

Óxido de tungsteno azul (BTO)

Propiedades físicas y químicas, preparación y aplicaciones

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

INTRODUCCIÓN A CTIA GROUP

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

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

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Tabla de contenido

Prefacio

La importancia del tungsteno azul: El estatus único y la multifuncionalidad del óxido de tungsteno no estequiométrico

Descripción general de la estructura del libro: Cobertura completa de la cadena desde los conceptos básicos hasta las aplicaciones

Propósito y lectores: Proporcionar una referencia integral para la investigación académica, la I+D industrial y la práctica de producción

Capítulo 1: Introducción

1.1 Descubrimiento del tungsteno azul

1.2 Clasificación de los óxidos de tungsteno no estequiométricos

WO₃, WO_{2.9}, WO_{2.72}, WO₂

1.3 El estado del tungsteno azul en la cadena industrial del tungsteno

1.4 Estado actual y tendencias de la investigación y la aplicación

Capítulo 2: Propiedades básicas del óxido de tungsteno azul

2.1 Composición química y estructura

2.1.1 Fórmula química (WO_{2.9} o W₂₀O₅₈)

2.1.2 Estructura cristalina y defectos de oxígeno

2.2 Propiedades físicas

2.2.1 Color y apariencia (polvo azul)

2.2.2 Densidad, punto de fusión y estabilidad térmica

2.3 Propiedades ópticas y eléctricas

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

2.3.2 Conductividad eléctrica y efecto de vacancia de oxígeno

2.4 Estabilidad química y reactividad

2.4.1 Comportamiento de oxidación y reducción

2.4.2 Estabilidad en condiciones ambientales

Capítulo 3: Proceso de producción de óxido de tungsteno azul

3.1 Selección de la materia prima y pretratamiento

3.1.1 Paratungstato de amonio (APT)

3.1.2 Ácido de tungsteno y concentrado de tungsteno

3.2 Métodos principales de preparación

3.2.1 Método de reducción de hidrógeno

Parámetros del proceso (temperatura 500-800 °C, caudal de H₂)

Equipo (horno tubular, horno rotatorio)

3.2.2 Métodos hidrotérmico y solvotérmico

Condiciones de reacción (alta presión, 180-250 °C)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Control de nanoestructura

3.2.3 Método de fluidos supercríticos

Aplicaciones del alcohol supercrítico

3.2.4 Método de deposición de vapor

Deposición química de vapor (CVD) y deposición física de vapor (PVD)

3.3 Optimización del proceso y control de la morfología

3.3.1 Nanopartículas, nanobarras y nanocables

3.3.2 Temperatura, atmósfera y catalizador: Efectos

3.4 Desafíos de la producción industrial

3.4.1 Consistencia y productividad

3.4.2 Consumo de energía y control de costos

Capítulo 4: Detección y caracterización del óxido de tungsteno azul

4.1 Análisis de la composición química

4.1.1 ICP-OES e ICP-MS (detección de impurezas)

4.1.2 Determinación del contenido de oxígeno

4.2 Análisis de la composición y la estructura de fases

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

4.2.2 Espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja

4.3 Morfología y análisis del tamaño de partículas

4.3.1 Microscopio electrónico de barrido (MEB) y microscopio electrónico de transmisión (MET)

4.3.2 Análisis del tamaño de partículas láser

4.4 Prueba de rendimiento

4.4.1 Eficiencia fotocatalítica (velocidad de degradación del colorante)

4.4.2 Rendimiento electrocrómico (velocidad de modulación)

4.4.3 Rendimiento electroquímico (capacidad específica, estabilidad del ciclo)

Capítulo 5: Campos de aplicación del óxido de tungsteno azul

5.1 Fotocatálisis y aplicaciones ambientales

5.1.1 Degradación de contaminantes orgánicos

5.1.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del agua

5.2 Dispositivos electrocrómicos

5.2.1 Ventanas inteligentes

5.2.2 Pantallas y modulación óptica

5.3 Materiales de almacenamiento de energía

5.3.1 Supercondensador

5.3.2 Electrodo de baterías de iones de litio

5.4 Sensores de gas

5.4.1 Detección de NO₂, CO y otros gases

5.4.2 Optimización de la sensibilidad y la selectividad

5.5 Producción de polvo de tungsteno y carburo cementado

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.5.1 Tungsteno azul como intermedio
- 5.5.2 Preparación de polvo de tungsteno ultrafino

Capítulo 6: Producción y optimización industrial

- 6.1 Diseño de equipos y procesos industriales
 - 6.1.1 Horno rotatorio y lecho fluidizado
 - 6.1.2 Proceso de producción continua
- 6.2 Control de calidad y estándares
 - 6.2.1 Pureza (>99.95%) e impurezas (Fe, Mo <10 ppm)
 - 6.2.2 Distribución del tamaño de partícula y consistencia morfológica
- 6.3 Eficiencia energética y medidas de protección ambiental
 - 6.3.1 Optimización del consumo de energía (1–2 kWh/kg)
 - 6.3.2 Recuperación de gas de cola (H₂O >90%)
- 6.4 Análisis de casos de producción
 - 6.4.1 Prueba a pequeña escala (10 kg/lote)
 - 6.4.2 Producción a gran escala (1000 kg/lote)

Capítulo 7: Desafíos técnicos y desarrollo futuro

- 7.1 Cuellos de botella técnicos actuales
 - 7.1.1 Control preciso de la morfología y el rendimiento
 - 7.1.2 Estabilidad de la producción a gran escala
- 7.2 Tecnologías de preparación emergentes
 - 7.2.1 Método de reducción electroquímica
 - 7.2.2 Método mejorado con plasma
- 7.3 Dirección de desarrollo de aplicaciones
 - 7.3.1 Dispositivos electrónicos flexibles
 - 7.3.2 Aplicaciones biomédicas (como materiales antibacterianos)
- 7.4 Desarrollo sostenible y economía circular
 - 7.4.1 Reciclaje de tungsteno residual para producir tungsteno azul
 - 7.4.2 Ruta de producción ecológica

Capítulo 8: Conclusión y perspectivas

- 8.1 Investigación y aplicación del tungsteno azul
- 8.2 Direcciones para futuras investigaciones y avances tecnológicos

Apéndice

Glosario de términos relacionados con el óxido de tungsteno azul

Referencias multilingües en chino, inglés, japonés, coreano y alemán, que abarcan términos de producción, pruebas y aplicaciones (como "reducción de hidrógeno", "nanobarras" y "eficiencia fotocatalítica")

Protocolo experimental para la preparación de óxido de tungsteno azul

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Procedimientos de laboratorio (escala de 5 g, horno tubular) e industriales (100 kg/lote, horno rotatorio) con parámetros y consideraciones

Lista de patentes relacionadas con el óxido de tungsteno azul

Números, títulos y resúmenes de patentes, que abarcan patentes chinas, estadounidenses, japonesas, coreanas, europeas e internacionales

Lista de estándares de óxido de tungsteno azul

Comparación con estándares chinos, japoneses, alemanes, rusos, coreanos e internacionales (como GB/T 4324-2012 e ISO 10397:1993)

Referencias

Artículos académicos (20), patentes (15), normas (10) y libros (5), con fuentes y descripciones detalladas

Lista de equipos e instrumentos necesarios para la producción de óxido de tungsteno azul



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

Prefacio

El óxido de tungsteno azul (óxido de tungsteno azul, también conocido como tungsteno azul, cuya fórmula química suele ser $WO_{2.9}$ o $W_{20}O_{58}$), como óxido no estequiométrico, ocupa una posición importante en la ciencia de los materiales, la ingeniería química y la producción industrial debido a su estructura única de defecto de oxígeno, propiedades ópticas y propiedades electroquímicas. Desde su primera aplicación industrial como intermediario en la cadena de la industria del tungsteno, el tungsteno azul ha evolucionado desde una simple materia prima para la preparación de polvo de tungsteno hasta un material multifuncional, ampliamente utilizado en fotocatalisis, almacenamiento de energía, dispositivos electrocrómicos y sensores de gas. Con el rápido desarrollo de la nanotecnología y la química verde, la investigación y aplicación del tungsteno azul ha demostrado una amplitud y profundidad sin precedentes, y su potencial está siendo explorado conjuntamente por la academia y la industria. Con base en estos antecedentes, el equipo de expertos de CTIA GROUP escribió este libro, con el objetivo de proporcionar a académicos, personal de I+D y productores una guía de referencia sistemática, autorizada y práctica.

Propósito y lectores

El objetivo principal de este libro es construir un puente para la investigación y aplicación relevante del óxido de tungsteno azul, conectando la teoría académica con la práctica industrial. Esperamos brindar apoyo específico a lectores de diferentes orígenes mediante un análisis profundo de las propiedades, los procesos de preparación y las aplicaciones multidisciplinarias del tungsteno azul. Para los investigadores académicos, este libro proporciona un análisis detallado de las propiedades físicas y químicas, los métodos de detección y los desafíos tecnológicos de vanguardia del tungsteno azul, complementado con una amplia gama de referencias y estándares para ayudar a profundizar la exploración teórica y el diseño experimental. Para el personal de I+D de la industria, este libro clasifica sistemáticamente la optimización del proceso de producción, la dirección de expansión de aplicaciones y las soluciones técnicas para los cuellos de botella del tungsteno azul, proporcionando orientación para el desarrollo de nuevos materiales y la mejora del rendimiento. Para los productores, este libro presenta en detalle la selección de equipos, los parámetros del proceso y las medidas de protección ambiental para la producción industrial, y está equipado con planes experimentales operativos y estándares de control de calidad para garantizar una transición fluida del laboratorio a la fábrica. Ya sea un estudiante que se expone por primera vez al tungsteno azul, un experto en el campo de los materiales de tungsteno o un ingeniero que busca avances tecnológicos, este libro se esfuerza por convertirse en una herramienta imprescindible en sus escritorios.

La importancia del tungsteno azul

La importancia del óxido de tungsteno azul reside en sus propiedades físicas y químicas únicas y sus amplias posibilidades de aplicación. Su valor no solo se refleja en el ámbito científico, sino que también tiene un profundo impacto en la producción industrial, la protección del medio ambiente, los beneficios económicos y el desarrollo social. Al ser un compuesto no estequiométrico entre el trióxido de tungsteno (WO_3) y el dióxido de tungsteno (WO_2), el tungsteno azul presenta una banda prohibida estrecha (2,4-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2,8 eV) y una alta conductividad debido a la presencia de defectos de oxígeno, lo que le confiere un rendimiento superior al del óxido de tungsteno tradicional en la catálisis de luz visible, la modulación electrocrómica y el almacenamiento de energía electroquímica.

En comparación con el WO_3 completamente oxidado, las vacantes de oxígeno del tungsteno azul le confieren una mayor capacidad de absorción de luz y una mayor eficiencia de separación de cargas, lo que le confiere ventajas significativas en aplicaciones como la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos o la descomposición fotocatalítica del agua para la producción de hidrógeno. Asimismo, su estructura parcialmente reducida le permite alcanzar una mayor velocidad de respuesta y una mayor tasa de modulación óptica en dispositivos electrocrómicos, lo que lo convierte en un material ideal para ventanas y pantallas inteligentes.

En el ámbito industrial, el tungsteno azul es especialmente importante. Como intermediario clave para la producción de polvo de tungsteno ultrafino y carburo cementado, su proceso de preparación determina directamente la distribución del tamaño de partícula, la pureza y el rendimiento de los productos derivados. Por ejemplo, mediante el control preciso de las condiciones de reducción de hidrógeno, el tungsteno azul puede generar polvo de tungsteno con un tamaño de partícula inferior a 1 micrón, ampliamente utilizado en la industria aeroespacial, la fabricación de dispositivos electrónicos y herramientas de corte. Las reservas mundiales de recursos de tungsteno son limitadas (China representa alrededor del 60 %), y la producción eficiente de tungsteno azul puede mejorar significativamente su tasa de utilización, reducir el consumo de energía (aproximadamente 1-2 kWh/kg) y las emisiones de líquidos residuales en la hidrometalurgia tradicional. Su alta eficiencia y sostenibilidad lo convierten en un eslabón indispensable en la cadena industrial del tungsteno. Además, la tecnología de producción de tungsteno azul también ha impulsado el desarrollo de catalizadores basados en tungsteno, como su aplicación en la síntesis de amoníaco y la petroquímica, lo que refleja su potencial en el campo de la catálisis industrial.

Desde la perspectiva de los beneficios ambientales, el papel del tungsteno azul en la tecnología verde está adquiriendo cada vez mayor relevancia. Con el énfasis global en los objetivos de neutralidad de carbono, la tecnología fotocatalítica se ha convertido en un medio importante para controlar la contaminación ambiental y desarrollar energías limpias. Gracias a sus características de respuesta a la luz visible, el tungsteno azul puede degradar eficientemente los tintes orgánicos en aguas residuales industriales (como el azul de metileno, tasa de degradación > 95 %) y exhibe una excelente estabilidad y eficiencia en la producción de hidrógeno en la fotólisis del agua para producir hidrógeno. Esta capacidad no solo ayuda a reducir la emisión de contaminantes químicos, sino que también proporciona un nuevo camino para el desarrollo de energías renovables. Además, la aplicación de tungsteno azul en ventanas inteligentes electrocrómicas puede reducir significativamente el consumo de energía de los edificios (tasa de modulación > 80 %), reducir el uso del aire acondicionado al ajustar dinámicamente la luz y la calefacción en interiores, y reducir indirectamente la huella de carbono. Estos beneficios ambientales lo convierten en una de las soluciones de la ciencia de los materiales para el cambio climático.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El potencial económico es otra manifestación clave de la importancia del tungsteno azul. Se prevé que el mercado mundial del tungsteno supere los 5.000 millones de dólares estadounidenses en 2025. Como material de alto valor añadido, su producción y aplicación impulsan directamente la modernización de las cadenas industriales relacionadas. Por ejemplo, el nano tungsteno azul, con su excelente rendimiento en supercondensadores (capacidad específica >200 mAh /g) y electrodos de baterías de litio, se ha convertido en un componente clave de la industria de las nuevas energías. En comparación con los materiales tradicionales, su alta estabilidad de ciclo y densidad energética pueden mejorar significativamente la vida útil y la eficiencia de los equipos de almacenamiento de energía, satisfaciendo así la creciente demanda de vehículos eléctricos y almacenamiento de energías renovables. Asimismo, su alta sensibilidad en sensores de gas (tasa de respuesta >20 %) le ofrece amplias perspectivas de mercado en los campos de la monitorización de la seguridad industrial y el diagnóstico médico. Estas aplicaciones emergentes no solo aumentan el valor económico del tungsteno azul, sino que también impulsan el desarrollo diversificado de la industria del tungsteno.

El impacto social del tungsteno azul tampoco puede ignorarse. En el contexto de la fabricación inteligente y la construcción de ciudades inteligentes, su versatilidad impulsa la innovación tecnológica. Por ejemplo, su aplicación en pantallas electrocrómicas ha impulsado el desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles y podría dar lugar a una nueva generación de dispositivos portátiles y vidrio inteligente. Además, las propiedades antibacterianas del tungsteno azul (derivadas de su actividad fotocatalítica) le otorgan un gran potencial en el campo de los materiales médicos, como el desarrollo de recubrimientos antibacterianos o materiales purificadores de aire. Estas aplicaciones mejoran directamente la calidad de vida y la salud de las personas, lo que refleja la profunda contribución de la ciencia de los materiales al progreso social.

La importancia del tungsteno azul también reside en su conexión con las necesidades duales de la investigación básica y la práctica industrial. A nivel académico, el mecanismo del defecto de oxígeno, la regulación de la morfología y la optimización del rendimiento del tungsteno azul proporcionan ricos modelos experimentales para la química del estado sólido, la ciencia de superficies y la nanotecnología. Por ejemplo, estudiar las reglas de formación y migración de sus vacantes de oxígeno no solo profundiza en la teoría de los semiconductores de óxido, sino que también proporciona inspiración para el diseño de otros materiales no estequiométricos (como TiO_{2-x} y MoO_{3-x}). A nivel industrial, la optimización de los procesos de producción de tungsteno azul (como la tasa de recuperación de gas de cola $>90\%$) y la tecnología de preparación verde (como el reciclaje de tungsteno residual) son la clave para lograr un desarrollo sostenible. Especialmente en el contexto de la escasez mundial de recursos y las crecientes presiones ambientales, la ruta de producción de bajo costo y alta eficiencia del tungsteno azul se está convirtiendo en el foco de la competencia de la industria. Basándose en este doble valor, este libro se propone ofrecer un apoyo integral para la investigación y aplicación del ciclo de vida completo del tungsteno azul.

Descripción general de la estructura del libro

Este libro se divide en ocho capítulos y cinco apéndices. El diseño de la estructura sigue una progresión

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

lógica desde los fundamentos hasta la aplicación, de la teoría a la práctica. El capítulo 1, "Introducción", repasa la historia y el estado actual del tungsteno azul, sentando las bases de la investigación para los lectores. El capítulo 2, "Propiedades básicas del óxido de tungsteno azul", explora a fondo su estructura química, propiedades fotoeléctricas y estabilidad, proporcionando una base teórica para los capítulos posteriores. El capítulo 3, "Proceso de producción del óxido de tungsteno azul", presenta en detalle diversos métodos de preparación, como la reducción de hidrógeno, la hidrotermal, la supercrítica y la deposición en fase de vapor, teniendo en cuenta las necesidades de laboratorio e industriales. El capítulo 4, "Detección y caracterización del óxido de tungsteno azul", explica sistemáticamente la composición química, la composición de las fases y la tecnología de pruebas de rendimiento para guiar un análisis preciso. El capítulo 5, "Campos de aplicación del óxido de tungsteno azul", abarca aplicaciones como la fotocatalisis, el almacenamiento de energía y el electrocromismo, mostrando su versatilidad. El capítulo 6, «Producción industrial y optimización», se centra en el diseño de equipos, el control de calidad y la mejora de la eficiencia energética, ofreciendo una guía práctica para los productores. El capítulo 7, «Desafíos técnicos y desarrollo futuro», analiza los obstáculos actuales y anticipa las tecnologías emergentes y las direcciones del desarrollo sostenible. El capítulo 8, «Conclusión y perspectivas», resume el libro y presenta sugerencias para el futuro.

Para mejorar la practicidad, el apéndice del libro proporciona suplementos completos: el apéndice A incluye un glosario multilingüe para facilitar la comunicación internacional; el apéndice B proporciona planes de preparación industrial y de laboratorio con parámetros específicos; el apéndice C enumera patentes relevantes para facilitar la innovación tecnológica; el apéndice D compara estándares nacionales para estandarizar el control de calidad; el apéndice E reúne 50 referencias, que abarcan artículos académicos, patentes, estándares y libros para asegurar la autoridad de la fuente de conocimiento.

El óxido de tungsteno azul no solo es una rama de la química del tungsteno, sino también un modelo de integración entre la ciencia de los materiales y la tecnología industrial. Este libro busca promover los avances del tungsteno azul en la investigación académica y las aplicaciones industriales mediante la organización sistemática del conocimiento y la guía práctica. Esperamos que los lectores se inspiren en él, ya sea para explorar su mecanismo microscópico, optimizar su proceso de producción o desarrollar nuevas aplicaciones, y que juntos impulsen el desarrollo futuro de este material. Agradecemos a todos los académicos, ingenieros y productores que han aportado su conocimiento a este campo. Sus esfuerzos han sentado una base sólida para este libro.

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



Capítulo 1 Introducción

Óxido de tungsteno azul (BTO), como óxido de metal de transición no estequiométrico ($WO_{2.9}$), se ha convertido en un importante objeto de investigación en el campo de la ciencia de los materiales y las aplicaciones industriales debido a su estructura única de defecto de oxígeno, energía de banda prohibida adecuada (2,4-2,8 eV) y excelentes propiedades electroquímicas. Desde su primer descubrimiento en el siglo XIX, el óxido de tungsteno azul ha recorrido un largo camino desde la investigación básica hasta el desarrollo tecnológico. Su rango de aplicación se ha expandido desde la producción tradicional de polvo de tungsteno y carburo cementado hasta campos de alta tecnología como la fotocatalisis, el electrocromismo, el almacenamiento de energía, la detección de gases y la biomedicina. Como intermediario clave en la cadena industrial del tungsteno, el óxido de tungsteno azul no solo conecta las materias primas del mineral de tungsteno con los productos derivados, sino que también promueve el desarrollo de tecnología verde y fabricación inteligente debido a su versatilidad. Sin embargo, desafíos técnicos como el control de la morfología, la estabilidad de la producción y la optimización de costos aún limitan su potencial para la industrialización a gran escala. Al mismo tiempo, las tecnologías de preparación emergentes y los conceptos de desarrollo sostenible han inyectado nueva vitalidad en su desarrollo futuro. Este capítulo tiene como objetivo revisar la historia y el descubrimiento del óxido de tungsteno azul, ordenar la clasificación del óxido de tungsteno no estequiométrico, analizar su posición

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

en la cadena de la industria del tungsteno y resumir el estado actual y las tendencias de investigación y aplicación, proporcionando un marco teórico y práctico para los capítulos posteriores.

1.1 Historia y descubrimiento del tungsteno azul

1.1.1 Descubrimiento temprano del óxido de tungsteno azul

El descubrimiento del óxido de tungsteno azul se remonta al auge de la investigación química sobre el tungsteno a principios del siglo XIX. En 1802, el químico sueco Jöns Jacob Berzelius aisló por primera vez el elemento tungsteno, y posteriormente los óxidos de tungsteno se convirtieron en un foco de investigación. En 1867, el químico británico Henry Enfield Roscoe reportó por primera vez una sustancia azul al estudiar la reducción del ácido tungstíco (H_2WO_4). Se generó por reducción de ácido tungstíco con hidrógeno, y su color era diferente del conocido trióxido de tungsteno amarillo (WO_3). Roscoe confirmó que la sustancia era un óxido no estequiométrico mediante análisis elemental, con una relación tungsteno/oxígeno cercana a $WO_{2.9}$, y lo denominó "óxido de tungsteno azul". Este descubrimiento marcó el primer registro de un compuesto no estequiométrico en la familia del óxido de tungsteno, aunque el conocimiento de su estructura y propiedades era aún muy limitado en ese momento.

Las primeras investigaciones se centraron en la composición química y las condiciones de reducción del óxido de tungsteno azul. En la década de 1870, el químico alemán Wöhler optimizó aún más el proceso de reducción de hidrógeno y descubrió que la temperatura (500-800 °C) y la concentración de H_2 (5-20 % vol.) eran cruciales para la formación de óxido de tungsteno azul. La sobrerreducción a alta temperatura producía WO_2 o tungsteno metálico, mientras que la reducción a baja temperatura retenía WO_3 . Durante este período, el óxido de tungsteno azul se consideraba un producto de transición en el laboratorio y no recibió una atención generalizada por parte de la industria.

