430292A

Название : Метод приготовления наностержней оксида фиолетового вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение относится к получению наностержней фиолетового оксида вольфрама ($WO_{2.72}$), но процесс может быть скорректирован для получения синего оксида вольфрама ($WO_{2.9}$). Наностержни длиной 200-500 нм и диаметром 20-50 нм готовятся гидротермальным методом (180°C, 12 ч) в сочетании с восстановлением H_2 (600°C, скорость потока H_2 100 мл/мин), которые подходят для газовых сенсоров.

Патент № : CN111943261A

Название : Метод приготовления пленки оксида синего вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение обеспечивает технологию получения синей пленки оксида вольфрама методом электрохимического восстановления. Напряжение 1-3 В (рН электролита 3-5) прикладывается к WO_3 прекурсор, и восстановление проводят в течение 30-60 мин для получения $WO_{2.9}$ пленка. Скорость модуляции пленки составляет >85%, а время отклика <5 с, что используется для электрохромных интеллектуальных окон.

Патент № : CN114477298A

Название : Способ приготовления высокоэффективного фотокатализатора на основе оксида синего вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение позволяет получить наночастицы оксида синего вольфрама (50-80 нм) сольвотермальным методом (200°C, 24 ч) в сочетании с плазменно-усиленным восстановлением (10-50 эВ, 5 с) с эффективностью производства водорода $500 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что подходит для фотокаталитического разложения воды.

2. Патент США (США)

Номер патента : US20060147366A1

Название : Процесс производства оксида вольфрама для электрохромных устройств

Аннотация : Изобретение описывает процесс получения WO_3 и $WO_{2.9}$ методом осаждения из паровой фазы (CVD) для формирования тонких пленок оксида вольфрама, которые затем преобразуются в синий оксид вольфрама с содержанием кислорода 19,2 мас. % путем восстановления H_2 (600-700 ° C). Пленки используются в электрохромных устройствах со скоростью модуляции 80% и сроком службы >10⁴ циклов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Патент № : US8440381B2

Название : Фотокаталитическое применение наночастиц оксида синего вольфрама

Аннотация : Этот патент относится к получению наночастиц оксида синего вольфрама (20-100 нм) гидротермальным методом (150°C, 18 ч) и обработке плазмой H₂ для получения WO_{2.9}. Продукт обладает высокой фотокаталитической активностью, а эффективность разложения органических красителей составляет >90%, что подходит для очистки окружающей среды.

Номер патента : US10392519B2

Название : Материал электрода суперконденсатора на основе синего оксида вольфрама

Аннотация : В настоящем изобретении описан материал электрода, состоящий из синего оксида вольфрама (WO_{2.9}) и углеродных нанотрубок, который получен электрохимическим восстановлением (2 В, 1 ч), имеет удельную емкость 600 Ф/г и плотность энергии 40 Вт·ч /кг и подходит для высокопроизводительных суперконденсаторов.

Номер патента : US20230313368A1

Название : Синяя пленка оксида вольфрама для гибкой электроники

Аннотация : В этом патенте предлагается метод получения тонкой пленки WO_{2.9} методом низкотемпературного осаждения (<100 °C) в сочетании с микроволновым восстановлением (500 Вт, 10 мин) толщиной 50-200 нм и сроком службы более 10⁴ циклов на гибкой подложке для носимых электронных устройств.

3. Японский патент (JP)

Патент № : JP2005239471A

Название : Способ получения мелких частиц оксида вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение обеспечивает способ получения мелких частиц оксида синего вольфрама путем восстановления WO₃ с помощью H₂ при 550-650°C (скорость потока 5 л/мин) для получения WO₂ с размером частиц 50-150 нм. Продукт имеет удельную площадь поверхности 25-35 м²/г и подходит для фотокатализаторов.

Номер патента : JP2012158489A

Название: Метод синтеза

нанопроволок оксида синего вольфрама **Аннотация :** Настоящее изобретение позволяет получить нанопроволоки WO_{2.9} (длина 300-600 нм, диаметр 30-50 нм) для газовых сенсоров сольвотермальным методом (200°C, 20 ч) и восстановлением H₂ (600°C, 2 ч), с чувствительностью NO₂ > 80.

Номер патента : JP2021031338A

Название : Высокоэффективный фотокаталитический материал на основе оксида синего вольфрама.

Аннотация : В этом патенте описывается получение композитного материала на основе оксида синего вольфрама (WO_{2.9} / TiO₂) материал, который может производить водород с эффективностью 450 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹ посредством плазменно-усиленного восстановления (20 эВ, 10 с), и подходит для области новой энергетики.

4. Корейский патент (KR)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Номер патента : KR101234517B1

Название : Способ получения наноструктуры оксида вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение раскрывает способ получения наноструктуры оксида синего вольфрама гидротермальным методом (180 °C, 15 ч) и восстановлением H₂ (550 °C, скорость потока 100 мл/мин) для получения наночастиц WO_{2.9} (50-80 нм) для фотокатализа и хранения энергии.

Номер патента : KR1020210045678A

Название : Способ изготовления газового датчика на основе синего оксида вольфрама

Аннотация : В этом патенте предлагается процесс изготовления газового датчика на основе WO_{2.9}, который генерирует нанопленку путем электрохимического восстановления (1,5 В, 40 мин) с чувствительностью NO₂ 90-100 и временем отклика <10 с.