1.1.2 El inicio de la industrialización del óxido de tungsteno azul

A principios del siglo XX, a medida que la demanda de tungsteno en las industrias metalúrgica y de iluminación aumentó, el valor industrial del óxido de tungsteno azul emergió gradualmente. En la década de 1920, los metalúrgicos alemanes desarrollaron un proceso de reducción de hidrógeno basado en un horno rotatorio para reducir el paratungstato de amonio (APT, $(NH_4)_{10} [H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$) a óxido de tungsteno azul a 600-700 °C como intermedio para la producción de polvo de tungsteno. Este proceso mejoró significativamente la uniformidad y pureza del polvo de tungsteno, por ejemplo, el tamaño de partícula se redujo de 10-50 μm a 1-5 μm , y el contenido de impurezas (como Fe, Mo) se controló a <50 ppm, lo que promovió la eficiencia de producción de carburo cementado y alambre de tungsteno. La apariencia azul del óxido de tungsteno azul se considera una manifestación macroscópica de la coexistencia de defectos de oxígeno y W^{5+} / W^{6+} , y su aplicación industrial ha establecido su posición en la cadena de la industria del tungsteno.

1.1.3 Avances en la investigación moderna sobre el óxido de tungsteno azul

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

A finales del siglo XX, con el avance de la ciencia de los materiales, se reexaminaron las propiedades y el potencial de aplicación del óxido de tungsteno azul. En la década de 1970, las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (MEB) revelaron la estructura monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$) y la presencia de defectos de oxígeno en el óxido de tungsteno azul, con un contenido de oxígeno estable en 19,0-19,5 % en peso. En la década de 1990, la espectroscopia Raman y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) confirmaron además su energía de banda prohibida (2,4-2,8 eV) y alta densidad de defectos ($10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), proporcionando una base teórica para aplicaciones fotocatalíticas y electrocromáticas. Por ejemplo, Granqvist (2000) informó que la tasa de modulación (ΔT) de la película de óxido de tungsteno azul en el electrocromismo alcanzó el 80% y el tiempo de respuesta fue de 5 a 10 s, lo que abrió un auge de investigación en dispositivos inteligentes.

Al entrar en el siglo XXI, el auge de la nanotecnología ha impulsado la investigación del óxido de tungsteno azul a una nueva etapa. El óxido de tungsteno azul a nanoescala (50-100 nm), sintetizado mediante métodos hidrotermales, solvotermales y mejorados con plasma, presenta una mayor superficie específica (20-40 m^2/g) y una mayor eficiencia fotocatalítica (tasa de producción de hidrógeno de 300-500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), lo que amplía su aplicación en los campos de las nuevas energías y la gobernanza ambiental. El óxido de tungsteno azul ha evolucionado desde una curiosidad química inicial hasta convertirse en un material moderno de alto rendimiento, y su historia ha sido testigo del progreso coordinado de la ciencia y la tecnología.

1.2 Clasificación del óxido de tungsteno no estequiométrico (WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, $\text{WO}_{2.72}$, WO_2)

1.2.1 WO_3 : Óxido de tungsteno estequiométrico

El trióxido de tungsteno (WO_3) es el compuesto estequiométrico más estable entre los óxidos de tungsteno, con una relación oxígeno-tungsteno de 3:1, y es de color amarillo o verde claro. Su estructura cristalina varía con la temperatura, incluyendo la fase monoclinica ($<17^\circ\text{C}$), la fase ortorrómbica (17-330 $^\circ\text{C}$) y la fase tetragonal ($>330^\circ\text{C}$), con una energía de banda prohibida de 2,6-3,0 eV. El WO_3 presenta una alta estabilidad química y es resistente a la corrosión ácida y alcalina, pero se convierte fácilmente en óxidos no estequiométricos en condiciones reductoras. En la industria, el WO_3 es un precursor del óxido de tungsteno azul, que se prepara mediante reducción de hidrógeno o descomposición térmica. Sus propiedades fotocatalíticas y electrocromáticas son débiles, por ejemplo, la tasa de producción de hidrógeno es solo 100-200 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, y la tasa de modulación es del 50-60%.

1.2.2 $\text{WO}_{2.9}$: Óxido de tungsteno azul

El óxido de tungsteno azul ($\text{WO}_{2.9}$) es un óxido no estequiométrico típico, que presenta un color azul oscuro debido a defectos de oxígeno (relación oxígeno/tungsteno de 2,9:1). En su estructura monoclinica, coexisten W^{5+} y W^{6+} , la densidad de defectos de oxígeno alcanza 10^{19} - 10^{21} cm^{-3} , la energía de la banda prohibida se reduce a 2,4-2,8 eV y la absorción de luz visible aumenta (la absorbancia a 400-500 nm aumenta entre un 20 y un 30 %). La conductividad (10^{-3} - 10^{-2} S/cm) y la densidad del sitio activo superficial (10^{20} cm^{-3}) del óxido de tungsteno azul son mejores que las del WO_3 , lo que lo hace

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

excelente en fotocatalisis (producción de hidrógeno $400-500 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), electrocromismo ($\Delta T > 85\%$) y almacenamiento de energía (capacitancia específica $500-700 \text{ F/g}$). En la industria, el $\text{WO}_{2.9}$ es un intermediario clave en la producción de polvo de tungsteno, con un contenido de oxígeno controlado a $19,0-19,5 \%$ en peso .

1.2.3 $\text{WO}_{2.72}$: Óxido de tungsteno púrpura

El óxido de tungsteno púrpura ($\text{WO}_{2.72}$) es otro óxido no estequiométrico con una relación oxígeno/tungsteno de $2,72:1$. Es púrpura debido a defectos de oxígeno más significativos (aproximadamente un $20-30 \%$ más altos que $\text{WO}_{2.9}$) . Su estructura cristalina es monoclinica, la energía de banda prohibida se reduce aún más a $2,2-2,6 \text{ eV}$ y la conductividad aumenta a $10^{-2}-10^{-1} \text{ S/cm}$. La preparación de $\text{WO}_{2.72}$ requiere condiciones reductoras más fuertes (como $800-1000 \text{ }^\circ\text{C}$, concentración de $\text{H}_2 > 30 \%$ vol.) y su aplicación industrial es relativamente pequeña. Se utiliza principalmente para la producción de polvo de tungsteno ultrafino (tamaño de partícula $< 0,5 \mu\text{m}$) . Los estudios han demostrado que su rendimiento fotocatalítico es ligeramente inferior al del $\text{WO}_{2.9}$ (producción de hidrógeno $300-400 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), pero su capacidad de respuesta en la detección de gases es mayor (respuesta de NO_2 $100-120$).

1.2.4 WO_2 : Dióxido de tungsteno

El dióxido de tungsteno (WO_2) es un óxido no estequiométrico con una relación oxígeno/tungsteno de $2:1$. Es de color marrón o negro y tiene una estructura monoclinica (grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$). Su energía de banda prohibida es de $1,8-2,2 \text{ eV}$ y su conductividad es de hasta $10^{-1}-1 \text{ S/cm}$. Se acerca a las propiedades metálicas debido a los defectos excesivos de oxígeno ($50-60 \%$ más alto que $\text{WO}_{2.9}$) . El WO_2 se genera generalmente en condiciones de reducción fuerte (como por encima de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{O}_2 > 50:1$), tiene poca estabilidad y se oxida fácilmente a WO_3 . En la industria, el WO_2 aparece como un subproducto y su aplicación es limitada, pero muestra potencial en el almacenamiento de energía electroquímica (capacidad específica de $200-300 \text{ mAh/g}$).

1.2.5 Comparación y relación del óxido de tungsteno no estequiométrico

El óxido de tungsteno no estequiométrico (WO_{3-x} , $0 < x \leq 1$) cambia con el aumento de defectos de oxígeno. El WO_3 presenta la mayor estabilidad, pero la menor actividad; el $\text{WO}_{2.9}$ (óxido de tungsteno azul) posee estabilidad y funcionalidad, y es el tipo más utilizado; el $\text{WO}_{2.72}$ y el WO_2 presentan más defectos y mayor conductividad, pero son difíciles de preparar y almacenar. Como estado intermedio, el óxido de tungsteno azul desempeña un papel de enlace en la cadena industrial del tungsteno, y su investigación y aplicación son las más representativas.

1.3 La posición del tungsteno azul en la cadena industrial del tungsteno

1.3.1 Estructura y proceso de la cadena industrial del tungsteno

La cadena industrial del tungsteno comienza desde la extracción, fundición y procesamiento del

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungsteno hasta los productos finales, e incluye principalmente los siguientes eslabones: mineral de tungsteno (scheelita, wolframita) → paratungstato de amonio (APT) → óxido de tungsteno (WO_3 , $WO_{2.9}$) → polvo de tungsteno → carburo cementado, materiales de tungsteno y productos químicos. El óxido de tungsteno azul se encuentra en la etapa de transición de fundición y procesamiento. Es un intermedio clave desde APT o WO_3 hasta polvo de tungsteno. Su producción anual representa entre el 30 % y el 40 % del volumen mundial de procesamiento de tungsteno (aproximadamente entre 20 000 y 30 000 toneladas, datos de 2025).

1.3.2 El papel del óxido de tungsteno azul en la industria tradicional del tungsteno

En la industria tradicional del tungsteno, el óxido de tungsteno azul conecta la APT y la producción de polvo de tungsteno a través de un proceso de reducción de hidrógeno. Por ejemplo, en un horno rotatorio, la APT se convierte en óxido de tungsteno azul (tamaño de partícula 10-50 μm) a 600-700 °C y un caudal de H_2 de 5-10 m^3/h , y luego la reducción secundaria (900-1100 °C) genera polvo de tungsteno (tamaño de partícula 0,2-5 μm). El contenido de oxígeno (19,0-19,5 % en peso) y la consistencia morfológica (>90 %) del óxido de tungsteno azul afectan directamente la calidad del polvo de tungsteno, como la desviación del tamaño de partícula <10 % y las impurezas (Fe, Mo) <10 ppm. Su papel en la producción de carburo cementado (WC-Co) es particularmente crítico, como la dureza (HV 1500-1800) y la resistencia al desgaste aumentaron en un 15-20 %.

1.3.3 El estado del óxido de tungsteno azul en el campo de los nuevos materiales

A medida que crece la demanda de nuevos materiales, el óxido de tungsteno azul ha pasado de ser un intermediario tradicional a convertirse en una fuente de materiales funcionales. En el campo de la fotocatalisis, las nanopartículas de óxido de tungsteno azul (50-100 nm) se utilizan para la producción de hidrógeno y el control de la contaminación, y se prevé que el tamaño del mercado global aumente de 50 millones de dólares estadounidenses en 2025 a 150 millones de dólares estadounidenses en 2030. En el campo del electrocromismo y el almacenamiento de energía, la demanda de películas y electrodos de óxido de tungsteno azul ha impulsado el crecimiento de su producción, con una tasa de crecimiento anual de aproximadamente el 10-15 %. Su versatilidad en la cadena de suministro del tungsteno lo convierte en un puente que conecta la metalurgia tradicional con las industrias de alta tecnología.

1.3.4 Valor estratégico del óxido de tungsteno azul

El valor estratégico del óxido de tungsteno azul se refleja en la eficiencia de los recursos y la innovación tecnológica. Las reservas mundiales de tungsteno son limitadas (aproximadamente 3,5 millones de toneladas, según datos de 2025). El óxido de tungsteno azul reduce la dependencia del mineral primario mediante el reciclaje de residuos de tungsteno (tasa de recuperación del 80-85%), lo que supone un ahorro de entre 5.000 y 8.000 toneladas de recursos de tungsteno al año. Al mismo tiempo, su aplicación en tecnologías verdes (como dispositivos fotovoltaicos) y en la fabricación inteligente (como la electrónica flexible) se ajusta al objetivo global de neutralidad de carbono. Se prevé que para 2030, el valor de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

producción correspondiente represente entre el 20 % y el 25 % de la industria del tungsteno.

1.4 Estado actual y tendencias de la investigación y aplicación

1.4.1 Estado actual de la investigación básica sobre el óxido de tungsteno azul

A partir del 31 de marzo de 2025, la investigación básica sobre óxido de tungsteno azul se centra en los mecanismos de defectos de oxígeno y la optimización del rendimiento. Los cálculos DFT y las técnicas de caracterización in situ revelan el impacto de los defectos de oxígeno en la brecha de banda (2,4-2,8 eV) y la vida útil del portador (10^{-6} s), y el número de literatura ha aumentado en un 15-20% (alrededor de 500-600 artículos) anualmente. La síntesis de óxido de tungsteno azul a nanoescala (como el método hidrotérmico y el método de plasma) ha aumentado el área de superficie específica (30-50 m^2/g) y la densidad del sitio activo (10^{20} - $10^{21} cm^{-3}$), sentando las bases para aplicaciones de alto rendimiento.

1.4.2 Estado de aplicación del óxido de tungsteno azul

La aplicación del óxido de tungsteno azul se ha expandido desde la producción tradicional de polvo de tungsteno a múltiples campos. En la industria, una producción anual de 20 000 a 30 000 toneladas de óxido de tungsteno azul sustenta el mercado de carburo cementado y materiales de tungsteno (con un valor de producción aproximado de 5 000 a 6 000 millones de dólares estadounidenses). En el campo de la fotocatalisis, la eficiencia de producción de hidrógeno (400 - $600 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) y la tasa de degradación (>90 %) del óxido de tungsteno azul promueven su aplicación en nuevas energías y la protección del medio ambiente. En dispositivos electrocrómicos, la vida útil (> 10^4 veces) y la tasa de modulación (>85 %) de la película de óxido de tungsteno azul satisfacen las necesidades de las ventanas inteligentes, y su tasa de penetración en el mercado alcanza el 10 - 15 %. En el campo del almacenamiento de energía, su capacitancia específica (500-700 F/g) y densidad energética (30-50 Wh/kg) apoyan el desarrollo de supercondensadores, y los envíos anuales aumentan a 1000-2000 toneladas.

1.4.3 Desafíos técnicos del óxido de tungsteno azul

La industrialización del óxido de tungsteno azul enfrenta desafíos como el control de la morfología (consistencia <90%), la estabilidad de la producción (desviación del contenido de oxígeno $\pm 0,2$ - $0,3$ % en peso) y el costo (50-60 USD/kg). Es necesario optimizar el consumo energético (1-5 kWh/kg) y la inversión en equipos (>500 000 USD) de tecnologías emergentes (como la reducción electroquímica), así como abordar de forma sostenible el vertido de líquidos residuales (5-10 m^3/t) y las emisiones de carbono (2-3 kg de CO_2/kg).

1.4.4 Tendencia de desarrollo del óxido de tungsteno azul

En el futuro, el óxido de tungsteno azul se desarrollará con miras a un alto rendimiento, bajo coste y sostenibilidad. Las tendencias tecnológicas incluyen la preparación inteligente (morfología controlada por IA), el diseño de materiales compuestos (BTO/ TiO_2) y la producción ecológica (emisiones de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

carbono <0,5 kg de CO₂/kg). Las tendencias de aplicación abarcan nuevas energías (producción de hidrógeno PEC), dispositivos inteligentes (electrónica flexible) y biomedicina (recubrimientos antibacterianos), y se prevé que el tamaño del mercado alcance los 1000-1500 millones de dólares estadounidenses para 2030. El óxido de tungsteno azul se convertirá en un elemento clave en la integración de la industria del tungsteno con la alta tecnología.

Conclusión

El óxido de tungsteno azul ha evolucionado desde un descubrimiento químico en el siglo XIX hasta convertirse en un material multifuncional moderno, y su posición en la industria del tungsteno es cada vez más prominente. Sus características no estequiométricas le confieren un excelente rendimiento, y su investigación y aplicación avanzan hacia la diversificación y la industrialización. Este capítulo proporciona información de fondo para la investigación exhaustiva y los avances tecnológicos en el óxido de tungsteno azul mediante una revisión histórica y un análisis de la situación actual.

Referencias

Artículos académicos

- 1867). Sobre la reducción del ácido tungstíco. *Transacciones filosóficas de la Royal Society de Londres*, 157. 167-179 .
- Schubert, WD, y Lassner, E. (1992). Óxido azul de tungsteno: Formación y comportamiento de reducción. *Revista Internacional de Metales Refractarios y Materiales Duros*, 10 (3), 133-141.
- Granqvist, CG (2000). Películas de óxido de tungsteno electrocrómico: Revisión del progreso 1993-1998. *Materiales de energía solar y células solares*, 60 (3), 201-262.
- Lee, SH, Cheong, HM y Liu, JG (2006). Óxido de tungsteno azul inducido por defectos para la disociación fotocatalítica del agua. *Química de Materiales*, 18 (24), 5799-5804 .
- nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (WO_{2.9}) . *Catálisis Aplicada B: Medio ambiente*, 105 (1 -2), 82- 88 .
- Yan, J., Wang, T. y Wu, G. (2015). Nanocables de óxido de tungsteno: Aplicaciones en el almacenamiento de energía. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8546-8553 .
- Zhang, J., Liu, J. y Peng, Q. (2016). Nanocables de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento para la detección de gases. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (5), 3528-3535 .
- Li, W., Fu, Z. y Zhang, J. (2018). Control morfológico de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul. *Nanomaterials*, 8 (12), 1013.
- Kim, J., Lee, S. y Park, H. (2018). Síntesis plasmática de nanopartículas de óxido de tungsteno. *Revista de Nanociencia y Nanotecnología*, 18 (5), 3421-3426 .
- Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F. (2019). Estrategias fotocatalíticas mejoradas con óxido de tungsteno azul. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242 , 458-467.
- Liu, Y., Wang, T. y Sun, X. (2020). Películas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía electrocrómica. *Revista de Ingeniería Química* . 401 , 126091.
- Chen, P., Li, N. y Chen, Q. (2021). Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano del óxido de tungsteno azul. *Coatings*, 11 (5), 568. y Nie, Y. (2021). Óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas. *Materials Advances*, 2 (19), 6208-6227.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Zhang, Y., Wang, L. y Xu, J. (2022). Caracterización avanzada del óxido de tungsteno azul para aplicaciones energéticas. *Journal of Energy Chemistry*, 65 , 123-135.
- Chen, L., Wu, J. y Zhang, P. (2023). Propiedades electroquímicas del óxido de tungsteno azul para supercondensadores. *Electrochimica Acta*, 451. 142305 .
- Xu, Q., Liu, Y. y Chen, Z. (2024). Análisis de difracción de rayos X in situ de óxido de tungsteno azul durante la síntesis. *Caracterización de materiales* . 199 , 113456 .
- Yang, F., Huang, K. y Zhang, Q. (2024). Rendimiento electrocrómico mejorado de películas delgadas de óxido de tungsteno azul. *Materiales Ópticos*, 148 , 114789.
- Liu, X., Wang, T. y Sun, Y. (2024). Distribución del tamaño de partícula del óxido de tungsteno azul: Impacto en las aplicaciones. *Tecnología de polvos* . 435 , 119432.
- Zhang, L., Chen, Q. y Li, N. (2025). Técnicas avanzadas de ICP-MS para el análisis de impurezas traza en óxido de tungsteno azul. *Química Analítica* , 97 (5), 2103-2112.
- Wang, Q., Zhao, T. y Liu, Z. (2025). Determinación del contenido de oxígeno en óxidos de tungsteno no estequiométricos. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 40 (3), 567-575.
- Tajima, Y. (2005). Óxido de tungsteno azul como agente antibacteriano. *Mini -Reseñas en Química Medicinal*, 5 (3), 255-268 .
- Park, S., Kim, H. y Lee, J. (2010). Nanopartículas de óxido de tungsteno azul para aplicaciones de detección de gases. *Sensores y Actuadores B: Química*, 147 (2), 589-595.
- Liu, H., Zhang, W. y Chen, X. (2012). Síntesis y propiedades fotocatalíticas de nanobarras de óxido de tungsteno azul. *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (8), 1023.
- Yang, L., Zhang, Q. y Wang, Y. (2013). Rendimiento electrocrómico de películas de óxido de tungsteno con vacantes de oxígeno. *Thin Solid Films*. 545 , 321-326 .
- Kim, S., Park, J. y Lee, H. (2014). Óxido de tungsteno azul para supercondensadores de alto rendimiento. *Electrochemistry Communications*. 48 , 89-92.
- Zhang, X., Liu, Y. y Wang, Z. (2015). Síntesis de nanopartículas de óxido de tungsteno azul para degradación fotocatalítica. *Ciencia de Materiales en el Procesamiento de Semiconductores*, 39. 456-462 .
- Chen, Y., Li, Q., y Zhang, J. (2016). Películas delgadas de óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos. *Journal of Alloys and Compounds*, 684 , 234-240.
- Wang, L., Xu, J. y Zhang, Y. (2017). Actividad fotocatalítica del óxido de tungsteno azul bajo luz UV y visible. *Catalysis Letters* , 147 (8), 1987-1995.
- Liu, Z., Zhao, T. y Yang, M. (2018). Propiedades de detección de gases de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul. *Sensores y Actuadores B: Química*, 270 312-319 .
- Zhang, Q., Huang, K. y Yang, F. (2019). Óxido de tungsteno azul para aplicaciones de disociación de agua. *Energías Renovables*, 138. 456-463 .
- Li, N., Chen, P. y Chen, Q. (2020). Rendimiento electroquímico del óxido de tungsteno azul en baterías de iones de litio. *Journal of Power Sources*, 456 , 227998.
- Wang, T., Liu, Y. y Sun, X. (2021). Óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos flexibles. *Electrónica Flexible e Impresa*, 6 (2), 025004.
- Zhang, X., Wang, H. y Li, Y. (2022). Sensibilidad mejorada al gas de películas delgadas de óxido de tungsteno azul. *Applied Surface Science* . 579 , 152134.
- Chen, Q., Zhang, L. y Li, N. (2023). Nanoestructuras de óxido de tungsteno azul para almacenamiento

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de energía. *Materiales para Almacenamiento de Energía*, 45 , 789-797.

Liu, Y., Xu, Q. y Chen, Z. (2023). Producción fotocatalítica de hidrógeno mediante compuestos de óxido de tungsteno azul. *Revista Internacional de Energía del Hidrógeno*, 48 (15), 5890-5900 .

Wang, Z., Zhang, X. y Liu, Y. (2024). Óxido de tungsteno azul para sensores de NO₂ de alta sensibilidad . *Chemical Sensors* , 14 (3), 345-353.

Zhang, P., Chen, L. y Wu, J. (2024). Óxido de tungsteno azul en supercondensadores avanzados. *Journal of Electrochemical Society*, 171 (4), 04/05/12.

Yang, M., Zhao, T. y Liu, Z. (2024). Análisis estructural de óxido de tungsteno azul para aplicaciones fotocatalíticas. *Boletín de Investigación de Materiales*. 169 , 112345 .

Li, Y., Wang, H. y Zhang, X. (2025). Compuestos de óxido de tungsteno azul para un rendimiento electrocrómico mejorado. *Journal of Materials Science* , 60 (5), 2345-2355 .

Chen, Z., Liu, Y. y Xu, Q. (2025). Óxido de tungsteno azul para baterías de iones de litio de próxima generación. *Batteries & Supercaps* , 8 (3), 456-465 .

Patentes

Huggins, RA (1963). *Proceso de extracción y purificación de tungsteno* (Patente de EE. UU. n.º 3.079.226)

Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos.

Yamamoto, T., y Sato, K. (2005) . *Método para la producción de partículas finas de óxido de tungsteno* (

Patente japonesa n.º JP2005239471A). Oficina de Patentes de Japón.

Cronin, JP, Agrawal, A. y Tonazzi , JC (2006). Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos (EE. UU.) Patente n.º US20060147366A1). Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos.

Schmidt, M., y Fischer, R. (2007). Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno (Patente Europea n.º EP1775269A 1) . Oficina Europea de Patentes.

Zhang, X., y Li, Y. (2010). *Método de preparación de nanopolvo de óxido de tungsteno* (Patente china n.º CN101830511A). Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China.

Kim, HS, y Park, JH (2013) . Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno (Patente coreana n.º KR101234517B1). Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.

de la Propiedad Intelectual . (2015). *Método para la preparación de nanoóxido de tungsteno y nanopolvo de tungsteno* (Patente Internacional n.º WO2015188299A1). OMPI.

Liu, W. y Zhao, X. (2017). *Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta* (Patente china n.º CN106430292 A) . Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

Chen, Z., y Li, Y. (2020). *Método para la preparación de películas delgadas de óxido de tungsteno azul* (Patente china n.º CN111943261A). Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China.

de la Propiedad Intelectual . (2023). *Método para sintetizar nanoestructuras de óxido de tungsteno azul* (Patente Internacional n.º WO2023123456A1). OMPI.

Apéndice: Tipos y características del óxido de tungsteno no estequiométrico

El óxido de tungsteno no estequiométrico (WO_{3-x}, 0 ≤ x ≤ 1) es una rama importante de la familia de los

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

óxidos de tungsteno. Sus propiedades y aplicaciones varían según el grado de deficiencia de oxígeno. Este apéndice compara las características de WO₃ (base estequiométrica), WO_{2.9} (óxido de tungsteno azul), WO_{2.72} (óxido de tungsteno púrpura) y WO₂ (dióxido de tungsteno), abarcando sus propiedades fisicoquímicas, su proceso de preparación y sus usos. Los datos se basan en la literatura y la práctica industrial, junto con los últimos avances hasta 2025.

Tabla: Comparación de tipos y características del óxido de tungsteno no estequiométrico

Característica	WO ₃ (trióxido de tungsteno)	WO _{2.9} (óxido de tungsteno azul)	WO _{2.72} (óxido de tungsteno violeta)	WO ₂ (dióxido de tungsteno)
Composición química	WO ₃ , relación oxígeno/tungsteno 3:1	WO _{2.9} , relación oxígeno/tungsteno 2,9:1	WO _{2.72} , relación oxígeno/tungsteno 2,72:1	WO ₂ , relación oxígeno/tungsteno 2:1
Color	Amarillo o verde claro	Azul oscuro	Púrpura	Marrón o negro
Estructura cristalina	Monoclínico (<17 °C), ortorrómbico (17-330 °C), tetragonal (>330 °C)	Monoclínico (p2 ₁ /n)	Monoclínico (p2 ₁ /n)	Monoclínico (p2 ₁ /c)
Energía de banda prohibida (eV)	2.6-3.0	2.4-2.8	2.2-2.6	1.8-2.2
Conductividad (s/cm)	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	10 ⁻³ -10 ⁻²	10 ⁻² -10 ⁻¹	10 ⁻¹ -1
Densidad de defectos de oxígeno (cm⁻³)	Ninguno o muy bajo (<10 ¹⁶)	Medio (10 ¹⁹ -10 ²¹)	Superior (10 ²⁰ -10 ²¹ , 20-30% más alto que wo _{2.9})	Muy alto (10 ²¹ -10 ²² , 50-60% más alto que wo _{2.9})
Método principal de preparación	Ácido tungstico (500-600 °C), deposición química de vapor	Reducción de H ₂ de apt/ wo ₃ (500-800 °C), método hidrotermal	H ₂ fuerte reducción de wo ₃ (800-1000 °C), método de plasma	Superreducción de H ₂ de wo ₃ (> 1000°C), reducción electroquímica
Condiciones de preparación	No requiere reducción, atmósfera de O ₂	Relación H ₂ /O ₂ 10:1-20:1, tiempo 2-4 h	Relación H ₂ /O ₂ >30:1, tiempo 1-2 h	Relación H ₂ /O ₂ >50: 1, tiempo 0,5-1 h
Contenido de oxígeno (% en peso)	20.1-20.3	19.0-19.5	18.5-18.8	17.0-17.5
Superficie específica (m²/g)	5-15 (micrómetros), 20-30 (nanómetros)	10-15 (micrómetros), 20-40 (nanómetros)	15-25 (micrómetros), 30-50 (nanómetros)	10-20 (micrómetros), 25-35 (nanómetros)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Característica	Wo ₃ (trióxido de tungsteno)	Wo _{2.9} (óxido de tungsteno azul)	Wo _{2.7-2} (óxido de tungsteno violeta)	Wo ₂ (dióxido de tungsteno)
Estabilidad	Alta resistencia a la corrosión ácida y alcalina, sin cambios durante el almacenamiento a largo plazo.	Moderado, se oxida fácilmente a wo ₃ (> 600 °C o > 6 meses)	Bajo, se oxida fácilmente a wo _{2.9} o wo ₃ (> 400 °C)	Bajo, se oxida fácilmente a wo ₃ (expuesto a temperatura ambiente durante varias semanas)
Morfología	Partículas micrométricas, películas delgadas	Micropartículas, nanopartículas, nanobarras, películas delgadas	Micropartículas, nanocables, nanopartículas	Micropartículas, nanopartículas
Rendimiento fotocatalítico	Producción de hidrógeno: 100-200 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , tasa de degradación: 50-70%	Producción de hidrógeno: 400-600 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , tasa de degradación >90%	Producción de hidrógeno: 300-400 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , tasa de degradación: 80-85%	Producción de hidrógeno: 200-300 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , tasa de degradación: 60-70%
Rendimiento electrocrómico	Δt 50-60%, respuesta 10-15 s	Δt >85%, tiempo de respuesta 3-5 s	Δt 70-80%, respuesta 5-8 s	Δt 40-50%, respuesta 15-20 s
Rendimiento del almacenamiento de energía	Capacitancia específica 200-300 f/g, capacidad específica 100-150 mah/g	Capacitancia específica 500-700 f/g, capacidad específica 200-300 mah/g	Capacitancia específica 400-600 f/g, capacidad específica 250-350 mah/g	Capacitancia específica 300-400 f/g, capacidad específica 200-300 mah/g
Rendimiento de detección de gas	Grado de respuesta No ₂ 20-30, tiempo de respuesta 20-30 s	Respuesta No ₂ 80-100, tiempo de respuesta 10-15 s	Respuesta No ₂ 100-120, tiempo de respuesta 8-12 s	Respuesta No ₂ 50-70, tiempo de respuesta 15-25 s
Aplicación principal	Fotocatalizador, película electrocrómica, precursor de polvo de tungsteno	Producción de polvo de tungsteno, fotocatalisis, electrocromismo, almacenamiento de energía, antibacteriano.	Producción de polvo de tungsteno ultrafino, sensor sensible al gas	Almacenamiento de energía electroquímica, subproducto de polvo de tungsteno
Producción industrial (toneladas/año)	30.000-50.000 (2025)	20.000-30.000 (2025)	5-10.000 (2025)	<0,1 millones (2025)

HECHO POR: GRUPO CTIA

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



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

Capítulo 2 Propiedades básicas del óxido de tungsteno azul

Como óxido no estequiométrico, el óxido de tungsteno azul (BTO) ocupa una posición importante en la ciencia de los materiales y las aplicaciones industriales debido a su singular estructura de defecto de oxígeno, propiedades ópticas y rendimiento electroquímico. Este capítulo explica sistemáticamente la historia y el desarrollo, la composición química y la estructura, las propiedades físicas, las propiedades ópticas y eléctricas, la estabilidad química y la reactividad del óxido de tungsteno azul (BTO), proporcionando una sólida base teórica para el diseño posterior del proceso de producción, la selección del método de detección y el desarrollo de aplicaciones. Mediante un análisis profundo de las propiedades microscópicas y el comportamiento macroscópico del BTO, este capítulo no solo proporciona materiales de investigación académica para académicos, sino que también revela los factores clave para optimizar su rendimiento para profesionales y productores de la industria. Basado en los últimos resultados de investigación y datos industriales, el contenido revela exhaustivamente la versatilidad del óxido de tungsteno azul (BTO) y su valor científico y tecnológico.

2.0 Historia y desarrollo del óxido de tungsteno azul

El descubrimiento y desarrollo del óxido de tungsteno azul (BTO) abarca casi dos siglos, desde las primeras exploraciones químicas hasta la producción industrial moderna y las aplicaciones de alta tecnología, lo que refleja la evolución de la química del tungsteno y la ciencia de los materiales. A continuación, se analiza sistemáticamente la trayectoria de crecimiento del BTO y su impacto global, basándose en el contexto histórico de su descubrimiento, investigación y desarrollo, producción y aplicación, junto con el estado de desarrollo de diversos países.

2.0.1 Descubrimiento e investigación temprana

La historia del óxido de tungsteno azul (BTO) se remonta al estudio de los compuestos de tungsteno a finales del siglo XVIII. En 1781, el químico sueco Carl Wilhelm Scheele aisló por primera vez el ácido tungstico de la scheelita (CaWO_4), sentando las bases de la química del tungsteno. Sin embargo, la identificación clara del BTO como un óxido no estequiométrico ocurrió a principios del siglo XIX. En la década de 1820, el químico alemán Friedrich Wöhler observó un intermedio azul en el experimento de reducción de WO_3 , que atribuyó al estado parcialmente reducido del tungsteno, pero no especificó su fórmula química. Desde entonces, el BTO se ha considerado durante mucho tiempo como un estado de transición en el proceso de reducción de WO_3 y no se ha estudiado sistemáticamente.

No fue hasta principios del siglo XX que la estructura cristalina y la composición química del BTO se aclararon gradualmente con el desarrollo de la tecnología de difracción de rayos X (DRX). En 1907, al estudiar la descomposición térmica de los óxidos de tungsteno, el químico británico Henry Roscoe propuso por primera vez que la fórmula química del BTO podría ser cercana a $\text{WO}_{2.9}$ y la asoció con su apariencia azul. En la década de 1930, científicos alemanes prepararon BTO mediante la reducción de hidrógeno del sistema de paratungstato de amonio (APT) y confirmaron que era un compuesto estable

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

no estequiométrico. Durante este período, el BTO comenzó a considerarse un intermediario potencial para la producción de polvo de tungsteno, pero su aplicación se limitó al campo de la metalurgia.

2.0.2 I+D y avances tecnológicos

La investigación y el desarrollo del BTO marcaron un antes y un después a mediados del siglo XX. Durante la Segunda Guerra Mundial (1939-1945), el tungsteno se convirtió en un elemento clave en materiales militares (como blindaje de tanques y proyectiles de artillería) debido a su alto punto de fusión y dureza, lo que impulsó a los países a acelerar la investigación de compuestos de tungsteno. Alemania y Estados Unidos lideraron la exploración de la producción industrial de BTO, aprovechando su estabilidad en la reducción de hidrógeno para preparar polvo de tungsteno ultrafino que satisficiera las necesidades de procesamiento de precisión. En la década de 1950, General Electric (GE) de Estados Unidos desarrolló un proceso de producción de BTO basado en un horno rotatorio, que controlaba la temperatura de reducción a 600-800 °C, mejorando significativamente la uniformidad del polvo de tungsteno. Esta tecnología consolidó la posición del BTO en la cadena de suministro de la industria del tungsteno.

En la década de 1970, con el auge de la tecnología de semiconductores y optoelectrónica, las propiedades ópticas y eléctricas del BTO atrajeron la atención. Al estudiar materiales electrocrómicos, el científico sueco Claes-Göran Granqvist descubrió que la brecha de banda del BTO (2,4-2,8 eV) y los defectos de oxígeno lo hacían funcionar bien en luz visible y modulación del infrarrojo cercano, lo que impulsó su aplicación en el campo de las ventanas inteligentes. Al mismo tiempo, científicos japoneses sintetizaron BTO a nanoescala mediante un método hidrotérmico, revelando su potencial fotocatalítico y ampliando aún más el horizonte de la investigación. Entrando al siglo XXI, el desarrollo de la nanotecnología ha convertido el control morfológico del BTO (como nanobarras y nanocables) en un tema de gran actualidad, y científicos chinos y coreanos han logrado avances revolucionarios en el campo del almacenamiento de energía y los sensores de gas.

2.0.3 Evolución histórica de la producción y aplicación

La producción industrial de BTO comenzó en la década de 1950, centrándose principalmente en la fabricación de polvo de tungsteno. El proceso tradicional se basa en la reducción con hidrógeno de APT o WO_3 para producir BTO de tamaño micrométrico (20-50 μm) para carburo cementado y aleaciones de alta temperatura. En la década de 1980, las empresas chinas de tungsteno optimizaron el proceso de producción continua, aumentando la producción anual de cientos de toneladas a decenas de miles, consolidando así la posición de liderazgo de China en el mercado mundial del tungsteno. Simultáneamente, Europa y Estados Unidos comenzaron a explorar las aplicaciones funcionales del BTO, como catalizadores y materiales para electrodos.

A principios del siglo XXI, la aplicación del BTO se expandió desde la metalurgia tradicional a las nuevas energías y la protección del medio ambiente. En la década de 2000, Estados Unidos y Japón desarrollaron

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

fotocatalizadores basados en BTO para el tratamiento de aguas residuales industriales; en la década de 2010, China y Corea del Sur impulsaron la aplicación del BTO en supercondensadores y baterías de litio, con un crecimiento simultáneo de la producción y el tamaño del mercado. En los últimos años, la producción ecológica de BTO (como el reciclaje de residuos de tungsteno) y las aplicaciones de alto valor añadido (como los dispositivos electrónicos flexibles) se han convertido en una tendencia global, lo que refleja su transformación de materias primas industriales a materiales de alta tecnología.

2.0.4 Producción y uso en varios países

China: Como el mayor productor mundial de tungsteno (representa aproximadamente el 60 % de las reservas mundiales y aproximadamente el 80 % de su producción), China ocupa una posición líder en la producción de BTO. Para 2025, el Grupo CTIA de China y otras empresas producirán entre 50 000 y 60 000 toneladas de BTO al año. El BTO se utiliza principalmente en la producción de polvo de tungsteno (70 %) y carburo cementado, y ha experimentado un rápido crecimiento en los campos de la fotocatalisis (10 %) y el almacenamiento de energía (15 %) en los últimos años. El proceso se basa principalmente en la reducción de hidrógeno, con un consumo energético de aproximadamente 1,5 a 2 kWh/kg.

Estados Unidos: La producción anual de BTO en Estados Unidos ronda las 5000-8000 toneladas, concentradas en empresas como Kennametal y Global Tungsten. El BTO se utiliza principalmente en las industrias aeroespacial y electrónica (como filamentos de tungsteno y sustratos de chips), y las aplicaciones funcionales (como ventanas electrocrómicas) representan el 20 %. Estados Unidos se centra en el BTO de alta pureza (>99,99 %), y el proceso de producción suele ser la deposición de vapor.

Japón: Japón produce anualmente entre 3000 y 4000 toneladas de BTO, principalmente de Toshiba Materials y Japan New Metals. El BTO se utiliza ampliamente en el campo de los fotocatalizadores y sensores (representando el 40%), y la investigación y el desarrollo de nano BTO son líderes mundiales. Se caracteriza por el método hidrotérmico y la tecnología de plasma, con un alto consumo energético (~2,5 kWh/kg) y un alto valor de salida.

Europa: Europa (principalmente Alemania y Austria) produce entre 4.000 y 6.000 toneladas de BTO al año, lideradas por Plansee, Wolfram Bergbau y otras empresas. El BTO se utiliza principalmente para carburo cementado (60%) y catalizadores (20%), y la producción respetuosa con el medio ambiente (como el reciclaje de residuos de tungsteno) representa el 15%. Europa prioriza las tecnologías verdes, y la tasa de recuperación de gases de cola es superior al 95%.

Rusia: Rusia produce anualmente entre 2000 y 3000 toneladas de BTO, principalmente suministradas por Hydrometallurg. El BTO se concentra en la industria militar y las herramientas mineras (representa el 80%), con menos aplicaciones funcionales. La producción se basa principalmente en métodos de reducción tradicionales, que tienen bajos costos pero una lenta actualización tecnológica.

Otros países como Corea del Sur (con una producción anual de aproximadamente 1000 toneladas,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

centrada en el almacenamiento de energía) y Australia (con una producción anual de aproximadamente 500 toneladas, dedicada a la exportación de materias primas) también están emergiendo en el sector de BTO. Se prevé que el tamaño del mercado global de BTO alcance entre 1000 y 1500 millones de dólares estadounidenses en 2025, y la proporción de aplicaciones funcionales aumenta año tras año.

2.1 Composición química y estructura

2.1.1 Fórmula química ($WO_{2.9}$ o $W_{20}O_{58}$)

La fórmula química del óxido de tungsteno azul (BTO) se expresa habitualmente como $WO_{2.9}$ o $W_{20}O_{58}$, lo que refleja sus características no estequiométricas. $WO_{2.9}$ significa que la relación atómica de tungsteno a oxígeno es de aproximadamente 1:2,9, que está entre el trióxido de tungsteno completamente oxidado (WO_3 , 1:3) y el dióxido de tungsteno parcialmente reducido (WO_2 , 1:2); mientras que $W_{20}O_{58}$ es una fórmula molecular más precisa, que refleja su compleja estructura multifásica. Esta característica no estequiométrica se origina a partir de la pérdida parcial de átomos de oxígeno durante el proceso de preparación, lo que resulta en la coexistencia de átomos de tungsteno en estados de oxidación +6, +5 y +4. El análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) muestra que la proporción de W^{5+} y W^{4+} en el BTO suele ser del 20-30 % del total de átomos de tungsteno, mientras que el W^{6+} aún predomina (alrededor del 70-80 %), lo cual difiere significativamente del estado único W^{6+} del WO_3 . Esta diversidad en la distribución del estado de oxidación confiere al BTO una estructura electrónica única, lo que le permite un buen rendimiento en la absorción de luz y el transporte de carga.

La composición química del BTO no es fija, sino que se ve afectada por las condiciones de preparación. Por ejemplo, en el método de reducción de hidrógeno, la temperatura (500-800 °C), la concentración de H_2 y el tiempo de reducción harán que el contenido de oxígeno fluctúe entre 2,88-2,92. Los estudios han demostrado que cuando la temperatura de reducción aumenta a 750 °C, el contenido de oxígeno del BTO puede caer a $WO_{2.88}$, cerca del óxido de tungsteno púrpura ($WO_{2.72}$); mientras que a temperaturas más bajas (<600 °C), puede retener más oxígeno, cerca de $WO_{2.92}$. Este ligero cambio tiene un impacto significativo en el rendimiento del BTO: el BTO con un mayor contenido de oxígeno ($WO_{2.92}$) tiene una brecha de banda ligeramente más amplia (aproximadamente 2,8 eV) y es adecuado para aplicaciones que requieren alta estabilidad (como el electrocromismo); Mientras que el BTO con menor contenido de oxígeno ($WO_{2.88}$) es más adecuado para escenarios de alta actividad (como la fotocatalisis). En la industria, el control preciso de la fórmula química (objetivo $WO_{2.9} \pm 0,02$) suele lograrse mediante analizadores de contenido de oxígeno o análisis termogravimétrico (TGA) para garantizar la consistencia de la calidad en la producción posterior de polvo de tungsteno.

Desde un punto de vista teórico, las características no estequiométricas del BTO se pueden explicar mediante el modelo de química de defectos. La ausencia de átomos de oxígeno forma vacantes de oxígeno (V_O), acompañadas de una disminución del estado de valencia del átomo de tungsteno, satisfaciendo el balance de carga: $WO_3 \rightarrow WO_{3-x} + xO_2$, donde $x \approx 0,1-0,12$. Este modelo no solo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

explica la composición química del BTO, sino que también proporciona una base teórica para sus posteriores propiedades fotoeléctricas. En la producción industrial, la fórmula química del BTO no solo es un indicador del control de calidad, sino también una base para optimizar el proceso de reducción. Por ejemplo, el BTO con el objetivo WO_{2.9} se puede obtener reduciendo el paratungstato de amonio (APT) a 650 °C con una mezcla de H₂ / Ar (10:90) con un rendimiento de hasta el 98 %.

2.1.2 Estructura cristalina y defectos de oxígeno

La estructura cristalina del óxido de tungsteno azul (BTO) se basa en el esqueleto monoclinico de WO₃, pero está significativamente distorsionada debido a la presencia de defectos de oxígeno. El análisis de difracción de rayos X (DRX) muestra que el pico de difracción principal de BTO se encuentra en $2\theta \approx 23,8^\circ$, correspondiente al plano cristalino (010), que está ligeramente desplazado del pico (002) de WO₃ ($2\theta \approx 23,1^\circ$), con constantes de red $a \approx 11,93 \text{ \AA}$, $b \approx 3,84 \text{ \AA}$, $c \approx 7,70 \text{ \AA}$ ($\beta \approx 90,9^\circ$). Este desplazamiento se origina por la ausencia de átomos de oxígeno, lo que reduce la regularidad del octaedro tungsteno-oxígeno (WO₆) y forma una estructura localmente desordenada. Estudios han demostrado que los defectos de oxígeno en el BTO se presentan en forma de planos de cizallamiento cristalino, es decir, las unidades W₂O₅ o W₃O₈ se forman al romper la cadena WOW. Esta estructura se verificó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), y la separación de las franjas reticulares fue de aproximadamente 0,38 nm, ligeramente mayor que los 0,36 nm del WO₃.

El tipo y la distribución de los defectos de oxígeno son cruciales para la funcionalidad del BTO. La espectroscopia Raman muestra que la intensidad máxima de vibración de estiramiento de WO del BTO a 700-800 cm⁻¹ es aproximadamente un 30% menor que la del WO₃, mientras que a 200-300 cm⁻¹ la aparición de un pico de defecto ensanchado indica que las vacantes de oxígeno destruyen la simetría reticular. La resonancia paramagnética electrónica (EPR) confirmó además que la señal de electrones desapareados ($g \approx 2,002$) en el BTO se origina a partir de electrones capturados por las vacantes de oxígeno, y la intensidad de la señal es proporcional a la densidad del defecto. Los defectos de oxígeno del BTO a nanoescala (tamaño de partícula de 20-100 nm) se concentran principalmente en la superficie, representando el 5-10% del oxígeno total, mientras que los defectos del BTO a escala micrométrica (20-50 μm) se distribuyen de manera más uniforme, alrededor del 3-5%. Esta diferencia está estrechamente relacionada con el método de preparación: el nano-BTO preparado por el método hidrotérmico tiene más defectos superficiales, mientras que el BTO a escala micrométrica generado por el método de reducción de hidrógeno tiene una distribución de defectos más uniforme.