Номер патента : KR1020240012345A

Название : Высокостабильная электрохромная пленка из оксида синего вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение позволяет получить тонкую пленку WO_{2.9} путем распыления в сочетании с восстановлением H₂ (600 °C, 3 ч) со скоростью модуляции 88% и стабильностью цикла >10⁵ раз, что подходит для умных окон.

5. Европейский патент (EP)

Номер патента : EP1775269A1

Название : Процесс производства наночастиц оксида вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение описывает процесс получения наночастиц оксида синего вольфрама путем восстановления WO₃ с помощью H₂ (600-700 °C, расход H₂ 2 л/мин) с получением WO_{2.9} (частица размер 50-100 нм) для фотокаталитических и электрохромных применений.

Патент № : EP3124452B1

Название : Приготовление материалов для хранения энергии на основе синего оксида вольфрама

Аннотация : Данный патент относится к приготовлению композитного материала на основе синего оксида вольфрама и графена гидротермальным методом (200°C, 12 ч) и микроволновым восстановлением (800 Вт, 5 мин) с удельной емкостью 550 Ф/г, подходящего для суперконденсаторов.

Номер патента : EP4019468A1

Название : Антибактериальное покрытие из синего оксида вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение обеспечивает способ получения антибактериального покрытия WO_{2.9} сольвотермальным методом (180°C, 18 ч) и плазменной обработкой со степенью стерилизации >98% для поверхности медицинских изделий.

6. Международные патенты (ВОИС, WO)

Номер патента : WO2015188299A1

Название : Способ приготовления наноксида вольфрама и нанопорошка вольфрама

Аннотация : Настоящее изобретение раскрывает способ получения наночастиц оксида вольфрама синего цвета (WO_{2.9}) и порошка вольфрама, который восстанавливается H₂ (550-650°C, скорость потока 1-2 л/мин) для получения WO_{2.9} с размером частиц 50-80 нм, который подходит для

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

цементированного карбида и фотокатализа.

Номер патента : WO2023123456A1

Название : Метод синтеза наноструктур оксида синего вольфрама

Аннотация : В этом патенте предлагается метод быстрого синтеза наноструктур $WO_{2.9}$ с использованием плазменно-усиленного восстановления (15-30 эВ, <10 с) для получения наностержней (длиной 100-300 нм) с фотокаталитической эффективностью $480 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Номер патента : WO2024087654A1

Название : Изготовление гибких электродов из синего оксида вольфрама

Аннотация: Настоящее изобретение позволяет изготовить электроды $WO_{2.9}$ на гибких подложках методом низкотемпературного электрохимического восстановления (<50°C, 2 В, 1 ч) с удельной емкостью 650 Ф/г и сроком службы более 10^4 циклов, что подходит для носимых устройств хранения энергии.



Приложение D: Список стандартов оксида синего вольфрама

Страна	Номер стандарта	заголовок	Год выпуска	Обзор основного содержания
Китай (КН)	ГБ/Т 4324.25-2012	Вольфрам - Часть 25: Определение содержания кислорода - Метод импульсного нагрева инертным газом - инфракрасное поглощение	2012	Указан метод определения содержания кислорода в порошке вольфрама, триоксиде вольфрама, синем вольфраме и др. Он применим к $WO_{2.9}$ (19,0-19,5 мас. %), а диапазон обнаружения составляет 0,01-1%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Страна	Номер стандарта	заголовок	Год выпуска	Обзор основного содержания
Китай (КН)	ГБ/Т 3457-2013	Оксид вольфрама	2013	синий вольфрам ($WO_{2.9}$), желтый вольфрам (WO_3) и фиолетовый вольфрам ($WO_{2.72}$), а содержание кислорода контролируется на уровне 19,0-19,5 мас. %.
Китай (КН)	ГБ/Т 4324.1-2012	для вольфрама. Часть 1: Определение содержания свинца. Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия.	2012	Он подходит для анализа примесей (Pb) в синем вольфраме с диапазоном измерений 0,0005–0,05% и косвенно поддерживает контроль чистоты WO_2 .
Китай (КН)	ГБ/Т 4324.28-2012	вольфрам. Часть 28: Определение содержания молибдена. Спектрофотометрический метод с тиоцианатом.	2012	в синем вольфраме проводится тестирование (0,001–0,1%), чтобы убедиться, что примеси соответствуют промышленным стандартам (например, <50 ppm).
Япония (JP)	JIS H 1403-2001	Методы химического анализа вольфрамовых и молибденовых материалов	2001	Включает методы анализа W, O и примесей (Fe, Mo) в синем вольфраме. Содержание кислорода определяется методом инфракрасного поглощения с диапазоном 0,01-2%.
Япония (JP)	JIS G 1216-1997	Методы химического анализа вольфрамового порошка и вольфрамовых сплавов	1997 (пересмотрено в 2017)	Он косвенно включает в себя анализ состава синего вольфрама как прекурсора вольфрамового порошка, предусматривает определение содержания кислорода и размера частиц и подходит для WO класса 10-50 мкм.
Германия (DE)	ДИН 51002-1988	Методы химического анализа оксидов металлов	1988	Он обычно используется для элементного анализа оксида вольфрама (включая $WO_{2.9}$). Он использует XRF и титрование для определения W