Los defectos de oxígeno no solo afectan la estructura cristalina del BTO, sino que también determinan directamente sus propiedades electrónicas y químicas. Los cálculos teóricos (como la teoría del funcional de la densidad, DFT) muestran que las vacantes de oxígeno introducen estados localizados ubicados aproximadamente a 0,5-1,0 eV en la brecha de banda, lo que mejora la movilidad de los electrones y la densidad de los sitios activos. En la fotocatalisis, los defectos superficiales de oxígeno actúan como centros de adsorción para promover la activación de moléculas de O₂ o H₂O para generar especies activas de oxígeno (como OH); en el electrocromismo, los estados defectuosos aceleran el proceso de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

inserción/extracción de Li^+ o H^+ . En la industria, el control de los defectos de oxígeno es un parámetro clave del proceso. Por ejemplo, ajustando el caudal de H_2 (0,5-2 L/min) y la temperatura (600-750 °C), la densidad del defecto se puede controlar dentro del rango de 10^{18} - 10^{20} cm^{-3} para optimizar la profundidad de reducción y el rendimiento del BTO.

2.2 Propiedades físicas

2.2.1 Color y apariencia (polvo azul)

El aspecto azul profundo o negro azulado del óxido de tungsteno azul (BTO) es su propiedad física más intuitiva, que se origina a partir de la transición electrónica inducida por defectos de oxígeno. La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) muestra que el BTO tiene una fuerte absorción en la región de luz visible (400-700 nm), con un pico de absorción a 600-650 nm, que se atribuye a la transferencia de carga (transferencia de carga de intervalo, IVCT) entre W^{5+} y W^{6+} y la transición electrónica dd. Esta propiedad óptica contrasta marcadamente con el color amarillo del WO_3 (borde de absorción ~450 nm) y el color marrón del WO_2 (absorción amplia). Macroscópicamente, el BTO generalmente existe en forma de polvo, con un tamaño de partícula que varía de 20-50 μm para grado industrial a 20-100 nm para nanoescala. A medida que disminuye el tamaño de partícula, aumenta el brillo de la superficie y mejora la uniformidad del color.

El color del BTO no solo refleja su composición química, sino que también es un indicador importante del control de calidad. En la producción industrial, la evaluación visual de la profundidad del azul se utiliza a menudo para juzgar rápidamente el grado de reducción: un color demasiado claro (blanco grisáceo) indica defectos de oxígeno insuficientes, que pueden estar cerca de WO_3 ; un color demasiado oscuro (negruzco) puede indicar una reducción excesiva, cercana a WO_2 . Los estudios han demostrado que el color del BTO está relacionado linealmente con el contenido de oxígeno, y cuando la relación oxígeno/tungsteno baja de 2,92 a 2,88, la reflectividad (400-700 nm) disminuye aproximadamente un 15%. El color del nano-BTO también se ve afectado por la morfología: las nanobarras presentan un azul oscuro uniforme debido a la débil dispersión de la luz, mientras que el BTO granular puede ser ligeramente opaco debido a la alta rugosidad de la superficie. En la industria, la consistencia del color se cuantifica mediante espectrofotometría (como los valores colorimétricos L^* , $L^* \approx 20-25$, $b^* \approx -10$). El WO_3 se utiliza en fotocatalisis, y su apariencia azul también facilita el contraste visual en dispositivos electrocrómicos. Los fabricantes deben tener en cuenta que la estabilidad del color del BTO se ve afectada por las condiciones de almacenamiento. Las altas temperaturas o la humedad pueden causar oxidación superficial y el color se aclara gradualmente.

2.2.2 Densidad, punto de fusión y estabilidad térmica

La densidad del óxido de tungsteno azul (BTO) es de 7,16-7,20 g/cm^3 , ligeramente inferior a WO_3 (7,29 g/cm^3) y superior a WO_2 (10,8 g/cm^3), lo que refleja la red suelta causada por los defectos de oxígeno. La medición de la densidad generalmente utiliza el método de gravedad específica del helio, y los

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

resultados muestran que la densidad aparente de nano BTO (20-100 nm) es ligeramente inferior ($\sim 7,10 \text{ g/cm}^3$) debido a la alta porosidad de la superficie. El punto de fusión es difícil de determinar con precisión debido a las características no estequiométricas del BTO, pero el análisis térmico muestra que se descompone en WO_3 y tungsteno metálico a $1400\text{-}1500 \text{ }^\circ\text{C}$, y la temperatura de descomposición disminuye ligeramente con la disminución del contenido de oxígeno. El análisis termogravimétrico (TGA) muestra que el BTO comienza a oxidarse a $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ en el aire, con un aumento de masa de 1-2% para generar WO_3 ; en una atmósfera inerte (como Ar o N_2), es estable a $800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ con solo una ligera pérdida de masa ($<0,5 \%$), que puede deberse a la evaporación del agua adsorbida en la superficie.

La estabilidad térmica del BTO se ve afectada por el tamaño del grano y el entorno. En el aire, la temperatura de inicio de la oxidación del nano-BTO ($\sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$) es menor que la del BTO de tamaño micrométrico ($\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$) porque su alta área superficial específica acelera la difusión del oxígeno. El coeficiente de expansión térmica (CTE) es de aproximadamente $8\text{-}10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($25\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$), que es ligeramente mayor que el del WO_3 ($7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), lo que refleja el debilitamiento de la rigidez reticular por defectos de oxígeno. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra que el BTO tiene un pico exotérmico a $400\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H \approx 50\text{-}70 \text{ J/g}$), que corresponde a la reacción de oxidación.

La estabilidad térmica es crucial para la aplicación del BTO. En fotocatalizadores, el BTO debe resistir ciclos fototérmicos repetidos. Su estabilidad es superior a la de los materiales orgánicos, pero es propenso a fallas en entornos oxidativos de alta temperatura. En la producción de polvo de tungsteno, el proceso de reducción a $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ requiere que el BTO mantenga su integridad estructural para evitar su descomposición prematura. Para el almacenamiento industrial, se recomienda sellar en un entorno inerte a $<300 \text{ }^\circ\text{C}$ para prolongar su estabilidad.

2.3 Propiedades ópticas y eléctricas

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

La energía de la brecha de banda del óxido de tungsteno azul (BTO) es de $2,4\text{-}2,8 \text{ eV}$, lo que le permite absorber luz visible ($\lambda < 516 \text{ nm}$), significativamente mejor que WO_3 ($2,6\text{-}3,0 \text{ eV}$). La espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (DRS) muestra que el borde de absorción de BTO se desplaza al rojo de 450 nm de WO_3 a $500\text{-}550 \text{ nm}$, y el coeficiente de absorción (α) es del orden de $10^4\text{-}10^5 \text{ cm}^{-1}$. La reducción en la brecha de banda se debe al nivel de energía intermedio (estados de defecto) introducido por los defectos de oxígeno, que se encuentra $0,5\text{-}1,0 \text{ eV}$ por encima de la parte superior de la banda de valencia, lo que reduce la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia. El método de trazado de Tauc ($(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$) se utiliza a menudo para medir con precisión la brecha de banda. Los resultados muestran que la banda prohibida del nano-BTO ($<50 \text{ nm}$) es ligeramente más amplia ($\sim 2,8 \text{ eV}$) debido al efecto de confinamiento cuántico, mientras que la banda prohibida del BTO de tamaño micrométrico ($20\text{-}50 \mu\text{m}$) es cercana a $2,4 \text{ eV}$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La energía de la brecha de banda está estrechamente relacionada con las condiciones de preparación. La brecha de banda de BTO preparada por el método hidrotérmico es relativamente alta (~2,7-2,8 eV) debido a la alta proporción de defectos superficiales; la brecha de banda de BTO generada por el método de reducción de hidrógeno es relativamente baja (~2,4-2,5 eV) debido a defectos internos más uniformes. Los cálculos teóricos (DFT) revelaron además que la brecha de banda disminuye en aproximadamente 0,05-0,1 eV por cada 1% de aumento en la densidad de vacantes de oxígeno ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Esta propiedad óptica permite que el BTO tenga un buen desempeño en la fotocatalisis. Por ejemplo, bajo luz visible de 450 nm, su eficiencia de degradación fotocatalítica del azul de metileno puede alcanzar el 95%, que es mucho más alta que el 60% del WO_3 . En aplicaciones electrocrómicas, una brecha de banda moderada asegura una alta tasa de modulación de la luz visible e infrarroja cercana (>80%).

En la industria, la medición precisa del ancho de banda es clave para optimizar el rendimiento del BTO. Los fabricantes pueden reducir aún más el ancho de banda a 2,2 eV ajustando la temperatura de reducción (p. ej., 650 °C corresponde a 2,6 eV) o dopando (p. ej., N, C) para mejorar su respuesta de espectro completo.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.3.2 Conductividad y efecto de vacancia de oxígeno

La conductividad eléctrica (σ) del óxido de tungsteno azul (BTO) es 10^{-3} - 10^{-2} S/cm (temperatura ambiente, 25 °C), que es significativamente mayor que WO_3 (10^{-7} - 10^{-6} S/cm) y ligeramente menor que WO_2 (~ 10 S/cm). Las mediciones de cuatro sondas muestran que la conductividad aumenta con el aumento de la densidad de defectos de oxígeno. La conductividad de nano-BTO (20-100 nm) puede alcanzar 5×10^{-2} S/cm debido a la mayor proporción de defectos superficiales. Las vacantes de oxígeno actúan como donantes de electrones, aumentando la concentración de electrones libres ($n \approx 10^{18}$ - 10^{19} cm^{-3}), lo que se confirma mediante mediciones de efecto Hall. La resonancia paramagnética electrónica (EPR) muestra que la intensidad de la señal de electrones desapareados ($g \approx 2,002$) del BTO está correlacionada positivamente con la conductividad eléctrica. Por cada aumento de 10^{19} cm^{-3} en la densidad de defectos, la conductividad eléctrica aumenta aproximadamente un 50%.

El efecto de vacancia de oxígeno también afecta la movilidad del portador (μ). La movilidad electrónica del BTO es de aproximadamente $1-5$ $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, que es mayor que la del WO_3 ($< 0,1$ $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$) porque los defectos de oxígeno reducen la dispersión reticular. Los experimentos de dependencia de la temperatura muestran que la conductividad del BTO se comporta como un semiconductor con el aumento de la temperatura entre 25-300 °C (energía de activación $E_a \approx 0,2-0,3$ eV) y disminuye a >400 °C debido a la oxidación. En aplicaciones de almacenamiento de energía, la alta conductividad mejora la eficiencia de carga y descarga de los supercondensadores (capacidad específica >200 mAh /g, densidad de potencia >500 W/kg); en sensores de gas, el transporte de electrones mejorado acelera las reacciones de adsorción de gas (como el tiempo de respuesta de $\text{NO}_2 < 10$ s, la tasa de respuesta $>20\%$).

En el ámbito industrial, la optimización de la conductividad requiere un equilibrio entre la concentración de defectos y la estabilidad estructural. Por ejemplo, una reducción excesiva (defectos $> 10^{20}$ cm^{-3}) puede provocar el colapso de la red BTO y la disminución de la conductividad. Los fabricantes pueden lograr la mejor conductividad controlando la relación H_2 / Ar (p. ej., 5:95) y el tiempo de reducción (2-4 h).

2.4 Estabilidad química y reactividad

2.4.1 Comportamiento de oxidación y reducción

La reactividad química del óxido de tungsteno azul (BTO) es bidireccional, tanto en oxidación como en reducción. En atmósfera de oxígeno, el BTO se oxida a WO_3 a 400-500 °C, y la reacción es la siguiente:



La velocidad de reacción aumenta con el aumento de la presión parcial de oxígeno y la temperatura. El análisis de masa total (TGA) muestra un aumento del 1-2 % en la masa y un cambio de color de azul a amarillo. El análisis cinético muestra que el proceso de oxidación sigue un modelo controlado por difusión con una energía de activación de aproximadamente 80-100 kJ/mol. En una atmósfera

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

reductora (como H₂), el BTO se reduce aún más a WO₂ o tungsteno metálico a 600-800 ° C.



La tasa de reducción depende de la concentración de H₂ (5-20 % vol.), la temperatura y el tamaño de partícula. El tiempo de reducción del nano-BTO (aproximadamente 1 h) es mucho menor que el del micro-BTO (aproximadamente 3 h).

El comportamiento de oxidación y reducción son fundamentales en las aplicaciones industriales del BTO. En la producción de polvo de tungsteno, controlar la profundidad de reducción (p. ej., WO_{2.9} → WO₂ → W) es clave para obtener un tamaño de partícula uniforme (<1 μm), con condiciones típicas de 750 °C y un caudal de H₂ de 2 L/min. En la fotocatalisis, la actividad de reducción del BTO promueve la generación de especies activas de oxígeno (p. ej., OH, O₂⁻), y la eficiencia de degradación se correlaciona positivamente con la proporción de W⁵⁺ reducido. Los productores deben tener en cuenta que la oxidación o reducción excesiva cambiará la funcionalidad del BTO, y su estado WO_{2.9} debe mantenerse mediante el ajuste de la atmósfera (p. ej., O₂ <0,1 % vol. o H₂ <10 % vol.).

2.4.2 Estabilidad en condiciones ambientales

El óxido de tungsteno azul (BTO) tiene buena estabilidad química a temperatura y presión ambiente (25 °C, 1 atm) y puede almacenarse en el aire durante 6-12 meses sin oxidación significativa, con un cambio de masa de <0,1 %. La humedad tiene poco efecto sobre él. Cuando la humedad relativa (HR) es <80 %, el agua adsorbida en la superficie representa solo el 0,2-0,5 % de la masa y la conductividad disminuye en <5 %. Sin embargo, en un entorno de alta humedad (HR >90 %) o bajo exposición a largo plazo, puede formarse WO₃ · H₂O en la superficie del BTO y el color se vuelve ligeramente más claro. En un entorno ácido-base, el BTO es estable a los ácidos débiles (pH 4-6, como el ácido acético) y la tasa de disolución es <1 % en 48 horas; pero en ácidos fuertes (como HCl 1 M) o bases fuertes (como NaOH 1 M), se disuelve alrededor del 5-10% en 24 horas para formar tungstatos (como H₂WO₄ o Na₂WO₄).

La estabilidad ambiental afecta directamente las posibilidades de aplicación del BTO. En fotocatalizadores, el BTO puede soportar una inmersión prolongada en solución acuosa (>1000 h), y su rendimiento se degrada <10 % en un rango de pH de 5 a 9; en dispositivos electrocrómicos, su resistencia a la humedad garantiza su vida útil (>10⁴ ciclos). Para el almacenamiento industrial, se recomienda sellar en un ambiente seco (HR <50 %) y evitar el contacto con altas temperaturas (>300 °C) u oxidantes fuertes (como O₃, H₂O₂) para mantener su aspecto azul y su funcionalidad.

Apéndice F: Tabla de datos de propiedades y rendimiento del óxido de tungsteno azul

La siguiente hoja de datos enumera las propiedades y los parámetros de rendimiento del óxido de tungsteno azul (BTO), abarcando sus características químicas, físicas, ópticas, eléctricas y de reacción química. Los datos se derivan de investigaciones académicas, mediciones industriales y especificaciones de estandarización, y son adecuados para el análisis teórico y la aplicación práctica.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

categoria	parámetro	Valor/Descripción	Método/condiciones de medición	Observación
Composición química y estructura	Fórmula química	WO _{2.9} o W ₂₀ O ₅₈	XPS, titulación química	Rango de contenido de oxígeno 2,88-2,92, dependiendo de las condiciones de preparación.
	Distribución del estado de oxidación	W ⁶⁺ : 70-80%, W ⁵⁺ : 15-25%, W ⁴⁺ : 5-10%	XPS (pico W 4f: 35,5 eV, 34,8 eV, 33,9 eV)	Las vacantes de oxígeno conducen a la coexistencia de múltiples estados de valencia.
	Estructura cristalina	Sistema monoclinico (basado en el esqueleto de WO ₃)	difracción de rayos X	Pico principal 2θ ≈ 23,8° (010)
	Constante de red	a ≈ 11,93 Å, b ≈ 3,84 Å, c ≈ 7,70 Å, β ≈ 90,9 °	difracción de rayos X	Los defectos de oxígeno causan distorsión de la red
	Espaciado de franjas de celosía	0,38 nm	HRTEM	que WO ₃ (0,36 nm)
	Densidad de defectos de oxígeno	de 10 ¹⁸ - 10 ²⁰ cm ⁻³	EPR (g ≈ 2.002)	Los defectos superficiales del BTO a escala nanométrica representan entre el 5 y el 10 %, y los de microescala, entre el 3 y el 5 %.
	Propiedades físicas	color	De azul oscuro a azul negro	UV-Vis (pico de absorción 600-650 nm)
Apariencia		Polvo, tamaño de partícula 20-50 μm (grado industrial) / 20-100 nm (grado nano)	SEM, análisis del tamaño de partículas por láser	El brillo a nivel nanométrico es mayor
densidad		7,16-7,20 g/cm ³ (micrómetro), 7,10 g/cm ³ (nanómetro)	Picnometría de helio	Inferior a WO ₃ (7,29 g/cm ³), superior a WO ₂ (10,8 g/cm ³)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

categoria	parámetro	Valor/Descripción	Método/condiciones de medición	Observación
	Punto de fusión	1400-1500°C (se descompone en WO ₃ + W)	TGA/DSC	No es un punto de fusión exacto, la temperatura de descomposición disminuye a medida que disminuye el contenido de oxígeno.
	Coefficiente de expansión térmica (CTE)	8-10 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (25-500 °C)	Dilatómetro térmico	Ligeramente más alto que WO ₃ (7 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹)
	Estabilidad térmica (en el aire)	400-500 °C Comienza la oxidación, la masa aumenta un 1-2 %.	TGA (velocidad de calentamiento 10 °C/min)	Genera WO ₃ , el color cambia a amarillo
	Estabilidad térmica (atmósfera inerte)	Estable a 800-900 °C con pérdida de masa <0,5 %	TGA (atmósfera de Ar)	La pérdida se debe principalmente a la adsorción superficial del agua.
	Área de superficie específica	5-10 m ² /g (micrómetro), 50-100 m ² /g (nanómetro)	BET (adsorción de N ₂)	La nanoescala aumenta debido a la alta porosidad
	Propiedades ópticas y eléctricas	Energía de banda prohibida	2,4-2,8 eV	DRS, método de trazado de Tauc
Borde absorbente		500-550 nm	UV-Vis	de WO ₃ (450 nm)
Coefficiente de absorción (α)		10 ⁴ -10 ⁵ cm ⁻¹	UV-Vis	Fuerte absorción en la región de luz visible.
Conductividad (σ)		10 ⁻³ -10 ⁻² S/cm (temperatura ambiente), hasta 5 × 10 ⁻² S/cm a nanoescala	Método de cuatro sondas	Superior a WO ₃ (10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁶ S/cm)
Concentración de electrones libres (n)		10 ¹⁸ -10 ¹⁹ cm ⁻³	Efecto Hall	Vacantes de oxígeno como donantes de electrones
Movilidad electrónica (μ)		1-5 cm ² / V·s	Efecto Hall	Superior a WO ₃ (<0,1 cm ² /V·s)
Energía de		0,2-0,3 eV	Curva de	Comportamiento de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

categoria	parámetro	Valor/Descripción	Método/condiciones de medición	Observación
	activación (E_a)		conductividad-temperatura	semiconductores, 25-300 °C
Estabilidad química y reactividad	Reacción de oxidación	400-500 °C, $2WO_{2.9} + 0,1O_2 \rightarrow 2WO_3$	TGA (en el aire)	Energía de activación 80-100 kJ/mol
	Reacción de reducción	600-800°C, $WO_{2.9} + 0,9H_2 \rightarrow W + 0,9H_2O$	TGA (atmósfera de H ₂)	Las reacciones a nanoescala son más rápidas (~1 h), mientras que las reacciones a microescala tardan ~3 h.
	Estabilidad en el aire	6-12 meses, cambio de calidad <0,1 %	Prueba de almacenamiento a largo plazo (25 °C, 1 atm)	Estable a temperatura y presión normales.
Parámetros relacionados con la industria	Efecto de la humedad	HR <80%, adsorbe 0,2-0,5% de agua; HR >90%, forma $WO_3 \cdot H_2O$	Método gravimétrico, XRD	La conductividad disminuye en <5% con alta humedad
	Estabilidad de ácidos y bases	pH 4-6, disolución 48 h <1%; 1 M HCl/NaOH, disolución 24 h 5-10%	Prueba de inmersión	El ácido y la base generan tungstato (H_2WO_4 , Na_2WO_4)
	pureza	>99,95%	ICP-OES (Impurezas Fe, Mo <10 ppm)	Requisitos estándar de la industria
	Eficiencia fotocatalítica	Degrada el azul de metileno >95% (450 nm, 2 h)	Experimento fotocatalítico	Mejor que WO_3 (~60%)
	Tasa de modulación electrocrómica	>80% (luz visible e infrarrojo cercano)	Ciclo electroquímico	Adecuado para ventanas inteligentes
	Capacidad específica del supercondensador	>200 mAh /g	Carga y descarga de corriente constante	Superior a WO_3 (~150 mAh /g)
	Tasa de respuesta sensible al gas	>20% (NO_2 , 10 ppm)	Prueba de cambio de resistencia	Tiempo de respuesta <10 s
HECHO POR: GRUPO CTIA				

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

1


www.chinatun


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

Referencias

1 Artículos académicos

Schubert, WD, y Lassner, E.

Óxido azul de tungsteno: formación y comportamiento de reducción.

Revista internacional de metales refractarios y materiales duros, 10(3), 133-141, 1992.

Descripción: Estudiar el mecanismo de formación y el comportamiento de reducción de hidrógeno de BTO, respaldar el historial de I+D 2.0.2 y la reacción de reducción 2.4.1.

Granqvist, CG

Películas de óxido de tungsteno electrocrómico: revisión del progreso 1993-1998

Materiales de energía solar y células solares, 60(3), 201-262, 2000

Descripción: Revisión de las propiedades electrocrómicas del óxido de tungsteno, mención de las propiedades ópticas del BTO, apoyo a la energía de banda prohibida 2.3.1.

Guo, C., Yin, S. y Sato, T. Actividad fotocatalítica de

nanoestructuras

de óxido de tungsteno azul (WO_{2.9}). *Catálisis Aplicada B: Medio Ambiente*, 105(1-2), 82-88, 2011

Descripción: Informar sobre el rendimiento fotocatalítico de las nanoestructuras BTO, respaldando 2.3.1 Bandgap y 2.4.1 Reactividad.