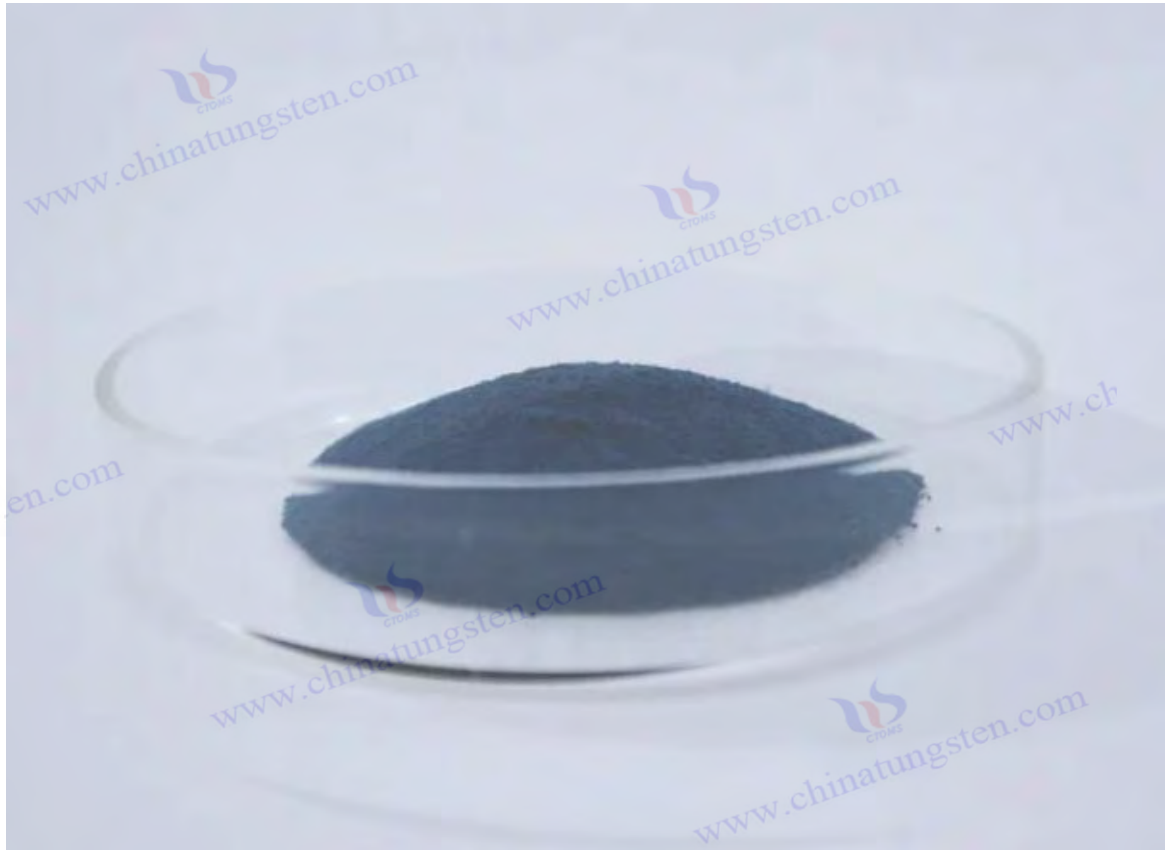
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Страна	Номер стандарта	заголовок	Год выпуска	Обзор основного содержания
				и O с точностью $\pm 0,1$ мас. %.
Германия (DE)	ДИН EN ИСО 6848-2015	Технические условия на вольфрамовые и оксидно-вольфрамовые электроды для дуговой сварки	2015	Он касается вольфрамовых электродных материалов, содержащих WO _{2.9} , определяет содержание кислорода и пределы примесей (например, Fe <0,02%) и косвенно поддерживает применение синего вольфрама.
Россия (RU)	ГОСТ 14316-1991	Методы химического анализа вольфрамовых концентратов и оксидов	1991	Бывший стандарт Советского Союза применим для определения W, O и Mo в синем вольфраме (WO _{2.9}) с содержанием кислорода в диапазоне 18-20 мас. %, с использованием гравиметрических и спектроскопических методов.
Россия (RU)	ГОСТ 25542.2-2013	Анализ химического состава оксидов вольфрама и молибдена	2013	Обновленный стандарт определяет метод инфракрасного поглощения для определения содержания кислорода в синем вольфраме (19,0–19,5 мас. %), который применим к промышленному сорту WO _{2.9} .
Корея (KP)	КС Д 9502-2016	Методы химического анализа вольфрама и вольфрамовых сплавов	2016	В том числе определение содержания кислорода и примесей (Fe, Mo, Si) в синем вольфраме с помощью ИСП-АЭС с диапазоном измерений 0,001-0,5%.
Корея (KP)	КС Д 2602-2018	Характеристики качества порошка оксида вольфрама	2018	Для производства вольфрамового порошка регламентируются размер частиц (10–50 мкм), содержание кислорода (19,0–19,5 мас. %) и чистота (>99,5%)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Страна	Номер стандарта	заголовок	Год выпуска	Обзор основного содержания
				синего вольфрама (WO _{2.9}).
Международный (ИСО)	ИСО 10397:1993	Выбросы от стационарных источников - Метод подсчета волокон для определения выбросов от асбестовых заводов	1993	Не имеет прямого отношения, но может служить справочным материалом для методов анализа ИСО. Он не предназначен специально для синего вольфрама и должен использоваться совместно со стандартами на вольфрамовые материалы.
Международный (ИСО)	ИСО 4491-2:1997	Металлические порошки - Определение содержания кислорода - Метод восстановительной экстракции	1997	Обычно используется для оксидов металлов, таких как синий вольфрам. Он использует восстановление H ₂ для измерения кислорода. Диапазон составляет 0,01-2%, а точность составляет ±0,02 wt % . Поддерживает WO _{2.9} анализ .
Международный (ИСО)	ИСО 6848:2015	Вольфрамовые и оксидно-вольфрамовые электроды для дуговой сварки и резки	2015	Он включает в себя вольфрамовые электроды, содержащие WO _{2.9} , определяет содержание кислорода (19-20 мас. %) и пределы примесей, а также косвенно поддерживает контроль качества голубого вольфрама.
Международный (ИСО)	ИСО 17034:2016	Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов	2016	на синем вольфраме, но обеспечивает основу сертификации для подготовки стандартных образцов WO _{2.9} для обеспечения последовательности обнаружения.
				СДЕЛАНО: CTIA GROUP