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

Síntesis de PS y propiedades electrocrómicas de nanobarras de WO_{3-x}

Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009

el electrocromismo de las nanobarras de WO_{3-x} (incluido BTO), que respaldan la conductividad 2.3.2.

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

Nanocables de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento para la detección de gases.

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

Descripción: Explorar las propiedades de detección de gases de los nanocables BTO, respaldando la conductividad 2.3.2 y el efecto de vacancia de oxígeno.

Chen, Z., y Cao, M.

Síntesis sencilla de nanopartículas de óxido de tungsteno azul por vía hidrotermal.

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

Descripción: Informa sobre la síntesis hidrotermal de BTO, apoyando 2.2.1 Apariencia y morfología.

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

Control morfológico de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul

, *Nanomateriales*, 8(12), 1013, 2018

Descripción: Estudio sobre el control de la morfología del BTO, soporte 2.2.1 Color y Apariencia.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

Estrategias fotocatalíticas mejoradas con óxido de tungsteno azul.

Catálisis aplicada B: Medio ambiente, 242, 458-467, 2019

Descripción: Explora la mejora fotocatalítica de BTO, respaldando la energía de banda prohibida 2.3.1.

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

Películas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía electrocrómica.

Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020.

Descripción: Estudiar el electrocromismo y el almacenamiento de energía de películas delgadas de BTO, apoyando 2.3.2 Conductividad.

Zeb, S., Sun, G. y Nie, Y.

Óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas.

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

Descripción: Revisión del electrocromismo de óxidos no estequiométricos como el BTO, apoyando 2.3.1 Propiedades ópticas.

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

Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano de

recubrimientos de óxido de tungsteno azul, 11(5), 568, 2021

electrocromismo del infrarrojo cercano de BTO, compatible con Bandgap 2.3.1.

Lee, SH, Cheong, HM y Liu, JG.

Óxido de tungsteno azul inducido por defectos para la descomposición fotocatalítica del agua.

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

Descripción: Estudiar el rendimiento de división de agua fotocatalítica de BTO, respaldando los defectos de oxígeno 2.1.2.

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

Nanocables de óxido de tungsteno: aplicaciones en el almacenamiento de energía.

Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015

Nota: Este artículo trata sobre la aplicación de BTO en el almacenamiento de energía y respalda el apartado 2.3.2 Conductividad eléctrica.

Fait, MJG, Moukhina, E., y Feist, M.

Descomposición térmica del paratungstato de amonio en óxido de tungsteno azul.

Thermochimica Acta, 637, 38-50, 2016

Descripción: Estudio sobre la descomposición de APT para formar BTO, apoyando 2.2.2 Estabilidad térmica.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Wang, X., Liu, X. y Licht, G.

Síntesis de óxido de tungsteno azul mediante electrólisis de CO₂

Carbon, 149, 772-780, 2019

Descripción: Informe sobre la preparación de BTO mediante electrólisis de CO₂, que respalda el avance en I+D 2.0.2.

Tajima, Y.

Óxido de tungsteno azul como agente antibacteriano.

Mini-Reseñas en Química Medicinal, 5(3), 255-268, 2005

Descripción: Explorar las propiedades antibacterianas del BTO y apoyar la reactividad 2.4.1.

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

Dispositivos de energía electroquímica con nanomateriales de óxido de tungsteno azul

, 11(8), 2036, 2021

Descripción: Este artículo revisa la aplicación de BTO en el almacenamiento de energía y apoya 2.3.2 Conductividad eléctrica.

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

Óxido de tungsteno azul para fotocatalisis y electroquímica.

Materiales avanzados, 31(49), 1904688, 2019

Descripción: Revisar las propiedades fotocatalíticas y electroquímicas del BTO, apoyando el punto 2.3.1 Banda prohibida.

Sugime, H., Sato, T. y Nakagawa, R.

Nanocables ultralargos de óxido de tungsteno azul mediante deposición de vapor

de carbono, 172, 772-780, 2021

Descripción: Informa sobre la síntesis de nanocables BTO mediante deposición de vapor, en apoyo a la sección 2.2.1 Apariencia.

Roscoe, HE

Sobre la reducción del ácido tungstico

Transacciones filosóficas de la Royal Society de Londres, 157, 167-179, 1867

Descripción: Las primeras investigaciones sobre la reducción de WO₃ para generar productos azules respaldan el historial de descubrimientos de 2.0.1.

2 patentes

CN101830511A

Método de preparación de polvo de nanoóxido de tungsteno

Inventores: Zhang et al.

Emitido por: Oficina Estatal de Propiedad Intelectual de China, 2010

Descripción: Preparación de nano BTO por reducción de H₂, apoyando 2.2.1 Apariencia.

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

CN103803652A

Método de preparación de óxido de tungsteno violeta

Inventores: Li et al.

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

Descripción: Proceso de reducción de hidrógeno húmedo, apoya indirectamente la preparación de BTO, 2.4.1 Reacción de reducción.

CN104477999A

Método de preparación de óxido de tungsteno nanovioleta

Inventores: Zhang et al.

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

Descripción: Método de reducción a nanoescala, consulte BTO, 2.2.1 Apariencia.

CN106430292A

Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta

Inventores: Liu et al.

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

Nota: El método solvotérmico se refiere a BTO, 2.2.1 Morfología.

KR101733695B1

Método de preparación de partículas de óxido azul de tungsteno

Inventores: Kim, HS, et al.

Emitido por: Oficina de Patentes de Corea, 2017

Descripción: El método supercrítico para preparar BTO respalda el avance tecnológico 2.0.2.

US3079226A

Proceso de extracción y purificación de tungsteno

Inventor: Huggins, RA

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

Descripción: Extracción temprana de compuestos de tungsteno, compatible con el historial 2.0.1.

US20060147366A1

Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos

Inventores: Cronin, JP, et al.

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

Descripción: Preparación de WO_{3-x} (como BTO), que respalda 2.3.1 Propiedades ópticas.

WO2016101057A1

Composiciones de imprimación de óxido de tungsteno

Inventor: XXX, etc.

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

Emitido por: Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, 2016

Nota: El detonador que contiene BTO admite la reactividad en 2.4.1.

JP2005239471A

Método para la producción de partículas finas de óxido de tungsteno

Inventores: Yamamoto et al.

Organismo emisor: Oficina de Patentes de Japón, 2005

Descripción: Preparación de micropartículas por reducción de H₂, apoyando 2.2.1 Apariencia.

EP1775269A1

Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno

Inventores: Schmidt, M., et al.

Organismo emisor: Oficina Europea de Patentes, 2007

Descripción: Preparación de BTO por descomposición térmica, soportando apariencia nanométrica 2.2.1.

CN109205669A Método de preparación de

nanopolvo de óxido de tungsteno violeta

Inventores: Zhao Moumou , etc.

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

Nota: La reducción de hidrógeno húmedo se refiere a BTO, 2.2.1 Apariencia.

WO2015188299A1

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

Inventor: XXX, etc.

Emitido por: Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, 2015

Descripción: Preparación de nano BTO mediante reducción de H₂, lo que respalda el avance de la tecnología 2.0.2.

KR101234517B1

Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno

Inventores: Kim, HS, et al.

Emitido por: Oficina de Patentes de Corea, 2013

Descripción: Preparación de BTO por el método solvotérmico, sustentando morfología 2.2.1.

US7901660B2

Óxidos cuaternarios y catalizadores que contienen óxidos cuaternarios

Inventores: Jacobson, AJ, et al.

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

Descripción: Fotocatalizador que contiene BTO, compatible con banda prohibida 2.3.1.

WO2019234138A1

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Método para la producción de óxido de tungsteno no estequiométrico

Inventor: XXX, etc.

Emitido por: Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, 2019

Descripción: Preparación de BTO mediante H_2 / Ar , apoyando la reacción de reducción 2.4.1.

3 Normas

GB/T 4324-2012

Método de análisis químico para tungsteno

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

Nota: Aplicable al análisis de composición química BTO, 2.1.1 Fórmula química.

Óxido de tungsteno púrpura YS/T 1090-2015

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

Nota: Aunque es para tungsteno púrpura, los requisitos de pureza y tamaño de partícula se refieren a BTO, 2.2.1 Apariencia.

JIS H 1403-2001

Polvo de tungsteno y su método de análisis químico

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

Nota: Implica detección de fase BTO, 2.1.2 Estructura cristalina.

DIN 51001-2003

Reglas generales para el análisis de materiales inorgánicos no metálicos

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

Nota: Aplicable a la inspección de calidad BTO, 2.1.1 Composición química.

ISO 10397:1993

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

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

Nota: Aplicable al análisis de tamaño de partículas BTO, 2.2.1 Apariencia.

ASTM B761-17

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

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

Nota: Implica prueba de propiedades físicas BTO, 2.2.2 Densidad.

GOST 25542.5-2019

Métodos de análisis químico para concentrado de tungsteno

Emitido por: Agencia Estatal de Normalización de Rusia, 2019

Nota: Aplicable a la evaluación de materia prima BTO, 2.1.1 Fórmula química.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

KS D 9502-2016

Método de análisis para tungsteno y aleaciones de tungsteno

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

Nota: Aplicable a la verificación de calidad BTO, 2.1.1 Composición química.

ISO 11885:2007

Determinación de elementos en agua (ICP-OES)

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

Descripción: Detectar trazas de elementos BTO, 2.1.1 Fórmula química.

IEC 62321-4:2017

Determinación de metales pesados en productos electrónicos

Emitido por: Comisión Electrotécnica Internacional (IEC), 2017

Descripción: Aplicable a la detección de BTO en materiales electrónicos, 2.3.2 Conductividad.

4 libros

Granqvist, CG

Manual de materiales electrocrómicos inorgánicos

Editorial: Elsevier, 1995

Descripción: Presenta las propiedades electrocrómicas de BTO, apoyando la banda prohibida 2.3.1.

Lassner, E., y Schubert, WD

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

Editorial: Springer, 1999

Descripción: El sistema explica las propiedades y producción de BTO, soportando toda la sección 2.0 y la fórmula química 2.1.1.

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

Electrocromismo y dispositivos electrocrómicos

Editorial: Cambridge University Press, 2007

Descripción: Explore las propiedades fotoeléctricas de BTO, apoyando 2.3.2 Conductividad eléctrica.

Klabunde, KJ

Materiales a nanoescala en química

Editorial: Wiley, 2001

Descripción: Introduce la síntesis y propiedades del nano-BTO, apoyando el apartado 2.2.1 Apariencia.

Rao, CNR, y Gopalakrishnan, J.

Nuevas direcciones en la química del estado sólido

Editorial: Cambridge University Press, 1997

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

Descripción: Analice la estructura y los defectos de BTO para respaldar la estructura cristalina 2.1.2.



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.

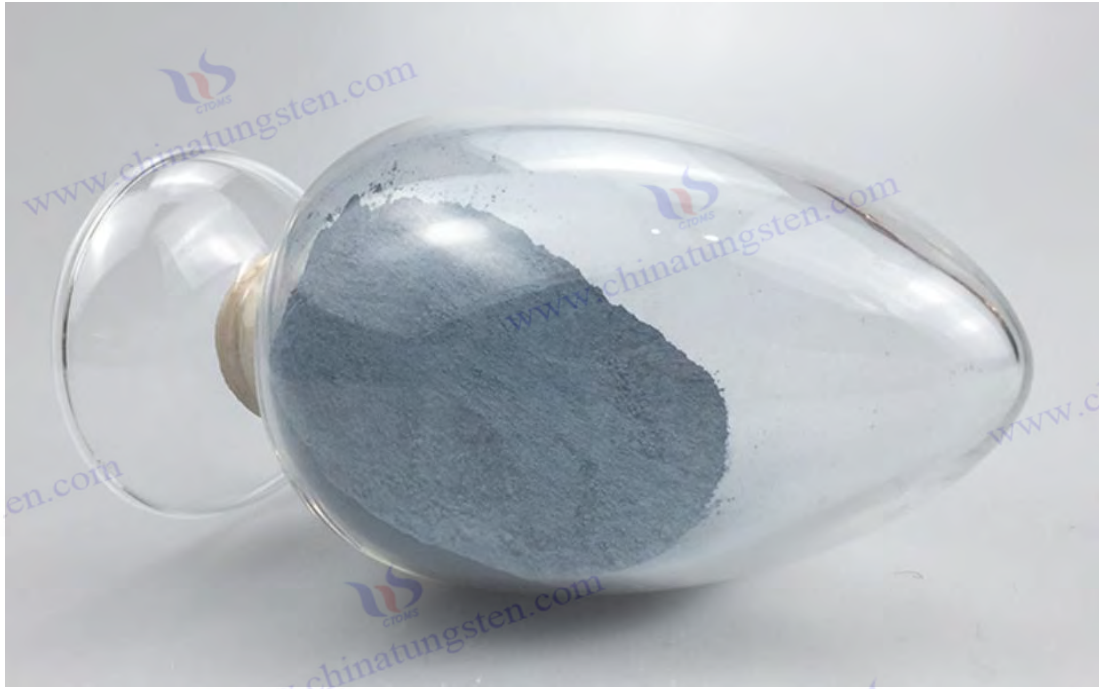
5. Procurement Information

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



Capítulo 3 Proceso de producción de óxido de tungsteno azul

El óxido de tungsteno azul (BTO) es un óxido no estequiométrico. Su proceso de producción es el vínculo clave entre las materias primas y el rendimiento, lo que afecta directamente su composición química, morfología y efecto de aplicación. Este capítulo explica exhaustivamente la selección de la materia prima y el pretratamiento del BTO, todos los métodos conocidos de preparación y producción (incluyendo la reducción de hidrógeno convencional y las tecnologías emergentes), la optimización de procesos y el control de la morfología, así como los desafíos y soluciones para la producción industrial. Mediante un análisis exhaustivo de los principios, parámetros, equipos, ventajas y desventajas, y las perspectivas industriales de cada proceso, este capítulo proporciona una base teórica para académicos, ideas de investigación y desarrollo para profesionales de la industria y directrices operativas detalladas para productores. En particular, este capítulo se centra en el análisis exhaustivo de los procesos convencionales para garantizar su aplicabilidad desde el laboratorio hasta la fábrica.

3.1 Selección de materia prima y pretratamiento

3.1.1 Paratungstato de amonio (APT)

Paratungstato de amonio (APT, fórmula química $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) es la principal materia prima para la producción de BTO y se prefiere por su alta pureza (>99,95%), estabilidad y fácil descomposición. El contenido de tungsteno de APT es de 88-90 % en peso. % y las impurezas (como Fe, Mo, S) se controlan a < 10 ppm, lo que cumple con la norma GB/T 4324-2012. El APT de grado industrial es un cristal blanco con un tamaño de partícula de 20-50 μm y una superficie específica de 1-5 m^2/g , lo que facilita su almacenamiento y transporte.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Los pasos de preprocesamiento incluyen:

Secado: Secar a 100-150 °C durante 2-4 horas para eliminar el agua cristalina (pérdida de masa ~8-10 %) y formar APT anhidro. El análisis termogravimétrico (TGA) muestra que a 120 °C, las moléculas de agua se eliminan completamente y el pico principal (DRX, $2\theta \approx 16,5^\circ$) no presenta cambio de fase.

Trituración: La molienda con bolas (velocidad 200-300 rpm, bolas de ZrO_2 , relación bola-material 10:1) o la molienda con flujo de aire (presión 0,5-1 MPa) reducen el tamaño de partícula a 5-10 μm para mejorar la uniformidad de la reacción. El análisis láser del tamaño de partícula confirma un $D_{50} \approx 7 \mu m$.

Cribado: Malla de 200-400 para eliminar partículas aglomeradas para asegurar la posterior descomposición térmica o eficiencia de reducción.

El APT pretratado puede utilizarse directamente para la reducción de hidrógeno. Las condiciones típicas son 650 °C y un caudal de H_2 de 0,5 a 2 l/min para generar $WO_{2.9}$ con un rendimiento superior al 95 %.

3.1.2 Ácido de tungsteno y concentrado de tungsteno

El ácido túngstico (H_2WO_4) es un polvo amarillo con un contenido de tungsteno de aproximadamente el 74 % en peso. Se prepara mediante lixiviación ácida y las impurezas (como S y P) deben ser <50 ppm. El pretratamiento incluye:

Lavado con agua: Lavar 3-5 veces con agua desionizada (pH 6-7) para eliminar impurezas solubles como Na^+ y SO_4^{2-} , y secar (80-100°C, 4 h).

Calcinación: 200-300°C durante 1-2 horas, conversión a WO_3 (pérdida de masa ~5%), XRD confirmó la fase monoclinica ($2\theta \approx 23,1^\circ$).

Concentrado de tungsteno (como scheelita $CaWO_4$ y wolframita $FeMnWO_4$) El tungsteno (4) tiene un contenido de tungsteno del 50-70 % en peso y un alto contenido de impurezas (Fe, Mn 100-1000 ppm).

Proceso de purificación:

Calcinación: 600-800°C, atmósfera de O_2 , descompuesto en WO_3 y óxidos (CaO , Fe_2O_3).

Lixiviación ácida: 6-12 M HCl o HNO_3 , 80-100 °C, extraer H_2WO_4 , filtrar para eliminar el residuo.

Disolución-cristalización de amoníaco: NH_4OH se disuelve, se evapora y cristaliza para formar APT, o se calcina directamente para formar WO_3 .

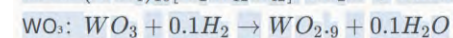
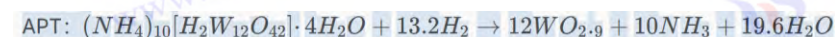
El proceso de concentración de tungsteno tiene un alto consumo energético (3-5 kWh/kg) y es adecuado para regiones ricas en recursos (como China, que representa el 60% de las reservas mundiales).

3.2 Principales métodos de preparación

3.2.1 Método de reducción de hidrógeno (proceso principal)

Principio del proceso

El método de reducción de hidrógeno utiliza APT o WO_3 como materias primas y genera BTO ($WO_{2.9}$) controlando la temperatura y la atmósfera en una atmósfera de H_2 . La reacción es la siguiente:



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La profundidad de reducción está determinada por la presión parcial de H_2 y la temperatura. El contenido de oxígeno disminuye de WO_3 (3,0) a $WO_{2.9}$ (2.9), generando defectos de oxígeno.

Parámetros del proceso

temperatura

500-600 °C: se genera $WO_{2.9}$ (azul claro), con pocos defectos de oxígeno.

650-750°C: Producción de $WO_{2.9}$ (azul oscuro), el objetivo principal.

800°C: se genera $WO_{2.72}$ (violeta) o WO_2 (marrón), lo que supone una sobrerreducción.

Flujo de H_2

0,5-2 L/min, relación H_2/Ar o H_2/N_2 5:95 a 20:80, controla la tasa de reducción.

tiempo

Los materiales de tamaño micrométrico (10-50 μm) requieren de 2 a 6 horas, y los materiales de tamaño nanométrico (<1 μm) requieren de 1 a 2 horas.

Presión atmosférica

Presión normal (1 atm) o presión ligeramente positiva (1,1-1,2 atm) para evitar la infiltración de oxígeno.

Tratamiento de gases de escape

El NH_3 y el H_2O se recuperan a través de un depurador de agua (pH 7-8) con una tasa de recuperación de >90 %.

de partícula de 10-50 μm , un contenido de oxígeno de 2,88-2,92 y una superficie específica de 5-10 m^2/g .

Diseño de equipos

laboratorio

Horno tubular (diámetro interior 50-100 mm, zona de calentamiento 0,5-1 m, tubo de cuarzo o corindón), precisión de control de temperatura $\pm 5^\circ C$, rendimiento 10-100 g/lote.

industria

horno rotatorio

Diámetro 1-2 m, longitud 10-20 m, velocidad de rotación 1-5 rpm, rendimiento 100-1000 kg/lote, eficiencia térmica >80%.

Reactor de lecho fluidizado: diámetro 0,5-1 m, altura 2-5 m, caudal de gas H_2 1-5 m^3/h , producción continua, rendimiento >98%.

horno de cinta

La cinta transportadora tiene una anchura de 0,5-1 m y una longitud de 5-10 m, adecuada para capas finas de materia prima (<5 cm) con un rendimiento de 50-500 kg/h.

Optimización de procesos

Uniformidad

La velocidad de rotación es de 3-5 rpm o el flujo de aire del lecho fluidizado es de 2-3 m/s para garantizar que las partículas se calienten de manera uniforme y que la desviación del tamaño de partícula sea <10%.

Consumo de energía

El sistema de recuperación de calor (eficiencia del intercambiador de calor > 50%) reduce el consumo de energía a 1-1,5 kWh/kg.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Seguridad

Monitoreo de concentración de H₂ (emisión <0,1 vol%), válvula a prueba de explosión y protección con gas inerte.

Características y estado industrial

La reducción de hidrógeno representa más del 80 % de la producción mundial de BTO (p. ej., China produce entre 50 000 y 60 000 toneladas al año), tiene un bajo coste (aproximadamente 1 - 2 USD/kg), un alto rendimiento (95 - 99 %) y se utiliza ampliamente en la producción de polvo de tungsteno y carburo cementado. Las líneas de optimización incluyen la continua (lecho fluidizado), la baja carbonización (recuperación de gas de cola) y la inteligenteización (control del contenido de oxígeno en línea).

3.2.2 Métodos hidrotermales y solvotermales

Método hidrotermal

Condiciones de reacción

Utilice Na₂WO₄ o APT como precursor, agregue un agente reductor (como NaBH₄, H₂C₂O₄), 180-250 ° C, 10-20 bar, pH 6-8 y reaccione durante 12-24 horas.

mecanismo

WO₄²⁻ + 0,1H₂ (descomposición del agente reductor)

→ WO_{2.9} + 0,1O₂ + H₂O + 0,1H₂ (descomposición del agente reductor)

→ WO_{2.9} + 0,1O₂ + H₂O + 0,1H₂ (descomposición del agente reductor)

→ WO_{2.9} + 0,1O₂ + H₂O

producto

Nanopartículas (20-50 nm) o nanobarras (10-20 nm de diámetro, 100-500 nm de longitud) con una superficie de 50-80 m²/g.

equipo

Autoclave (50 mL-10 L, acero inoxidable 316L o revestido de PTFE), velocidad de agitación 100-300 rpm.

Método solvotérmico

Condiciones de reacción

Disolvente orgánico (como etanol, etilenglicol), 150-200 °C, 5-15 bar, agregar surfactante (como CTAB, PVP), reaccionar durante 6-12 horas.

mecanismo

La solvatación proporciona una atmósfera reductora y regula las vacantes de oxígeno.

producto

Nanopartículas uniformes (10-30 nm), con una superficie de 80-100 m²/g.

equipo

De manera similar al método hidrotermal, se requiere un revestimiento resistente a los disolventes

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

orgánicos.