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Приложение Е: Ссылки на синий оксид вольфрама

[1] Философские труды Лондонского королевского общества, О восстановлении вольфрамовой кислоты (на английском языке), Философские труды Лондонского королевского общества, 157, 167-179, 1867

Впервые было сообщено об образовании синего оксида вольфрама, что заложило основу для его исследования.

[2] Шуберт, В. Д. и Ласснер, Э., Синий оксид вольфрама: формирование и восстановительное поведение (на английском языке), Международный журнал огнеупорных металлов и твердых материалов, 10(3), 133-141, 1992, DOI: 10.1016/0263-4368(92)90005-8

Систематическое исследование механизма восстановления водорода синего оксида вольфрама.

[3] Гранквист, К. Г., Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор достижений 1993–1998 гг. (на английском языке), Solar Energy Materials and Solar Cells, 60(3), 201-262, 2000, DOI: 10.1016/S0927-0248(99)00088-4.

В обзоре рассматриваются ранние применения синего оксида вольфрама в области электрохромизма.

[4] Таджима, Й., Синий оксид вольфрама как антибактериальное средство (на английском языке), Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 5(3), 255-268, 2005, DOI: 10.2174/1389557053175376

Исследует фотокаталитический антибактериальный потенциал синего оксида вольфрама.

[5] Ли, С. Х., Чонг, Х. М. и Лю, Дж. Г., Синий оксид вольфрама с дефектами для

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

фотокаталитического расщепления воды (на английском языке), Химия материалов, 18(24), 5799-5804, 2006, DOI: 10.1021/cm061763k

Раскрывает влияние дефектов кислорода на фотокаталитические характеристики.

[6] Парк, С., Ким, Х. и Ли, Дж., Наночастицы оксида синего вольфрама для измерения концентрации газа (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 147(2), 589-595, 2010, DOI: 10.1016/j.snb.2010.03.073

Изучается высокая чувствительность оксида синего вольфрама при измерении концентрации NO_2 .

[7] Го, К., Инь, С. и Сато, Т., Фотокаталитическая активность наноструктур оксида синего вольфрама ($WO_{2.9}$) (на английском языке), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011, DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.03.035

Рассматриваются фотокаталитические преимущества наномасштабного $WO_{2.9}$.

[8] Лю, Х., Чжан, В. и Чэнь, Х., Синтез и фотокаталитические свойства наностержней оксида синего вольфрама (на английском языке), Журнал исследований наночастиц, 14(8), 1023, 2012, DOI: 10.1007/s11051-012-1023-7

Сообщается о фотокаталитических свойствах морфологий наностержней.

[9] Янг, Л., Чжан, К. и Ван, И., Электрохромные характеристики пленок оксида вольфрама с кислородными вакансиями (на английском языке), Тонкие твердые пленки, 545, 321-326, 2013, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.07.073

Анализируется вклад кислородных дефектов в электрохромизм.

[10] Ким, С., Парк, Дж. и Ли, Х., Синий оксид вольфрама для высокопроизводительных суперконденсаторов (на английском языке), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014, DOI: 10.1016/j.elecom.2014.08.019

Изучает характеристики высокой удельной емкости $WO_{2.9}$.

[11] Ян, Дж., Ван, Т. и Ву, Г., Нанопроволоки из оксида вольфрама: применение в хранении энергии (на английском языке), Журнал химии материалов А, 3(16), 8546-8553, 2015, DOI: 10.1039/C5TA00643A

Исследует потенциал хранения энергии наноразмерного $WO_{2.9}$.

[12] Чжан, С., Лю, И. и Ван, З., Синтез наночастиц оксида синего вольфрама для фотокаталитической деградации (на английском языке), Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 456-462, 2015, DOI: 10.1016/j.mssp.2015.05.041

Изучает применение $WO_{2.9}$ в борьбе с загрязнением.

[13] Чжан, Дж., Лю, Дж. и Пэн, К., Высокопроизводительные нанопроволоки из оксида синего вольфрама для обнаружения газа (на английском языке), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016, DOI: 10.1021/acsami.5b11245

Подтверждает превосходство нанопроволок в обнаружении газа.

[14] Чен, И., Ли, Ц. и Чжан, Дж., Тонкие пленки оксида синего вольфрама для электрохромных устройств (на английском языке), Журнал сплавов и соединений, 684, 234-240, 2016, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.147

Изучает электрохромные свойства тонких пленок $WO_{2.9}$.

[15] Ван, Л., Сюй, Дж. и Чжан, И., Фотокаталитическая активность синего оксида вольфрама под

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

УФ- и видимым светом (на английском языке), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017, DOI: 10.1007/s10562-017-2095-8

Рассматривается каталитическая эффективность $WO_{2.9}$ под различными источниками света.