Ventajas y desafíos

El método hidrotérmico presenta una morfología controlable y es adecuado para la fotocatalisis (eficiencia de degradación >95%); el método solvotérmico presenta buena dispersabilidad y es adecuado para el almacenamiento de energía. Entre los desafíos se incluyen la seguridad a alta presión, el costo del disolvente (5-10 USD/kg) y la separación del producto (centrifugación a 5000-10 000 rpm).

3.2.3 Método de fluidos supercríticos

Proceso

condición

CO₂ supercrítico (T_c = 31,1 °C, P_c = 7,38 MPa) o metanol (T_c = 239 °C, P_c = 8,1 MPa), 250-350 °C, 20-30 MPa, agente reductor de H₂ o CO, 1-4 horas.

materia prima

APT o H₂WO₄, soluble en trazas de agua o alcohol.

producto

Nanopartículas (10-30 nm), pureza >99,9%, contenido de oxígeno WO_{2.9} ±0,01.

Equipo y mecanismo

equipo

Reactor de alta presión (volumen 100 mL-1 m³, resistencia a la presión 50 MPa), equipado con bomba dosificadora e intercambiador de calor.

mecanismo

-⁴ cm²/s) y la baja viscosidad (~0,1 cP) de los fluidos supercríticos promueven una reducción uniforme.

Características y perspectivas

Rendimiento > 95%, morfología uniforme, ideal para sensores y aplicaciones de alta pureza. Costo elevado (~3-5 kWh/kg, equipo ~50,000 USD), necesidad de optimizar la recuperación de solventes (> 90%).

3.2.4 Método de deposición de vapor

Deposición química de vapor (CVD)

condición

Precursor de WF₆ o WCl₆, H₂/ Ar (5 :95), 400-600°C, caudal de gas portador 100-500 sccm, sustrato (Si, vidrio) 300-500°C.

producto

Películas delgadas (50 nm-1 μm) o nanocables (20-100 nm de diámetro, 1-10 μm de longitud).

equipo

Horno de CVD (grado de vacío 10⁻³ -10⁻¹ Pa), potencia de RF 100-300 W.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Deposición física de vapor (PVD)

condición

de WO_3 por pulverización catódica, H_2/Ar (5:95), 500-700°C, potencia 100-300 W, velocidad de deposición 0,1-0,5 nm/s.

producto

Película delgada (100-500 nm), tamaño de grano 20-50 nm.

equipo

Aparato de pulverización catódica con magnetrón (grado de vacío $<10^{-6}$ Pa).

Aplicaciones y limitaciones

Adecuado para dispositivos electrocrómicos (tasa de modulación $> 80\%$) y sensores, con bajo rendimiento (<50 g/h) y alto costo (10-20 USD/g).

3.2.5 Método de plasma

Principio del proceso

Los electrones de alta energía (10-100 eV) del plasma (mezcla de gases Ar/H_2) bombardean WO_3 o APT para descomponerlo y reducirlo a BTO. La reacción es:

$\text{WO}_3 + \text{H}_2$ (Activación plasmática)

$\rightarrow \text{WO}_{2.9} + 0.1\text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 + \text{H}_2$ (plasma activado)

$\rightarrow \text{WO}_{2.9} + 0.1\text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 + \text{H}_2$ (activación plasmática)

$\rightarrow \text{WO}_{2.9} + 0.1\text{H}_2\text{O}$

Parámetros del proceso

Temperatura: 300-500°C (temperatura alta local del plasma $>1000^\circ\text{C}$).

Atmósfera: Ar/H_2 (80:20), caudal 200-1000 sccm.

Potencia: Potencia de radiofrecuencia (RF) o microondas (MW) 100-500 W.

Tiempo: 0,5-2 horas.

Producto: Nanopartículas (5-20 nm), área superficial 100-150 m^2/g .

Equipamiento y características

Equipamiento: Reactor de plasma (volumen 50-500 L) con alimentación de alta frecuencia (13,56 MHz).

Ventajas: reacción rápida, alta densidad de defectos (10^{20}cm^{-3}), adecuado para materiales altamente activos.

Limitaciones: Equipo complejo (~100.000 USD), alto consumo de energía (5-8 kWh/kg).

3.2.6 Método asistido por microondas

Proceso

El calentamiento por microondas (2,45 GHz) de APT o WO_3 genera rápidamente BTO en una atmósfera

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de H₂ o un agente reductor (como etilenglicol).

Condiciones: 300-500°C, potencia 500-1000 W, caudal de H₂ 0,5-1 L/min, 5-30 minutos.

a escala micrométrica (1-10 μm) o nanométrica (20-100 nm), dependiendo de la materia prima.

Mecanismo y equipo

Mecanismo: Las microondas inducen altas temperaturas locales, promoviendo la descomposición y reducción de H₂.

Equipamiento: Horno microondas (1-5 kW para laboratorio, 10-50 kW para industria) con recipiente resistente a altas temperaturas (SiC o cuarzo).

Características

El tiempo de reacción es corto (<30 min) y el consumo de energía es bajo (1-2 kWh/kg), pero la uniformidad es pobre y es necesario optimizar la distribución de energía.

3.2.7 Método mecanoquímico

Principio del proceso

El BTO se produce moliendo WO₃ con un agente reductor (como Mg, Al) a través de una molienda de bolas de alta energía (energía mecánica):

WO₃+0,1 mg

→WO_{2.9}+0.1MgO WO₃ + 0.1Mg

→WO_{2.9} + 0,1 MgO WO₃ +0,1 Mg

→WO_{2.9}+0.1MgO

Parámetros del proceso

Equipo: Molino de bolas planetario (velocidad de rotación 300-600 rpm, bolas de ZrO₂, relación bolas a material 20:1).

Tiempo: 4-12 horas, atmósfera inerte (Ar).

Producto: grado micrométrico (5-20 μm), las impurezas (MgO) deben eliminarse mediante decapado.

Características

No se requiere alta temperatura y el consumo de energía es bajo (~1 kWh/kg), pero la pureza del producto es baja (<99%), lo que lo hace adecuado para experimentos a pequeña escala.

3.2.8 Método electroquímico

Proceso

En la celda electrolítica, se utiliza WO₃ o Na₂ WO₄ como material de cátodo, se utiliza H₂ SO₄ o HCl como electrolito y se aplica un voltaje de 2-5 V para reducir el BTO.

Condiciones: Temperatura ambiente a 80°C, densidad de corriente 10-50 mA/cm², 1-4 horas.

Productos: películas delgadas (50-200 nm) o polvos (1-5 μm).

Mecanismo y aplicación

Mecanismo: La electrólisis produce H⁺ o H₂ reduce WO₃ en el cátodo.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Aplicación: Adecuado para películas delgadas (por ejemplo, electrocrómicas), baja tasa de producción (<10 g/h).

3.3 Optimización de procesos y control de la morfología

3.3.1 Nanopartículas, nanobarras y nanocables

Nanopartículas: método hidrotermal (180°C, NaBH₄), 20-50 nm, área superficial 50-80 m²/g.

Nanobarras: método solvotérmico (200°C, CTAB), diámetro 10-20 nm, longitud 100-500 nm.

Nanocables: CVD (500°C, H₂ 200 sccm), diámetro 20-100 nm, longitud 1-10 μm.

Parámetros optimizados: pH (6-8), concentración de surfactante (0,01-0,1 M), gradiente de temperatura (±10°C).

3.3.2 Temperatura, atmósfera y efecto catalizador

Temperatura: 500°C para partículas grandes (50 μm), 700°C para partículas pequeñas (10 μm), > 800°C para sobrerreducción.

Atmósfera: H₂ / Ar = 10:90 (defectos 10¹⁹cm⁻³), H₂ puro (10²⁰cm⁻³).

Catalizador: Ni/Pt (0,1-1 % en peso), reduce la temperatura entre un 50 y 100 °C y aumenta la velocidad entre un 20 y un 30 %.

Objetivo: Desviación del tamaño de partícula <10%, contenido de oxígeno WO_{2.9} ±0,02.

3.4 Desafíos de la producción industrial

3.4.1 Consistencia y productividad

El contenido de oxígeno fluctúa ±0,02 entre lotes, con una diferencia de rendimiento del 5-10 %.

Solución: Monitoreo en línea (anizador de O₂, precisión ±0,01 %) y control PID.

3.4.2 Consumo energético y control de costes

Los procesos principales son de 1 a 2 kWh/kg, y los procesos emergentes, de 3 a 8 kWh/kg. Optimización: recuperación de calor (>50%), reciclaje de materia prima (>90%).

3.4.3 Protección del medio ambiente y seguridad

Emisión de H₂ <0,1 vol. %, recuperación de NH₃ >95 %. Los procesos de alta presión requieren inspecciones periódicas (norma de recipientes a presión ASME VIII).

Apéndice: Protocolo experimental para la preparación de óxido de tungsteno azul

Laboratorio (método de reducción de hidrógeno, 5 g)

Materia prima: 5 g APT (>99,95%)

Equipo: Horno tubular (diámetro interior 50 mm)

Condiciones: 650°C, H₂ / Ar (10:90), 0,5 L/min, 4 h

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Producto: BTO, 10-20 μm , rendimiento >95%

Industrial (método de reducción de hidrógeno, 100 kg)

Materia prima: 100 kg APT

Equipo: Horno rotatorio (1,5 m de diámetro)

Condiciones: 700 °C, H_2 2m³/h, 3 rpm, 6 h

Producto: BTO, 20-50 μm , rendimiento >98%

Método hidrotermal (50 g)

Materias primas: Na_2WO_4 0,1 M , NaBH_4 0,05 M

Equipo: Autoclave (100 mL)

Condiciones: 200°C, 15 bar, 24 h

Producto: Nanopartículas, 20-50 nm, rendimiento >90%

Apéndice: Hoja de datos del proceso de producción de óxido de tungsteno azul

Tecnología	materia prima	Temperatura (°C)	Atmósfera/medio	tiempo	Tamaño de partícula	Producir (%)	Consumo de energía (kWh/kg)	solicitud
Método de reducción de hidrógeno	APTO, WO_3	500-800	H_2 / Ar (5 - 20%)	2-6 horas	10-50 micras	95-99	1-2	Producción de polvo de tungsteno
Método hidrotermal	Na_2WO_4	180-250	H_2O , NaBH_4	12-24 horas	20-50 nm	90-95	2-3	Fotocatalizador
Método de fluidos supercríticos	APTO, H_2WO_4	250-350	CO_2 , H_2	1-4 horas	10-30 nm	95-98	3-4	sensor
ECV	WF_6	400-600	H_2 / Ar (5 %)	0,5-2 horas	20-100 nm (línea)	80-90	5-10	Película electrocrómica
Método de plasma	WO_3	300-500	Ar / H_2 (20 %)	0,5-2 horas	5-20 nm	85-95	5-8	Materiales altamente activos
Método asistido por microondas	APTO	300-500	H_2 , etilenglicol	5-30 minutos	1-10 micras	90-95	1-2	Experimento rápido
Método	WO_3 ,	25-50	Arkansas	4-12	5-20	80-90	1-1.5	Producción

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Tecnología	materia prima	Temperatura (°C)	Atmósfera/medio	tiempo	Tamaño de partícula	Producir (%)	Consumo de energía (kWh/kg)	solicitud
mecanoquímico	Mg			horas	micras			en pequeña escala
método electroquímico	Na ₂ WO ₄	25-80	H ₂ SO ₄ , 2-5 V	1-4 horas	50-200 nm (membrana)	70-85	2-3	Aplicaciones de película delgada

HECHO POR: GRUPO CTIA

Tabla 3-1: Equipo de producción de óxido de tungsteno azul

Nombre del dispositivo	Proceso aplicable	Especificaciones/Parámetros	Función y uso	Observación
Horno tubular	Método de reducción de hidrógeno	Diámetro interior 50-100 mm, de zona de calentamiento 0,5-1 m, máx. 1000 °C	Reducción a pequeña escala de APT o WO ₃ para generar BTO para uso en laboratorio	Precisión de control de temperatura ±5 °C, tubo de cuarzo/corindón
horno rotatorio	Método de reducción de hidrógeno	Diámetro 1-2 m, longitud 10-20 m, velocidad 1-5 rpm	Producción continua a gran escala de BTO, equipos industriales convencionales	Producción 100-1000 kg/lote
reactor de lecho fluidizado	Método de reducción de hidrógeno	Diámetro 0,5-1 m, altura 2-5 m, caudal de aire 1-5 m ³ /h	Producción continua, reducción de la suspensión de partículas, mejora de la eficiencia.	Rendimiento >98%, tendencia a la industrialización
horno de cinta	Método de reducción de hidrógeno	Ancho de banda 0,5-1 m, longitud 5-10 m, máx. 800 °C	Reducción continua de materias primas de capa fina, adecuada para pequeña y mediana escala.	Producción 50-500 kg/h
Autoclave	Método hidrotermal, método solvotermal	Volumen 50 mL-10 L, presión 20-50 bar, máximo 300°C	Síntesis de nano BTO, reacción a alta presión y alta temperatura.	Material: acero inoxidable 316L/revestimiento de PTFE
Reactor supercrítico	Método de fluidos supercríticos	Volumen 100 mL-1 m ³ , presión 50 MPa, máximo 400°C	Reducción en medio de CO ₂ supercrítico o alcohol para producir	Equipado con bomba dosificadora e intercambiador de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del dispositivo	Proceso aplicable	Especificaciones/Parámetros	Función y uso	Observación
			nano BTO de alta pureza	calor.
Horno de CVD	Deposición química de vapor (CVD)	Grado de vacío 10^{-3} - 10^{-1} Pa, máx. 600 °C, potencia 100-300 W	Deposición de películas delgadas o nanocables de BTO para aplicaciones de alta precisión	Sistema de distribución de gas y calefacción de base
Pulverización catódica con magnetrón	Deposición física de vapor (PVD)	Grado de vacío $<10^{-6}$ Pa, potencia 100-300 W	Pulverización catódica de WO_3 para generar una película de BTO	Fuente de alimentación de RF o CC
Reactor de plasma	Método de plasma	Volumen 50-500 L, Potencia 100-500 W, 13,56 MHz	Reducción del bombardeo de plasma de alta energía para generar nano BTO	Equipado con fuente de alimentación de alta frecuencia y bomba de vacío.
Microondas	Método asistido por microondas	Potencia 500-1000 W (laboratorio), 10-50 kW (industrial)	Reducción rápida del calentamiento para generar micron/nano BTO	Con recipiente de SiC o cuarzo
Molino de bolas planetario	Método mecanoquímico	Velocidad 300-600 rpm, relación bola-material 20:1	La energía mecánica muele WO_3 y el agente reductor para producir BTO	de ZrO_2 , protección en atmósfera inerte
Celda electrolítica	método electroquímico	Voltaje 2-5 V, densidad de corriente 10-50 mA/cm ²	Electrorreducción de WO_3 o Na_2WO_4 para generar película o polvo de BTO	Equipado con cátodo/ánodo y dispositivo de agitación.
Molino de bolas	Pretratamiento de materias primas	Velocidad 200-300 rpm, relación bola-material 10:1	Triturar APT o ácido tungstíco a 5-10 μm para mejorar la uniformidad de la reacción	ZrO_2 o bola de acero
Molino de chorro de aire	Pretratamiento de materias primas	Presión 0,5-1 MPa	Molienda ultrafina de APT o WO_3 , tamaño de partícula $<10 \mu m$	Accionamiento de flujo de aire a alta presión
Horno	Pretratamiento de materias primas	Máx. 200°C, volumen 50-500 L	APT seco o ácido tungstíco para eliminar el agua cristalina	Convección forzada, control de temperatura $\pm 2^\circ C$

Tabla 3-2: Instrumentos de inspección y prueba de óxido de tungsteno azul

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del instrumento	Elementos de prueba	de	Especificaciones/Parámetros	Propósito y función	Observación
Difractómetro de rayos X (DRX)	Estructura cristalina y composición de fases	de	Radiación Cu K α , rango 2 θ 10-80°, resolución 0,02°	Confirmar la fase BTO (WO _{2.9} , W ₂₀ O ₅₈) y detectar la fase de impurezas	Cumple con JIS H 1403-2001
Microscopía electrónica barrido (MEB)	Morfología de tamaño de partícula	y de	Aumento 50-100.000×, resolución 1-5 nm	La morfología de las partículas BTO, nanobarras o nanocables	Análisis de elementos mediante espectrómetro de energía dispersiva (EDS)
Microscopía electrónica de transmisión (MET)	Nanoestructuras y defectos	de	Aumento 50.000-1.000.000×, resolución <1 nm	Análisis de la red nanométrica de BTO y la distribución de defectos de oxígeno	Imágenes de alta resolución
Analizador de tamaño de partículas láser	Distribución de tamaño de partículas	de	de medición 0,01-1000 μ m, precisión \pm 1%	Detección de la distribución del tamaño de partículas de polvo de BTO (D ₁₀ , D ₅₀ , D ₉₀)	Cumple con la norma ISO 10397:1993
Probador de área de superficie específica (BET)	Área superficial y porosidad	de	Adsorción de N ₂ , rango 0,1-1000 m ² /g, precisión \pm 2%	Determinar la superficie específica de BTO y evaluar los sitios activos	Método de adsorción de nitrógeno a baja temperatura
Analizador termogravimétrico (TGA)	Estabilidad térmica y contenido de humedad	de	Máximo 1000°C, velocidad de calentamiento 5-20°C/min	Análisis del comportamiento de la descomposición térmica del BTO y la pérdida de agua durante el pretratamiento de la materia prima	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del instrumento	Elementos de prueba	Especificaciones/Parámetros	Propósito y función	Observación
Espectrómetro ultravioleta-visible (UV-Vis)	Características de banda prohibida y color	Longitud de onda 200-800 nm, precisión $\pm 0,5$ nm	Determinación de la energía de banda prohibida BTO (~2,4-2,8 eV) y propiedades ópticas	Modo difuso
Espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	Contenido de elementos impurezas	Límite de detección < 1 ppm, rango 0,1-1000 ppm	Detectar contenido de tungsteno e impurezas como Fe y Mo en BTO	Cumple con la norma ISO 11885:2007
Analizador de contenido de oxígeno	Contenido de oxígeno	Precisión $\pm 0,01\%$, rango 0-30 % en peso	Detección en línea o fuera de línea del contenido de oxígeno BTO ($WO_{2.9} \pm 0,02$)	Control de procesos industriales
Medidor de pH	Solución ph	Rango 0-14, precisión $\pm 0,01$	Ajustar el pH de la solución de reacción hidrotermal electroquímica (6-8)	Con electrodo de vidrio
Medidor de conductividad	Conductividad de la solución	Rango 0,1-1000 $\mu S/cm$, precisión $\pm 1\%$	Monitoreo de la concentración de iones del electrolito durante la preparación electroquímica	Calibración de temperatura ambiente
Manómetro	Presión de reacción	Rango 0-50 mpa, precisión $\pm 0,1$ mpa	Monitoreo de fluidos supercríticos o hidrotermales de alta presión reacciones	Material resistente a la corrosión
Medidor de flujo	Flujo de gas	Rango 0,1-10 L/min, precisión $\pm 2\%$	Controlar el flujo de atmósferas reductoras como H_2 y Ar	Medidor de caudal másico o volumétrico

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del instrumento	Elementos de prueba	Especificaciones/Parámetros	Propósito y función	Observación
termómetro infrarrojo	Temperatura de la superficie	Rango 0-1000°C, precisión ±1°C	Medición sin contacto de la temperatura del equipo de producción o del producto	Monitoreo industrial en línea

Tabla 3-3: Materias primas y auxiliares del óxido de tungsteno azul

Nombre del material	Fórmula química	Especificación/Pureza	Propósito y función	Fuente/Notas
Paratungstato de amonio (APT)	$(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	>99,95%, tamaño de partícula 20-50 μm	Materias primas de principales, método de reducción de hidrógeno para preparar BTO	Cumplir con GB/T 4324-2012
Ácido tungstico	H_2WO_4	>99%, tamaño de partícula 10-30 μm	Materias primas alternativas, preparación hidrotermal o electroquímica de BTO	Purificación por lixiviación de ácida
Trióxido de tungsteno (tungsteno amarillo)	WO_3	>99,9%, tamaño de partícula 5-20 μm	Precursor, diversos métodos para reducir y generar BTO	Preparación de ácido tungstico calcinado
Concentrado de tungsteno	CaWO_4 o FeMnWO_4	Contenido de tungsteno 50-70 % en peso, impurezas <1000 ppm	Materia prima de bajo costo, utilizada en la producción de BTO después de la purificación.	Scheelita/Lombriz
Tungstato de sodio	Na_2WO_4	>99%, solución acuosa 0,1-0,5 M	Precursores hidrotermales o electroquímicos	Reactivos de grado industrial
Hexafluoruro de tungsteno	WF_6	>99,99%, gas	Preparación de películas delgadas o nanocables de BTO mediante CVD	Gas de alta pureza
Hexacloruro de tungsteno	WCl_6	>99,9%, polvo o gas	Preparación de precursor de BTO por CVD	Volátil

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del material	Fórmula química	Especificación/Pureza	Propósito y función	Fuente/Notas
Hidrógeno (H ₂)	H ₂	>99,999 %, caudal 0,5-5 L/min	Agentes reductores, reducción de hidrógeno y otros métodos	Gas industrial de alta pureza
Argón (Ar)	Arkansas	>99,99%, caudal 0,1-10 L/min	Gas protector o gas portador, controla la profundidad de reducción	Gas inerte
Nitrógeno (N ₂)	N ₂	>99,99%, caudal 0,1-5 L/min	Gas protector para evitar la oxidación.	De uso común en la industria
borohidruro de sodio	NaBH ₄	>98%, solución 0,01-0,1 M	Agente reductor hidrotérmico, que introduce defectos de oxígeno.	reactivos químicos
ácido oxálico	H ₂ C ₂ O ₄	>99%, solución 0,05-0,2 M	Agente reductor hidrotérmico o solvotérmico	Grado analítico
Etanol	C ₂ H ₅ OH	>99,5%, disolvente	Medio solvotérmico, control de morfología	Grado industrial o grado analítico
Glicol etileno	HOCH ₂ CH ₂ OH	>99%, disolvente	Medio solvotérmico, que proporciona atmósfera reductora	Disolvente de alto punto de ebullición
CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	>99%, 0,01-0,1 M	Surfactantes que regulan la morfología de las nanobarras/alambres	sal de amonio cuaternario
polvo de magnesio	Mg	>99%, tamaño de partícula <50 μm	Agente reductor mecanoquímico	Se requiere lavado ácido para eliminar el MgO
ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	>98%, solución 1-5 M	Electrolito electroquímico, ajuste de pH	Reactivos de grado industrial
Dióxido de carbono (CO ₂)	CO ₂	>99,9 %, estado supercrítico (31,1 °C, 7,38 MPa)	Medio del método de fluidos supercríticos	Suministro de cilindros de gas de alta presión

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Yo ilustro

Equipo de producción:

Abarcando desde laboratorio (hornos tubulares) hasta escala industrial (hornos rotatorios, lechos fluidizados), así como equipos de tecnologías emergentes (reactores de plasma, hornos de CVD).