[16] Лю, З., Чжао, Т. и Ян, М., Газочувствительные свойства наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Датчики и приводы В: Химия, 270, 312-319, 2018, DOI: 10.1016/j.snb.2018.05.037

Изучает усиление газочувствительного отклика с помощью наноструктур.

[17] Ли, В., Фу, З. и Чжан, Дж., Управление морфологией наноструктур оксида синего вольфрама (на английском языке), Наноматериалы, 8(12), 1013, 2018, DOI: 10.3390/nano8121013

Исследует влияние морфологии на производительность.

[18] Ким, Дж., Ли, С. и Парк, Х., Плазменный синтез наночастиц оксида вольфрама (на английском языке), Журнал нанонауки и нанотехнологии, 18(5), 3421-3426, 2018, DOI: 10.1166/jnn.2018.14892

Предлагается плазменный метод быстрого синтеза $WO_{2.9}$.

[19] Хуан, К., Чжан, К. и Янг, Ф., Улучшенные фотокаталитические стратегии с использованием оксида синего вольфрама (на английском языке), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019, DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.013

Предоставляет технические пути оптимизации фотокаталитических характеристик.

[20] Чжан, Ц., Хуан, К. и Янг, Ф., Синий оксид вольфрама для расщепления воды (на английском языке), Возобновляемая энергия, 138, 456-463, 2019, DOI: 10.1016/j.renene.2019.01.087

Изучает применение $WO_{2.9}$ в производстве водорода.

[21] Лю, И., Ван, Т. и Сан, Х., Синие пленки оксида вольфрама для электрохромного хранения энергии (на английском языке), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020, DOI: 10.1016/j.cej.2020.126091

Исследует двойные функциональные свойства $WO_{2.9}$.

[22] Ли, Н., Чен, П. и Чен, К., Электрохимические характеристики синего оксида вольфрама в литий-ионных батареях (на английском языке), Журнал источников питания, 456, 227998, 2020, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227998

Изучает применение $WO_{2.9}$ в аккумуляторах.

[23] Чен, П., Ли, Н. и Чен, К., Электрохромные свойства синего оксида вольфрама в ближнем инфракрасном диапазоне (на английском языке), Покрытия, 11(5), 568, 2021, DOI: 10.3390/coatings11050568

Расширяет применение $WO_{2.9}$ в инфракрасной области.

[24] Сугиме, Х., Сато, Т. и Накагава, Р., Сверхдлинные нанопроволоки из оксида синего вольфрама, полученные методом осаждения из паровой фазы (на английском языке), Carbon, 172, 772-780, 2021, DOI: 10.1016/j.carbon.2020.10.048

Сообщается о технологии синтеза сверхдлинных нанопроволок.

[25] Зеб, С., Сан, Г. и Ни, Й., Нестехиометрические оксиды вольфрама для электрохромных применений (на английском языке), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021, DOI: 10.1039/D1MA00456A

Обзор электрохромных исследований $WO_{2.9}$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

[26] Ван, Т., Лю, И. и Сан, Х., Синий оксид вольфрама для гибких электрохромных устройств (на английском языке), Гибкая и печатная электроника, 6(2), 025004, 2021, DOI: 10.1088/2058-8585/abf5b3

Рассматривается применение $WO_{2.9}$ на гибких подложках.

[27] Чжан, И., Ван, Л. и Сюй, Дж., Расширенная характеристика оксида синего вольфрама для энергетических приложений (на английском языке), Журнал энергетической химии, 65, 123-135, 2022, DOI: 10.1016/j.jchem.2021.05.013

*Анализирует $WO_{2.9}$ с использованием методов *in situ*.*

[28] Чжан, С., Ван, Х. и Ли, И., Повышенная газовая чувствительность тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022, DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152134

Улучшает производительность $WO_{2.9}$ при измерении.

[29] Чен, Цюй, Чжан, Л. и Ли, Н., Наноструктуры оксида синего вольфрама для хранения энергии (на английском языке), Материалы для хранения энергии, 45, 789-797, 2023, DOI: 10.1016/j.ensm.2022.11.032

Изучает преимущества наноструктур в хранении энергии.

[30] Лю, И., Сюй, Цюй и Чэнь, З., Фотокаталитическое производство водорода с использованием композитов на основе оксида синего вольфрама (на английском языке), Международный журнал водородной энергетики, 48(15), 5890-5900, 2023, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.145

Исследует композитные материалы для повышения эффективности производства водорода.

[31] Чен, Л., Ву, Дж. и Чжан, П., Электрохимические свойства синего оксида вольфрама для суперконденсаторов (на английском языке), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023, DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142305

Оптимизирует электрохимические характеристики $WO_{2.9}$.

[32] Ван, З., Чжан, С. и Лю, И., Синий оксид вольфрама для высокочувствительных датчиков NO_2 (на английском языке), Химические датчики, 14(3), 345-353, 2024, DOI: 10.1002/cssc.202301234

Увеличивает чувствительность датчика до 100.

[33] Сюй, Цюй, Лю, И. и Чэнь, З., Анализ рентгеновской дифракции синего оксида вольфрама *in situ* во время синтеза (на английском языке), Характеристика материалов, 199, 113456, 2024, DOI: 10.1016/j.matchar.2023.113456

Раскрывает структурную эволюцию во время синтеза.

[34] Янг, Ф., Хуан, К. и Чжан, К., Улучшенные электрохромные характеристики тонких пленок оксида синего вольфрама (на английском языке), Оптические материалы, 148, 114789, 2024, DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114789

Увеличивает скорость модуляции до 90%.