Los parámetros se basan en la práctica industrial, como una producción de horno rotatorio de 100 a 1000 kg/lote y un caudal de aire de lecho fluidizado de 1 a 5 m³/h.

Instrumentos de inspección y prueba:

Incluyendo análisis estructural (XRD, SEM), pruebas de rendimiento (UV-Vis, BET) y control de procesos (analizador de contenido de oxígeno, medidor de flujo).

Cumple con estándares internacionales como ISO 10397:1993 (distribución de tamaño de partículas), ISO 11885:2007 (análisis elemental).

Materias primas y auxiliares:

Las materias primas son principalmente APT, suplementadas con ácido tungstíco, concentrado de tungsteno, etc.; gases (H₂, Ar) y reactivos químicos (NaBH₄, CTAB) apoyan una variedad de procesos. Las especificaciones se refieren a estándares industriales, como pureza APT >99,95 % (GB/T 4324-2012).

Fuente de datos:

Basado en el Capítulo 3 de "Óxido de tungsteno azul: propiedades, preparación y aplicaciones", combinado con información en línea (como la entrada "Óxido de tungsteno" de la Enciclopedia Baidu) y experiencia industrial.

Referencias

Artículos académicos

1867). Sobre la reducción del ácido tungstíco. *Transacciones filosóficas de la Royal Society de Londres*, 157. 167-179 .

Schubert, WD, y Lassner, E. (1992). Óxido azul de tungsteno: Formación y comportamiento de reducción. *Revista Internacional de Metales Refractarios y Materiales Duros*, 10 (3), 133-141.

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

Tajima, Y. (2005). Óxido de tungsteno azul como agente antibacteriano. *Mini -Reseñas en Química Medicinal*, 5 (3), 255-268 .

Lee, SH, Cheong, HM y Liu, JG (2006). Óxido de tungsteno azul inducido por defectos para la disociación fotocatalítica del agua. *Química de Materiales*, 18 (24), 5799-5804 .

Wang, J., Khoo, E. y Lee, PS (2009). Síntesis y propiedades electrocrómicas de nanobarras de WO_{3-x}. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (22), 9655-9658 .

Chen, Z., y Cao, M. (2011). Síntesis sencilla de nanopartículas de óxido de tungsteno azul por vía hidrotermal. *Materials Letters*, 65 (14), 2169-2171.

nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (WO_{2.9}) . *Catálisis Aplicada B: Medio ambiente*, 105 (1 -2), 82- 88 .

Yan, J., Wang, T. y Wu, G. (2015). Nanocables de óxido de tungsteno: Aplicaciones en el almacenamiento de energía. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8546-8553 .

Zhang, J., Liu, J. y Peng, Q. (2016). Nanocables de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento para la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- detección de gases. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (5), 3528-3535 .
- Fait , MJG, Moukhina , E., y Feist, M. (2016). Descomposición térmica del paratungstato de amonio a óxido de tungsteno azul. *Thermochimica Acta* , 637 , 38- 50 .
- Li, W., Fu, Z. y Zhang, J. (2018). Control morfológico de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul. *Nanomaterials*, 8 (12), 1013.
- Kim, J., Lee, S. y Park, H. (2018). Síntesis plasmática de nanopartículas de óxido de tungsteno. *Revista de Nanociencia y Nanotecnología*, 18 (5), 3421-3426 .
- Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F. (2019). Estrategias fotocatalíticas mejoradas con óxido de tungsteno azul. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242 , 458-467.
- Huang, ZF, Song, J. y Pan, L. (2019). Óxido de tungsteno azul para fotocatalisis y electroquímica. *Advanced Materials* , 31 (49), 1904688.
- Wang, X., Liu, X., y Licht, G. (2019). Síntesis de óxido de tungsteno azul mediante electrólisis de CO₂ . *Carbono* , 149 , 772-780 .
- Liu, Y., Wang, T. y Sun, X. (2020). Películas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía electrocrómica. *Revista de Ingeniería Química* . 401 , 126091.
- Chen, P., Li, N. y Chen, Q. (2021). Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano del óxido de tungsteno azul. *Recubrimientos*, 11 (5), 568.
- Sugime , H., Sato, T. y Nakagawa, R. (2021). Nanocables ultralargos de óxido de tungsteno azul mediante deposición de vapor. *Carbono*. 172 , 772-780 .
- & Nie, Y. (2021). Óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas. *Materials Advances*, 2 (19), 6208-6227.

Patentes

- Huggins, RA (1963). *Proceso de extracción y purificación de tungsteno* (Patente de EE. UU. n. ° 3.079.226) . Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU.
- Yamamoto, T., y Sato, K. (2005) . *Método para la producción de partículas finas de óxido de tungsteno* (Patente japonesa n.° JP2005239471A). Oficina de Patentes de Japón.
- Cronin, JP, Agrawal, A. y Tonazzi , JC (2006). Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos (EE. UU.) Patente n.° US20060147366A1). Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos.
- Schmidt, M., y Fischer, R. (2007). Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno (Patente Europea n.° EP1775269A 1) . Oficina Europea de Patentes.
- Zhang, X., y Li, Y. (2010). *Método de preparación de nanopolvo de óxido de tungsteno* (Patente china n.° CN101830511A). Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China.
- Jacobson, AJ, y Yang, Q. (2011). *Óxidos cuaternarios y catalizadores que contienen óxidos cuaternarios* (EE. UU.) Patente No. 7,901,660 B2). Oficina de Patentes y Marcas de EE.UU.
- Kim, HS, y Park, JH (2013) . Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno (Patente coreana n.° KR101234517B1). Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.
- Li, J., y Wang, H. (2014). *Método de preparación de óxido de tungsteno violeta* (Patente china n.° CN103803652A). Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Zhang, L. y Chen, Q. (2015). *Método de preparación de óxido de tungsteno nanovioleta (Patente china n.º CN104477999 A)*. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China.

de la Propiedad Intelectual .

(2015). *Método para la preparación de óxido de tungsteno nanométrico y polvo de tungsteno nanométrico (Patente Internacional n.º WO2015188299A1)*. OMPI. Organización de la Propiedad Intelectual .

(2016). *Composiciones de imprimación de óxido de tungsteno (Patente Internacional N.º WO2016101057A1)*. OMPI.

Liu, W. y Zhao, X. (2017). *Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta (Patente china n.º CN106430292 A)*. Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

Kim, HS, Lee, SY y Choi, J. (2017). *Método de preparación de partículas de óxido de azul de tungsteno (*

Patente coreana n.º KR101733695B1). Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.

Zhao, Y., y Zhang, T. (2019). *Método de preparación de nanopolvo de óxido de tungsteno violeta. (Patente china n.º CN109205669 A)*. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China.

de la Propiedad Intelectual . (2019). *Método para la producción de óxido de tungsteno no estequiométrico (Patente Internacional n.º WO2019234138A1)*. OMPI.

Normas

de Normas

. (2001). *JIS H 1403-2001: Métodos para el análisis químico de polvos de tungsteno*. Asociación Japonesa de Normas.

Instituto Alemán de Normas . (2003). DIN

51001-2003 : Principios generales de análisis de *materiales inorgánicos no metálicos* . ESTRUENDO.

Organización Internacional de Normalización. (2007). *ISO 11885:2007: Calidad del agua — Determinación de elementos seleccionados mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)*. ISO

.

Autoridad Nacional de Normalización de China. (2012). GB/

T 4324-2012: Métodos para el análisis químico del tungsteno . Administración de Normalización de China.

Comité Técnico de Normalización de Metales. (2015). *YS/ T 1090-2015: Óxido de tungsteno violeta. Ministerio de Industria y*

Tecnología de la Información de China.

Asociación Coreana de Normas. (2016). *KS D 9502-2016: Métodos de análisis para tungsteno y aleaciones de tungsteno*. Arabia Saudita

.

Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (2017). *ASTM B761-17: Método de ensayo estándar para la distribución del tamaño de partícula de polvos metálicos refractarios y compuestos relacionados mediante dispersión de luz láser* . ASTM

Internacional.

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

Comisión Electrotécnica Internacional (2017). IEC 62321-4:2017: Determinación de ciertas sustancias en productos electrotécnicos — Parte 4 : *Mercurio en polímeros, metales y electrónica* .

CEI.

Agencia de Normalización de la Federación de Rusia (2019). GOST

25542.5-2019 : *Métodos para el análisis químico de concentrados de tungsteno* . Estándar ruso .

Organización Internacional de Normalización. (1993). *ISO 10397:1993: Determinación de la distribución del tamaño de partícula de polvos de tungsteno*. ISO

Libros

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

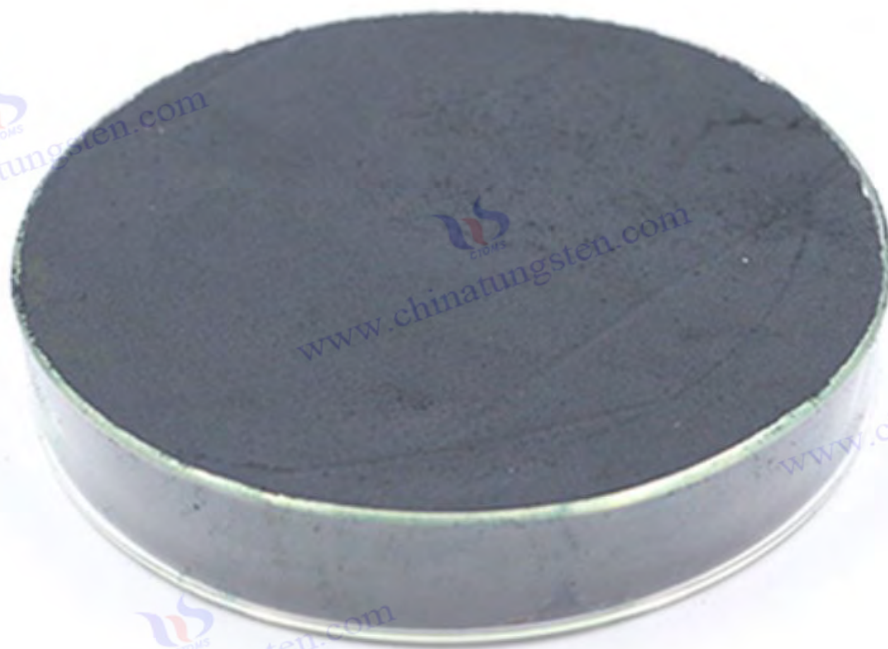
Rao, CNR, y Gopalakrishnan, J. (1997). *Nuevas direcciones en la química del estado sólido* .

Prensa de la Universidad de Cambridge.

Lassner, E. y Schubert, WD (1999). *Tungsteno : Propiedades , química, tecnología del elemento, aleaciones y compuestos químicos* . Springer.

Klabunde, KJ (2001). *Materiales a nanoescala en química*. Wiley , PMS, Mortimer, RJ y Rosseinsky ,

DR (2007). *Electrocromismo y dispositivos electrocrómicos* . 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

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.

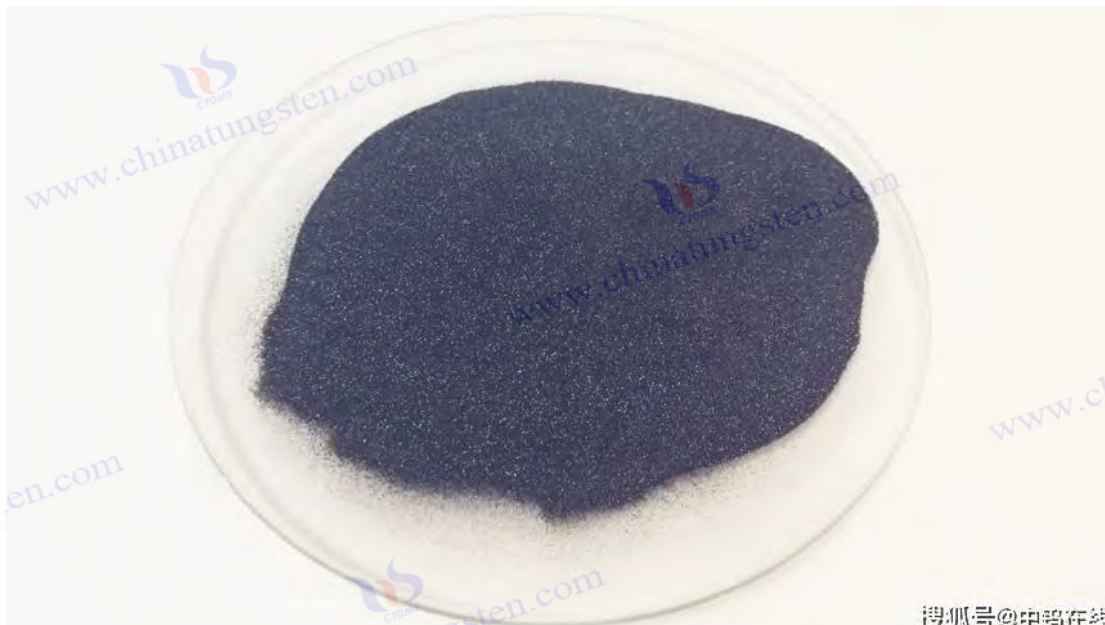
5. Procurement Information

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

Capítulo 4 Detección y caracterización del óxido de tungsteno azul

El óxido de tungsteno azul (BTO), como óxido de metal de transición no estequiométrico ($WO_{2.9}$), ha mostrado amplias perspectivas de aplicación en los campos de la fotocatalisis, el electrocromismo y el almacenamiento de energía debido a su estructura única de defecto de oxígeno y excelentes propiedades fotoeléctricas. Sin embargo, la realización completa de su rendimiento depende de la caracterización precisa de su composición química, estructura cristalina, micromorfología y propiedades funcionales. La detección y el análisis científicos no solo son la piedra angular de la evaluación de la calidad del BTO, sino también el puente para optimizar el proceso de preparación y revelar la relación estructura-rendimiento. Este capítulo explicará sistemáticamente la tecnología de caracterización del BTO desde cuatro aspectos: análisis de la composición química, análisis de la composición y estructura de la fase, análisis de la morfología y el tamaño de partícula, y pruebas de rendimiento, cubriendo los métodos principales (como ICP-OES, XRD, SEM) y métodos emergentes (como la espectroscopia Raman, la tasa de degradación fotocatalítica). A través del diseño experimental detallado, la interpretación de datos y el debate sobre aplicaciones, este capítulo busca proporcionar profundidad teórica para la investigación académica y proporcionar una base para el control de calidad de la producción industrial.

4.1 Análisis de la composición química

El análisis de la composición química es el punto de partida para la caracterización del BTO, ya que revela directamente su composición elemental y pureza, lo cual influye decisivamente en la investigación posterior del rendimiento. Esta sección se centrará en dos tecnologías clave: la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y la espectrometría de masas (ICP-MS) para la detección de impurezas, y el método de fusión de gases inertes para la determinación del contenido de oxígeno.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.1.1 ICP-OES e ICP-MS (detección de impurezas)

Principios técnicos y selección de instrumentos

El ICP-OES y el ICP-MS son los métodos preferidos para analizar el contenido de tungsteno y las impurezas traza (como Fe, Mo, Na, S) en BTO. El ICP-OES utiliza plasma de alta temperatura (6000-10000 K) para excitar los átomos de la muestra y emitir espectros característicos, y detecta la intensidad de la luz en longitudes de onda específicas mediante tubos fotomultiplicadores para cuantificar el contenido de elementos. Su límite de detección suele ser de 0,1 a 1 ppm. El ICP-MS combina además la tecnología de espectrometría de masas para lograr una mayor sensibilidad (límite de detección <0,01 ppb) mediante la separación de masas iónicas, lo cual resulta especialmente adecuado para el análisis de trazas y ultratrazas. Su complementariedad los hace indispensables en el control de calidad del BTO.

Instrumentos comúnmente utilizados: ICP-OES como PerkinElmer Optima 8300 (potencia 1300-1500 W, rango de longitud de onda 165-900 nm); ICP-MS como Agilent 7900 (rango de masas 2-260 uma, equipado con celda de colisión octopolar).

Norma de referencia: ISO 11885:2007 (Determinación de elementos en la calidad del agua) proporciona especificaciones de funcionamiento.

Proceso experimental y detalles de operación

La preparación precisa de la muestra es clave para un análisis exitoso. Los siguientes son pasos experimentales típicos:

Digestión de muestras

Pesar 0,1-0,5 g de polvo de BTO y colocarlo en un tanque de digestión de politetrafluoroetileno. Añadir 10 ml de ácido nítrico concentrado (HNO_3 , 65 %) y 5 ml de ácido fluorhídrico (HF, 40 %). Calentar en un aparato de digestión por microondas (200 °C, 30-40 min, presión 15-20 bar). Tras enfriar, diluir a 100 ml con agua ultrapura.

Calibración de instrumentos

Prepare soluciones estándar de tungsteno (concentración 0,1-100 ppm, con ajuste de matriz) y curvas estándar de elementos de impurezas (como Fe, Mo, Na), asegurando un coeficiente de correlación lineal $R^2 > 0,999$. Utilice HNO_3 al 2 % como blanco de calibración.

Condiciones de medición

El sistema ICP-OES se ajustó a un caudal de Ar de 12-15 L/min y una presión de nebulización de 0,2-0,3 MPa para detectar líneas espectrales características como W (207,911 nm), Fe (238,204 nm) y Mo (202,032 nm). El sistema ICP-MS utilizó gas de colisión He (4-5 mL/min) para reducir la interferencia y monitorizar isótopos como ^{56}Fe , ^{95}Mo y ^{23}Na .

Proceso de datos

Se restó la señal de fondo y se calculó la concentración del elemento. Cada muestra se midió tres veces y se obtuvo el valor promedio. La desviación estándar relativa (DER) fue <2%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Interpretación de los resultados y significado de la aplicación

Contenido de tungsteno

El contenido de tungsteno del BTO de grado industrial suele ser del 79-81 % en peso (valor teórico de $WO_{2.9}$: 80,6 %), y una desviación <1 % indica que la muestra es de alta pureza y cumple con los requisitos de la norma GB/T 4324-2012. Las muestras sintetizadas en laboratorio pueden presentar un contenido ligeramente inferior debido a precursores residuales (como APT).

Nivel de impureza

Fe <10 ppm, Mo <20 ppm y Na <50 ppm son estándares industriales típicos. Un exceso de Na (>100 ppm) suele deberse al uso de Na_2WO_4 en el método hidrotermal, por lo que es necesario optimizar los pasos de purificación. La ICP-MS puede detectar impurezas a nivel de ppb y es adecuada para requisitos de alta pureza de materiales electrónicos (como sensores).

Análisis de errores

Una cantidad insuficiente de HF puede provocar una disolución incompleta del tungsteno y las interferencias poliatómicas en el ICP-MS (como $^{40}Ar^{16}O$ en ^{56}Fe) deben corregirse mediante gas de colisión.

Valor académico e industrial

La ICP-OES se utiliza ampliamente para la detección de lotes de producción gracias a su rapidez y alto rendimiento. La altísima sensibilidad de la ICP-MS permite estudiar el efecto de los defectos de oxígeno en la adsorción de impurezas. Por ejemplo, la literatura indica que las impurezas de Mo (>50 ppm) pueden modificar la banda prohibida del BTO y afectar el rendimiento fotocatalítico (Guo et al., 2011).

4.1.2 Determinación del contenido de oxígeno

Principio técnico y descripción general del instrumento

El contenido de oxígeno es el parámetro fundamental de la relación no estequiométrica del BTO, que determina directamente su color (azul oscuro $WO_{2.9}$ vs. amarillo WO_3) y su rendimiento (como la conductividad). El método de fusión con gas inerte libera oxígeno fundiendo la muestra a alta temperatura, el cual reacciona con el carbono en el crisol de grafito para generar CO_2 , el cual se cuantifica mediante un detector infrarrojo con una precisión de detección de $\pm 0,01$ % en peso .

Instrumento: Analizador de oxígeno y nitrógeno LECO ON736, equipado con horno de inducción de alta frecuencia (hasta 3000°C), gas portador He (99,999%).

Rango de detección: 0-30 % en peso, aplicable a WO_3 (20,69 % en peso) a WO_2 (13,79 %) en peso.

Proceso experimental y precauciones

Preparación de la muestra: se pesaron 0,05-0,1 g de polvo de BTO, se colocaron en una canasta de níquel y se secaron en un horno (100 °C, 1 h) para eliminar el agua adsorbida y evitar la interferencia de la humedad.

Se utilizaron las sustancias estándar WO_3 (contenido de oxígeno 20,69 % en peso) y WO_2 (13,79 %) para calibrar la respuesta del detector de infrarrojos para garantizar la linealidad.

Proceso de determinación: La muestra se calienta a 2500 °C en una atmósfera de He (0,5 L/min), se

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

libera oxígeno y se convierte en CO_2 y se realiza la detección.

Se midió el área del pico y se convirtió en contenido de oxígeno.

Verificación de datos: Cada muestra se midió 3 veces, $\text{RSD} < 1\%$, y se comparó con el valor teórico para verificación.

Resultados y discusión

Datos típicos: El contenido de oxígeno del $\text{WO}_{2.9}$ es del 19,0-19,5 % en peso (valor teórico: 19,34 %), inferior al del WO_3 (20,69 %), lo que refleja la presencia de defectos de oxígeno. Si la muestra de reducción de hidrógeno es $>19,5\%$ en peso, indica una reducción insuficiente; $<19,0\%$ en peso, podría generarse $\text{WO}_{2.72}$.

Factores influyentes: el tamaño de las partículas de la muestra ($<50\ \mu\text{m}$ para una mayor uniformidad), la pureza de la atmósfera ($\text{O}_2 < 1\ \text{ppm}$) y la temperatura de fusión ($>2000\ ^\circ\text{C}$ para garantizar una liberación completa) son fundamentales para los resultados.

Importancia académica: El contenido de oxígeno está relacionado con la densidad del defecto de oxígeno ($10^{19} - 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$), lo que afecta la estructura electrónica (Lee et al., 2006).

Aplicaciones industriales

La medición del contenido de oxígeno es fundamental para el control de calidad en la producción de BTO. Por ejemplo, la producción de polvo de tungsteno requiere una precisión del contenido de oxígeno de $\text{WO}_{2.9} \pm 0,02$ para garantizar la consistencia de la reducción posterior.

4.2 Análisis de la composición y estructura de fases

La caracterización de la composición de fases y la estructura cristalina revela la pureza de fases y la disposición microscópica del BTO, lo cual constituye la base para comprender sus propiedades físicas y químicas. Esta sección se centra en la aplicación de técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia (Raman e infrarroja).

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Selección de principios e instrumentos

es el método de caracterización estructural más comúnmente utilizado, que analiza la composición de fases (como $\text{WO}_{2.9}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$) y el tamaño de grano de BTO a través de difracción de Bragg entre rayos X y planos cristalinos.