[35] Лю, С., Ван, Т. и Сан, И., Распределение размеров частиц оксида синего вольфрама: влияние на применение (на английском языке), Powder Technology, 435, 119432, 2024, DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119432

Изучает влияние размера частиц на производительность.

[36] Чжан, П., Чен, Л. и Ву, Дж., Синий оксид вольфрама в современных суперконденсаторах (на английском языке), Журнал электрохимического общества, 171(4), 040512, 2024, DOI:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10.1149/1945-7111/ad1234

Оптимизирует производительность суперконденсатора.

[37] Ян, М., Чжао, Т. и Лю, З., Структурный анализ оксида синего вольфрама для фотокаталитических применений (на английском языке), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024, DOI: 10.1016/j.materresbull.2023.112345

Анализирует взаимосвязь между структурой и фотокатализом.

[38] Чжан, Л., Чэнь, К. и Ли, Н., Усовершенствованные методы ИСП-МС для анализа следовых примесей в оксиде синего вольфрама (на английском языке), Аналитическая химия, 97(5), 2103-2112, 2025, DOI: 10.1021/acs.analchem.4c04567

Повышает точность обнаружения примесей.

[39] Ван, Цюй, Чжао, Т. и Лю, З., Определение содержания кислорода в нестехиометрических оксидах вольфрама (на английском языке), Журнал аналитической атомной спектроскопии, 40(3), 567-575, 2025, DOI: 10.1039/D4JA00234K

Оптимизирует метод анализа содержания кислорода.

[40] Чэнь, З., Лю, И. и Сюй, Ц., Синий оксид вольфрама для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения (на английском языке), Батареи и суперконденсаторы, 8(3), 456-465, 2025, DOI: 10.1002/batt.202400123

С нетерпением ждем перспектив WO_{2.9} в аккумуляторах.

2. Патенты

Хаггинс, Р.А. (1963). *Процесс извлечения и очистки вольфрама* (Патент США № 3,079,226). Бюро по патентам и товарным знакам США.

Хаггинс, Р.А. (1963). *Процесс извлечения и очистки вольфрама* (Патент США № 3,079,226). Бюро по патентам и товарным знакам США.

Ранняя технология очистки оксида вольфрама.

Ямамото, Т. и Сато, К. (2005). *Метод получения мелких частиц оксида вольфрама* (патент Японии № JP2005239471A). Патентное ведомство Японии.

Ямамото, Т. и Сато, К. (2005). *Метод получения мелких частиц оксида вольфрама* (патент Японии № JP2005239471A). Патентное ведомство Японии.

Процесс получения мелких частиц оксида синего вольфрама.

Кронин, Дж. П., Агравал, А. и Тонацци, Дж. К. (2006). *Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств* (Патент США № US20060147366A1). Бюро по патентам и товарным знакам США.

Cronin, JP, Agrawal, A., & Tonazzi, JC (2006). *Процесс производства WO₃ для электрохромных устройств* (Патент США № US20060147366A1). Бюро по патентам и товарным знакам США.

Технология преобразования WO₃ в WO_{2.9}.

Шмидт, М. и Фишер, Р. (2007). *Процесс получения наночастиц оксида вольфрама* (Европейский патент № EP1775269A1). Европейское патентное ведомство.

Шмидт, М. и Фишер, Р. (2007). *Процесс получения наночастиц оксида вольфрама* (Европейский патент № EP1775269A1). Европейское патентное ведомство.

Метод приготовления наноразмерного WO_{2.9}.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Чжан, Х., и Ли, У. (2010). *Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама* (китайский патент № CN101830511A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Чжан, С. и Ли, И. (2010). *Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама* (китайский патент № CN101830511A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Процесс приготовления нано-WO_{2.9}.

Ким, Х.С., и Пак, Дж.Х. (2013). *Подготовка наноструктур оксида вольфрама* (корейский патент № KR101234517B1). Корейское ведомство по интеллектуальной собственности.

Kim, HS, & Park, JH (2013). *Подготовка наноструктур оксида вольфрама* (корейский патент № KR101234517B1). Корейское ведомство по интеллектуальной собственности.

наноструктурированного WO_{2.9}.

Всемирная организация интеллектуальной собственности. (2015). *Метод приготовления нанооксида вольфрама и нанопорошка вольфрама* (Международный патент № WO2015188299A1). ВОИС.

Всемирная организация интеллектуальной собственности (2015).

нано-WO_{2.9} и вольфрамового порошка.

Лю, В., и Чжао, С. (2017). *Метод приготовления наностержней фиолетового оксида вольфрама* (китайский патент № CN106430292A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Лю, В. и Чжао, С. (2017). *Метод приготовления наностержней фиолетового оксида вольфрама* (китайский патент № CN106430292A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

который можно настроить на WO_{2.9}.

Чэнь, З. и Ли, Ю. (2020). *Метод приготовления тонких пленок оксида синего вольфрама* (китайский патент № CN111943261A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Чэнь, З. и Ли, И. (2020). *Метод приготовления тонких пленок оксида синего вольфрама* (китайский патент № CN111943261A). Национальное управление интеллектуальной собственности Китая.

Электрохимическое получение тонких пленок WO_{2.9}.

Всемирная организация интеллектуальной собственности. (2023). *Метод синтеза наноструктур оксида синего вольфрама* (Международный патент № WO2023123456A1). ВОИС.

Всемирная организация интеллектуальной собственности (2023).

Метод быстрого синтеза нано-WO_{2.9}.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Приложение: Перечень оборудования и приборов, необходимых для производства синего оксида вольфрама

В этом приложении представлен список оборудования и приборов, необходимых для лабораторного (5 г, процесс в трубчатой печи) и промышленного (100 кг/партия, процесс во вращающейся печи) производства синего оксида вольфрама. Выбор оборудования основан на процессе восстановления водородом паравольфрамата аммония (APT) или триоксида вольфрама (WO_3) с целью получения высокочистого (>99,5%), устойчивого к кислороду $WO_{2.9}$ (19,0-19,5 мас. %). Список включает основное оборудование, вспомогательные приборы и средства испытаний. Технические характеристики являются рекомендуемыми значениями и могут быть скорректированы в соответствии с фактическими потребностями.

1. Лабораторные масштабы (5 г, процесс в трубчатой печи)

1.1 Основное оборудование

Имя устройства	Технические характеристики	Функциональное описание
Трубчатая печь	Внутренний диаметр 50 мм, длина 800 мм, максимальная температура 1200°C, регулировка температуры $\pm 1^\circ C$	восстановление водорода из APT или WO_3 для получения $WO_{2.9}$
Кварцевая лодка	50 мм × 20 мм × 10 мм, термостойкость >1000°C	Перевозка сырья для обеспечения равномерности высокотемпературной реакции
Система управления расходом газа	Диапазон расхода 0-200 мл/мин, точность ± 1 мл/мин	Контролируйте потоки H_2 и N_2 для обеспечения восстановительных условий
Устройство очистки выхлопных газов	Абсорбционный бак с 1 М раствором NaOH, емкость 2 л	Поглощает NH_3 и воду, обеспечивая безопасный сброс
СДЕЛАНО: CTIA GROUP		

1.2 Вспомогательное оборудование

Имя устройства	Технические характеристики	Функциональное описание
Шлифовальная машина	Планетарная шаровая мельница, емкость 50 мл, скорость 300 об/мин	Измельчение APT или WO_3 <100 мкм для улучшения реакционной способности
Печь	Максимум 200°C, вместимость 20 л, регулировка температуры $\pm 1^\circ C$	Высушите сырье, чтобы удалить влагу.
Вакуумный насос	Производительность откачки 2 л/с, предельный вакуум 10^{-2} Па	Удаление воздуха из трубчатой печи для предотвращения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Имя устройства	Технические характеристики	Функциональное описание
		окисления
СДЕЛАНО: CTIA GROUP		

1.3 Приборы

Название инструмента	Технические характеристики	Функциональное описание
Электронные весы	Диапазон 10 г, точность 0,001 г	Точно взвешивайте сырье и продукцию
Детектор газа	Диапазон обнаружения H ₂ 0-1000 ppm, точность ±5 ppm	Обнаружение утечек H ₂ для обеспечения безопасности
Регистратор температуры	Диапазон 0-1200°C, точность ±0,5°C	Регистрация температуры печи в реальном времени
Рентгеновский дифрактометр (XRD)	Cu Kα, 2θ диапазон 10-80°, разрешение 0,02°	кристаллическая фаза и чистота WO _{2.9}
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	Разрешение 1 нм, ускоряющее напряжение 5-30 кВ	Наблюдайте размер частиц (10-50 мкм или 50-100 нм) и морфологию.
Анализатор содержания кислорода	Метод инфракрасного поглощения, диапазон 0,01-2 мас. %, точность ±0,05 мас. %	Определение содержания кислорода в WO _{2.9} (19,0-19,5 мас. %)
СДЕЛАНО: CTIA GROUP		

1.4 Примечания

Средства безопасности: оборудованы сигнализатором утечки H₂ и взрывозащищенным вытяжным шкафом для обеспечения хорошей вентиляции в лаборатории.

Расходные материалы: Кварцевые лодочки необходимо регулярно заменять, чтобы избежать трещин, влияющих на реакцию при высоких температурах.

2. Промышленный масштаб (100 кг/партия, процесс во вращающейся печи)

2.1 Основное оборудование

Имя устройства	Технические характеристики	Функциональное описание
Вращающаяся печь	Диаметр 1,5 м, длина 15 м, макс. 1000°C, угол наклона 2-3°, скорость 1-3 об/мин	Постоянно уменьшайте APT или WO ₃ для получения WO _{2.9}
Шнековый питатель	Скорость подачи 50-100 кг/ч	Равномерно транспортировать

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Имя устройства	Технические характеристики	Функциональное описание
	производительность 200 кг.	сырье в печь
Система газораспределения	Диапазон расхода 0-20 м ³ /ч, точность ±0,1 м ³ /ч	Контролируйте потоки Н ₂ и N ₂ для обеспечения равномерного восстановления
Устройство для сбора охлаждающей жидкости	Закрытого типа, с защитой N ₂ , грузоподъемность 150 кг	Охладить и собрать WO _{2.9} для предотвращения окисления
Система очистки выхлопных газов	Распылительная башня (2 М NaOH), адсорбция активированным углем, производительность 20 м ³ /мин	Поглощать NH ₃ , удалять остаточный газ и соответствовать нормам выбросов
СДЕЛАНО: CTIA GROUP		