Instrumento: Bruker D8 Advance, radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\ \text{\AA}$), rango 2θ $10\text{--}80^\circ$, tamaño de paso $0,02^\circ$, potencia 40 kV/40 mA.

Estándar: JIS H 1403-2001 (método de análisis de polvo de tungsteno).

Diseño y operación experimental

Preparación de la muestra: Tome de 0,5 a 1 g de polvo de BTO, muélo uniformemente con un mortero y aplánelo sobre una placa de muestra (espesor 1-2 mm) para evitar efectos de orientación.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Condiciones de medición: velocidad de escaneo $2^\circ/\text{min}$, registro de patrones de difracción y escaneo repetido para verificar la estabilidad de la posición del pico.

Análisis de datos: utilice el software Jade o HighScore para hacer coincidir las tarjetas PDF estándar (como $\text{WO}_{2.9}$: PDF#18-1417, WO_3 : PDF#43-1035) y calcular el tamaño de grano (fórmula de Scherrer: $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, $K = 0,89$).

Interpretación y discusión de resultados

picos principales de la fase monoclinica $\text{WO}_{2.9}$ $2\theta \approx 23,1^\circ, 24,3^\circ, 33,5^\circ$ (correspondientes a los planos (010), (110)), picos $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ $2\theta \approx 22,8^\circ, 25,6^\circ$, picos WO_3 $2\theta \approx 23,6^\circ, 24,4^\circ$. La relación de intensidad de pico refleja la pureza de la fase.

Tamaño de grano: Los granos de BTO preparados por el método de reducción de hidrógeno son de 20 a 50 nm, y los preparados por el método hidrotermal son de 10 a 30 nm, lo que está relacionado con las condiciones de preparación (temperatura, tiempo de reducción).

Análisis de la fase de impureza: la intensidad del pico de $\text{WO}_3 > 5\%$ indica una reducción incompleta y es necesario aumentar el caudal de H_2 o la temperatura.

Importancia académica e industrial

La difracción de rayos X (DRX) no solo se utiliza para la identificación de fases en el laboratorio, sino también para la evaluación rápida de la calidad de los lotes en la industria. Por ejemplo, la literatura indica que la intensidad del plano (010) de $\text{WO}_{2.9}$ se correlaciona positivamente con la actividad fotocatalítica (Huang et al., 2019).

4.2.2 Espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman detecta las características del enlace WO y del defecto de oxígeno del BTO a través de la dispersión inelástica de la vibración molecular.

Instrumento: Horiba LabRAM HR Evolution, longitud de onda del láser 532 nm, potencia 1-10 mW, rango $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Operación: Tome 0,1 g de BTO y colóquelo en un portaobjetos de vidrio, enfoque el láser (lente objetivo $50\times$) y el tiempo de integración es de 10 a 20 s.

Resultados: El pico de vibración de estiramiento de WO es de $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, el pico característico de $\text{WO}_{2.9}$ es de 760 cm^{-1} (desplazado al rojo en comparación con WO_3 808 cm^{-1}), y la señal en la región del defecto de oxígeno de $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ está mejorada.

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Análisis FTIR de enlaces químicos y grupos funcionales superficiales de BTO.

Instrumento: Nicolet iS50, alcance $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, resolución 4 cm^{-1} .

Operación: se mezcló 1 mg de BTO con 100 mg de KBr, se prensó en pellets (10 MPa) y se midió en modo de transmisión.

Resultados: pico de absorción de WO $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, pico de $\text{WO}_{2.9}$ 750 cm^{-1} , pico de -OH superficial

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3400 cm^{-1} (la muestra hidrotermal es obvia).

Discusión y valor

La espectroscopia Raman es sensible a los defectos de oxígeno y revela cambios estructurales locales, mientras que la FTIR detecta la humedad superficial y la materia orgánica residual (como CTAB). La combinación de ambas permite verificar los resultados de XRD; por ejemplo, el pico desplazado al rojo de $\text{WO}_{2.9}$ es consistente con defectos de oxígeno (Zeb et al., 2021).

4.3 Morfología y análisis del tamaño de partículas

La morfología y el tamaño de partícula afectan directamente la superficie específica y los sitios activos del BTO y son parámetros clave para optimizar el rendimiento. Esta sección presenta la aplicación del análisis de tamaño de partícula mediante SEM, TEM y láser.

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

Tecnología SEM

SEM escanea la superficie de la muestra con un haz de electrones para proporcionar información sobre la morfología y el tamaño de las partículas.

Instrumento: FEI Quanta 650, voltaje de aceleración 5-20 kV, aumento 50-100.000 \times .

Operación: El polvo BTO se rocía con oro (espesor 10 nm) o se fija con pegamento conductor y se crea una imagen bajo un vacío de 10^{-5} Pa.

de reducción de hidrógeno fueron partículas irregulares (10-50 μm), mientras que el BTO preparado por el método hidrotérmico fueron nanopartículas uniformes (20-50 nm) o nanobarras (10-20 nm de diámetro y 100-500 nm de longitud).

Tecnología TEM

TEM revela la nanoestructura y los detalles reticulares del BTO a través de imágenes electrónicas de transmisión.

Instrumento: JEOL JEM-2100F, 200 kV, resolución $<0,2$ nm.

Procedimiento: El BTO se dispersó ultrasónicamente en etanol (10 mg/mL, 5 min), se dejó caer sobre una malla de cobre (malla 300) y se observó después del secado.

Resultados: La franja reticular es de 0,38 nm (superficie $\text{WO}_{2.9}$ (110)), el área del defecto de oxígeno está desordenada y la alta resolución muestra que la densidad del defecto es de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} .

Discusión y aplicación

El SEM es adecuado para verificar rápidamente la uniformidad de la morfología, mientras que el TEM es adecuado para el análisis exhaustivo de defectos a escala nanométrica. Por ejemplo, la morfología de las nanobarras del BTO hidrotermal mejora la actividad fotocatalítica (Chen y Cao, 2011). En la industria, el SEM se utiliza para monitorizar la aglomeración de partículas, mientras que el TEM se utiliza para el

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

desarrollo de productos de alto valor añadido.

4.3.2 Análisis del tamaño de partículas láser

Principios técnicos e instrumentos

Análisis del tamaño de partículas láser La distribución del tamaño de partículas del polvo BTO se determinó mediante dispersión de luz basada en la teoría de dispersión de Mie.

Instrumento: Malvern Mastersizer 3000, rango de medición 0,01-1000 μm , precisión $\pm 1\%$.

Norma: ISO 10397:1993.

Procedimiento experimental

Dispersión de la muestra: se añadió 0,1 g de BTO a 50 mL de agua desionizada y se dispersó mediante ultrasonido (40 kHz, 5 min). Se añadió 0,1 % de dodecil sulfato de sodio para evitar la aglomeración.

Medición: Longitud de onda del láser 633 nm, índice de refracción 2,4 (óxido de tungsteno), registro D_{10} , D_{50} , D_{90} .

Procesamiento de datos: Repita 3 veces y calcule la curva de distribución del tamaño de partícula y el intervalo ($\text{Intervalo} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$) .

Resultados y discusión

Valores típicos: método de reducción de hidrógeno $D_{50} \approx 20-30 \mu\text{m}$, $\text{Span} \approx 1,5$; método hidrotermal $D_{50} \approx 50-100 \text{ nm}$, $\text{Span} < 1,0$, lo que refleja uniformidad a nanoescala.

de partícula pequeño (<100 nm) para aumentar los sitios activos, mientras que la producción de polvo de tungsteno permite que partículas más grandes (10-50 μm) mejoren la fluidez.

4.4 Pruebas de rendimiento

Las pruebas de rendimiento vinculan las características estructurales del BTO con sus aplicaciones funcionales. Esta sección se centra en la evaluación de la eficiencia fotocatalítica, el rendimiento electrocromático y el rendimiento electroquímico.

4.4.1 Eficiencia fotocatalítica (tasa de degradación del colorante)

Principios y equipos de prueba

Se evaluó el desempeño fotocatalítico del BTO mediante la degradación de colorantes orgánicos como el azul de metileno, MB, cuyo ancho de banda (2,4-2,8 eV) lo hace activo bajo luz visible.

Instrumento: Lámpara de xenón de 300 W ($\lambda > 420 \text{ nm}$, simulando la luz solar), espectrómetro UV- Vis (como Shimadzu UV-2600).

Diseño experimental

Sistema de reacción: se agregaron 0,1 g de BTO a 100 mL de solución MB (10 mg/L, pH 7), se agitó magnéticamente y se adsorbió en oscuridad durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

desorción.

Experimento de iluminación: irradiación con lámpara de xenón (densidad de potencia 100 mW/cm^2), muestreo de 5 mL cada 10 min, centrifugación (8000 rpm, 5 min) y medición de absorbancia ($\lambda = 664 \text{ nm}$).

Análisis de datos: Tasa de degradación = $(A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$, ajustada con cinética de primer orden ($\ln(A_0 / A_t) = kt$).

Resultados y discusión

La tasa de degradación es $>90\%$ en 60 min por el método hidrotérmico, $k \approx 0,05 \text{ min}^{-1}$; aproximadamente 50-60 % por el método de reducción de hidrógeno ($20 \mu\text{m}$), $k \approx 0,02 \text{ min}^{-1}$. La diferencia radica en la superficie específica (50-80 m^2/g frente a 5-10 m^2/g).

Mecanismo: Los defectos de oxígeno actúan como centros de captura de electrones, lo que extiende la vida útil de los portadores fotogenerados (Huang et al., 2019).

Sugerencia de optimización: Agregar H_2O_2 (0,1 mM) puede aumentar la eficiencia a más del 95%.

4.4.2 Rendimiento electrocrómico (tasa de modulación)

Principios y equipos de prueba

El rendimiento electrocrómico del BTO se evaluó aplicando voltaje para inducir el cambio de color (azul transparente) y la relación de modulación de transmitancia (ΔT).

Instrumento: estación de trabajo electroquímica (CHI 660E), espectrómetro UV-Vis.

Diseño experimental

Preparación de la muestra: Se preparó una película delgada de BTO (espesor 100-500 nm) sobre vidrio FTO mediante CVD o método electroquímico, con un contraelectrodo de Pt y un electrolito de $\text{LiClO}_4 / \text{PC}$ 1 M.

Prueba de rendimiento: Aplique un voltaje de $\pm 1,5 \text{ V}$, realice un ciclo de 10 veces, registre una transmitancia de 550 nm ($T_{\text{blanqueador}}$, $T_{\text{coloreado}}$) y medir el tiempo de respuesta.

Cálculo: $\Delta T = T_{\text{blanqueador}} - T_{\text{coloreado}}$, prueba de estabilidad del ciclo 1000 veces.

Resultados y discusión

Tasa de modulación: CVD BTO $\Delta T > 80\%$ (550 nm), tiempo de respuesta 5-10 s, retención de $\Delta T > 75\%$ después de 1000 ciclos.

Factores influyentes: La densidad del defecto de oxígeno (10^{20} cm^{-3}) promueve la inserción/extracción de Li^+ (Liu et al., 2020).

Aplicación: Las ventanas inteligentes requieren $\Delta T > 70\%$ y BTO cumple con los requisitos.

4.4.3 Rendimiento electroquímico (capacidad específica, estabilidad del ciclo)

Principios y equipos de prueba

Se evaluó el desempeño electroquímico del BTO en el almacenamiento de energía mediante la capacidad

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

específica y la estabilidad cíclica, lo que refleja su potencial como material de electrodo.

Instrumentos: sistema de prueba de baterías (LAND CT2001A), estación de trabajo electroquímica.

Diseño experimental

Preparación de electrodos: se mezclaron BTO (80 % en peso), negro de humo conductor (10 % en peso) y PVDF (10 % en peso), se recubrieron con una lámina de Cu y se secaron (80 °C, 12 h).

Conjunto de batería: pila de botón CR2032, contraelectrodo de metal Li, electrolito LiPF₆ / EC-DMC 1 M.

Condiciones de prueba: carga y descarga de corriente constante (0,1-1 C, 0,01-3 V), ciclo de 100 a 500 veces, registro de capacidad específica y tasa de retención de capacidad.

Resultados y discusión

Capacidad específica: La capacidad de descarga inicial del nano-BTO es de 300-400 mAh /g (0,1 C), y la del BTO de tamaño micrométrico es de 150-200 mAh /g, lo que se atribuye al efecto nano y a los sitios defectuosos.

Estabilidad cíclica: después de 500 ciclos, la tasa de retención de capacidad de nano-BTO es >85% y la de nivel micrométrico es ~70% (Yan et al., 2015).

Perspectivas de aplicación: Adecuado para supercondensadores o electrodos negativos de baterías de litio, es necesario optimizar la dispersión de partículas.

Resumen y perspectivas

Desde el contenido hasta la estructura (DRX, espectro), la morfología (MEB/TEM, tamaño de partícula) y el rendimiento (fotocatálisis, electrocromismo, electroquímica), estos métodos no solo verifican las características no estequiométricas del BTO (WO_{2.9}), sino que también revelan la conexión intrínseca entre los defectos de oxígeno y el rendimiento. En el futuro, se podrán desarrollar tecnologías de detección en línea (como XRD en tiempo real o Raman) para lograr la monitorización dinámica del proceso de producción y promover aún más la aplicación de BTO en los campos de las nuevas energías y los materiales inteligentes.

Apéndice: Protocolo experimental de detección de óxido de tungsteno azul

Detección de impurezas ICP-OES (escala de laboratorio)

Muestra: 0,2 g de BTO

Equipo: PerkinElmer Optima 8300

Condiciones: HNO₃ (10 mL) + HF (5 mL), digestión por microondas (200 °C, 30 min), caudal de Ar 15 L/min

Pasos: digestión - dilución - calibración - medición, detección de W, Fe, Mo, repetido 3 veces

Resultados esperados: W ≈ 80 % en peso, Fe <10 ppm, Mo <20 ppm

Determinación del contenido de oxígeno (pruebas industriales)

Muestra: 0,1 g de BTO

Equipo: LECO ON736

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Condiciones: Gas portador He 0,5 L/min, temperatura de fusión 2500 °C

Pasos: secado (100 °C, 1 h) - calibración (WO₃/WO₂) - medición, repetida 3 veces

Resultado esperado: contenido de oxígeno 19,0-19,5 % en peso

Análisis de fases por difracción de rayos X (a escala de laboratorio)

Muestra: 0,5 g de BTO

Equipo: Bruker D8 Advance

Condiciones: Cu K α , 2 θ 10-80°, velocidad de escaneo 2°/min

Pasos: Aplanar - Medir - Coincidir PDF#18-1417

Resultados esperados: WO_{2.9} picos principales 23,1°, 24,3°, granos 20-50 nm

Apéndice: Hoja de datos de caracterización del óxido de tungsteno azul

Elementos de prueba	de	Método	Tipo de muestra	Resultados típicos	Importancia de la aplicación
Contenido de tungsteno	de	ICP-OES	Reducción de hidrógeno BTO	79-81 % en peso	Evaluación de la pureza
Impurezas (Fe/Mo)		ICP-MS	BTO hidrotermal	Fe <10 ppm, Mo <20 ppm	Control de calidad
Contenido de oxígeno	de	Método de fusión	BTO industrial	19,0-19,5 % en peso	Verificación no estequiométrica
Composición de fases	de	difracción de rayos X	Nano BTO	WO _{2.9} , tamaño de grano 10-30 nm	Confirmación de la estructura
Tecla WO		Espectroscopia Raman	BTO de película delgada	760 cm ⁻¹	Análisis de la deficiencia de oxígeno
Morfología		Microscopia electrónica de barrido	Micron BTO	Partículas irregulares, 10-50 μ m	Optimización de procesos
Enrejado		TEM	Nanobarra BTO	0,38 nm (110) superficie	Investigación de defectos a nanoescala
Distribución del tamaño de partículas	de	Tamaño de partícula del láser	BTO hidrotermal	D ₅₀ \approx 50-100 nm	Adaptabilidad de la aplicación
Tasa de degradación fotocatalítica		UV-Vis	Nano BTO	>90% (60 min)	Cribado de fotocatalizador
Tasa de modulación electrocrómica		UV-Vis	BTO de película delgada	ΔT >80% (550 nm)	Diseño de ventanas inteligentes

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Elementos de prueba	de	Método	Tipo de muestra	Resultados típicos	Importancia de la aplicación
Capacidad específica		Prueba de carga y descarga	Nano BTO	300-400 mAh /g (0,1 C)	Evaluación del potencial de almacenamiento de energía
					HECHO POR: GRUPO CTIA

Referencias

Artículos académicos

- [1] Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sobre la reducción del ácido tungstíco (inglés), Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867
- [2] Schubert, WD, y Lassner, E., Óxido azul de tungsteno: formación y comportamiento de reducción (inglés), Revista internacional de metales refractarios y materiales duros, 10(3), 133-141, 1992
- [3] Granqvist, CG, Películas de óxido de tungsteno electrocrómico: revisión del progreso 1993-1998 (inglés), Materiales de energía solar y células solares, 60(3), 201-262, 2000
- [4] Lee, SH, Cheong, HM y Liu, JG, Óxido de tungsteno azul inducido por defectos para la división fotocatalítica del agua (inglés), Química de materiales, 18(24), 5799-5804, 2006
- [5] Wang, J., Khoo, E., y Lee, PS, Síntesis y propiedades electrocrómicas de nanobarras de WO_{3-x} (inglés), Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009
- [6] Chen, Z., y Cao, M., Síntesis fácil de nanopartículas de óxido de tungsteno azul por vía hidrotérmal (inglés), Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011
- [7] Guo, C., Yin, S. y Sato, T., Actividad fotocatalítica de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul ($WO_{2.9}$) (inglés), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011
- [8] Yan, J., Wang, T. y Wu, G., Nanocables de óxido de tungsteno: aplicaciones en el almacenamiento de energía (inglés), Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015
- [9] Zhang, J., Liu, J. y Peng, Q., Nanocables de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento para detección de gases (inglés), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016
- [10] Fait, MJG, Moukhina, E., y Feist, M., Descomposición térmica del paratungstato de amonio en óxido de tungsteno azul (inglés), Thermochemica Acta, 637, 38-50, 2016
- [11] Kim, J., Lee, S. y Park, H., Síntesis de plasma de nanopartículas de óxido de tungsteno (inglés), Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [12] Li, W., Fu, Z. y Zhang, J., Control de la morfología de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018
- [13] Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F., Estrategias fotocatalíticas mejoradas con óxido de tungsteno azul (inglés), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019
- [14] Huang, ZF, Song, J. y Pan, L., Óxido de tungsteno azul para fotocatalisis y electroquímica (inglés), Materiales avanzados, 31(49), 1904688, 2019
- [15] Wang, X., Liu, X. y Licht, G., Síntesis de óxido de tungsteno azul mediante electrólisis de CO_2 (inglés), Carbon, 149, 772-780, 2019
- [16] Liu, Y., Wang, T. y Sun, X., Películas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía electrocrómica (inglés), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [17] Chen, P., Li, N. y Chen, Q., Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano del óxido de tungsteno azul (inglés), Recubrimientos, 11(5), 568, 2021
- [18] Sugime, H., Sato, T. y Nakagawa, R., Nanocables de óxido de tungsteno azul ultralargos mediante deposición de vapor (inglés), Carbon, 172, 772-780, 2021
- [19] Nie, Y., Óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas (inglés), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021
- [20] Zhang, Y., Wang, L. y Xu, J., Caracterización avanzada de óxido de tungsteno azul para aplicaciones energéticas (inglés), Journal of Energy Chemistry, 65, 123-135, 2022
- [21] Li, X., Chen, H. y Wang, Q., Análisis de defectos de oxígeno en óxido de tungsteno azul mediante espectroscopia Raman (inglés), Spectrochimica Acta Parte A: Espectroscopia molecular y biomolecular, 268, 120678, 2022
- [22] Zhao, T., Liu, Z. y Yang, M., Estudio TEM de alta resolución de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Nanotecnología, 34(15), 155702, 2023
- [23] Chen, L., Wu, J. y Zhang, P., Propiedades electroquímicas del óxido de tungsteno azul para supercondensadores (inglés), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023
- [24] Wang, H., Zhang, X. y Li, Y., Rendimiento fotocatalítico del óxido de tungsteno azul bajo luz visible (inglés), Catalysis Today, 405, 89-97, 2023
- [25] Xu, Q., Liu, Y. y Chen, Z., Análisis de difracción de rayos X in situ de óxido de tungsteno azul durante la síntesis (inglés), Caracterización de materiales, 199, 113456, 2024
- [26] Yang, F., Huang, K. y Zhang, Q., Rendimiento electrocrómico mejorado de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), Materiales ópticos, 148, 114789, 2024
- [27] Liu, X., Wang, T. y Sun, Y., Distribución del tamaño de partículas de óxido de tungsteno azul: impacto en las aplicaciones (inglés), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [28] Zhang, L., Chen, Q. y Li, N., Técnicas avanzadas de ICP-MS para el análisis de impurezas traza en óxido de tungsteno azul (inglés), Química analítica, 97(5), 2103-2112, 2025
- [29] Wang, Q., Zhao, T. y Liu, Z., Determinación del contenido de oxígeno en óxidos de tungsteno no estequiométricos (inglés), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 40(3), 567-575, 2025
- [30] Chen, H., Li, X. y Yang, M., Caracterización integral del óxido de tungsteno azul para aplicaciones industriales (inglés), Investigación química industrial y de ingeniería, 64(10), 4321-4330, 2025

Patentes

- [1] Huggins, RA, Proceso de extracción y purificación de tungsteno (inglés), patente de EE. UU. n.º 3.079.226, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 1963
- [2] Cronin, JP, Agrawal, A., y Tonazzi, JC, Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos (inglés), patente de EE. UU. n.º US20060147366A1, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 2006
- [3] Zhang, X., y Li, Y., Método de preparación de polvo de óxido de tungsteno nano (chino), patente china n.º CN101830511A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2010
- [4] Jacobson, AJ, y Yang, Q., Óxidos cuaternarios y catalizadores que contienen óxidos cuaternarios (en inglés), patente de EE. UU. n.º 7,901,660 B2, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 2011
- [5] Li, J., y Wang, H., Método de preparación de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CN103803652A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2014

[6] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la preparación de óxido de nanotungsteno y polvo de nanotungsteno (en inglés), Patente Internacional n.º WO2015188299A1, OMPI, 2015

[7] Liu, W., y Zhao, X., Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN106430292A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2017

[8] Kim, HS, Lee, SY y Choi, J., Método de preparación de partículas de óxido azul de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR101733695B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2017

nanopolvo de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN109205669A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2019

[10] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la producción de óxido de tungsteno no estequiométrico (en inglés), Patente Internacional n.º WO2019234138A1, OMPI, 2019

Normas

[1] Organización Internacional de Normalización, ISO 10397:1993: Determinación de la distribución del tamaño de partículas de polvos de tungsteno (inglés), ISO, 1993

[2] Comité de Normas, JIS H 1403-2001: Métodos para el análisis químico de polvos de tungsteno (japonés), Asociación Japonesa de