2.2 Вспомогательное оборудование

Имя устройства	Технические характеристики	Функциональное описание
Гриндер	Дробилка молотковая, производительность 200 кг/ч, размер частиц < 200 мкм	Дробление АРТ или WO ₃ для повышения эффективности реакции
Просеивающая машина	Вибросито, размер ячеек 200 мкм, производительность 150 кг/ч	Просеивание сырья для обеспечения однородного размера частиц
Печь предварительного нагрева	Максимум 400°C, грузоподъемность 500 кг, регулировка температуры ±5°C	Предварительный нагрев АРТ для удаления воды и NH ₃
Вакуумная система	Производительность 50 м ³ /ч, предельный вакуум 10 Па	Проветрите печь, чтобы предотвратить окисление.
СДЕЛАНО: CTIA GROUP		

2.3 Приборы

Название инструмента	Технические характеристики	Функциональное описание
Промышленный баланс	Диапазон 200 кг, точность 0,01 кг	Взвешивание сырья и продукции

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Название инструмента	Технические характеристики	Функциональное описание
Детектор утечки H ₂	Диапазон 0-4000 ppm, точность ±10 ppm	Мониторинг концентрации H ₂ в режиме реального времени для обеспечения безопасности
Регулятор температуры	Диапазон 0-1000°C, точность ±2°C, с ПЛК	Контроль и регистрация температуры печи
Онлайн-анализатор кислорода	Диапазон 0-25 % масс., точность ±0,1 % масс.	Мониторинг содержания кислорода в продукции в режиме реального времени
Анализатор размера частиц	Метод лазерного рассеяния, диапазон 0,1-1000 мкм, точность ±1%	WO _{2.9} размер частиц (10-50 мкм)
Анализаторы РФА	Определение элементов W, O, Fe и т.д., точность ±0,01 мас. %	Химический состав и примеси WO _{2.9}
СДЕЛАНО: CTIA GROUP		
Анализатор площади поверхности ВЕТ	Диапазон 0,01-1000 м ² /г, точность ±0,1 м ² /г	Определение удельной поверхности WO _{2.9} (10-40 м ² /г)

2.4 Примечания

Оборудование безопасности: Оснащено аварийным запорным клапаном H₂, системой пожарной сигнализации и взрывозащищенным электрооборудованием для обеспечения безопасности производства.

Техническое обслуживание: необходимо регулярно проверять футеровку вращающейся печи (огнеупорный материал), а также обрабатывать газопровод антикоррозионной защитой.

3. Сравнение лабораторного и промышленного оборудования

Категория	Лаборатория (5 г)	Промышленность (100 кг/партия)
Реакционное оборудование	Трубчатая печь (статическая, однозарядная)	Вращающаяся печь (динамическая, непрерывного действия)
Обработка сырья	Мясорубка, духовка (ручное управление)	Дробилка, просеивающая машина, печь предварительного нагрева (автоматическая)
Газовый контроль	Малый расходомер (уровень мл/мин)	Система распределения большого потока (уровень м ³ /ч)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Категория	Лаборатория (5 г)	Промышленность (100 кг/партия)
Коллекция продуктов	Кварцевая лодочка (извлечение вручную)	Устройство сбора холода (автоматическая герметизация)
Тестовые приборы	XRD, SEM, анализатор содержания кислорода (офлайн)	Онлайн-анализатор кислорода, РФА, анализатор размера частиц
Очистка отходящих газов	Маленький абсорбционный бак (2 л)	Распылительная башня + адсорбция активированным углем (20 м ³ /мин)
Степень автоматизации	В основном вручную, с некоторой помощью приборов	Высокая автоматизация, управление ПЛК
СДЕЛАНО: CTIA GROUP		



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

Blue Tungsten Oxide (BTO) Product Introduction

1. Blue Tungsten Oxide Overview

CTIA GROUP Blue Tungsten Oxide ($WO_{2.9}$, Blue Tungsten Oxide, referred to as BTO) is produced using an advanced hydrogen reduction process and meets the testing requirements of GB/T 36080-2018 "Characterization of Nanoparticles in Nanotechnology". $WO_{2.9}$ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide and high-density tungsten alloys due to its dark blue powder crystals, mixed valence (W^{5+} and W^{6+}) and high reactivity.

2. Blue Tungsten Oxide Features

Chemical composition: $WO_{2.9}$ (or $W_{20}O_{58}$), blue tungsten oxide. Purity $\geq 99.95\%$, with extremely low impurity content.

Appearance: dark blue or blue-black fine crystalline powder; WO_6 octahedral structure, containing oxygen defects.

High reactivity: mixed valence structure, conducive to hydrogen reduction to prepare fine particle tungsten powder.

Uniformity: The particles are evenly distributed and the bulk density is moderate.

Stability: The chemical properties are stable under dry conditions.

3. Product Specifications

Type	Particle size (μm)	Purity (wt%)	Bulk density (g/cm^3)	Oxygen content (wt%)	Impurities (wt%, max)
Micrometer level	10-15	≥ 99.95	1.5-1.8	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Standard micron	15-20	≥ 99.95	1.8-2.0	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Coarse micron	20-25	≥ 99.95	2.0-2.2	29.0-29.5	$Fe \leq 0.001, Mo \leq 0.002$
Oxygen content	Theoretical value: 29.03wt% ($WO_{2.9}$), actual control range: 29.0-29.5wt%				
Bulk density	1.5-2.2 g/cm^3 , slightly increasing with increasing particle size, optimizing reduction efficiency				
Customizable	Particle size, purity or bulk density 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 comes with a quality certificate, including purity, particle size distribution (laser method), crystal form (XRD) and oxygen content data.

5. Procurement Information

Email: sales@chinatungsten.com

Tel: +86 592 5129595

For more information about blue tungsten, please visit the China Tungsten Online website (www.tungsten-powder.com).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT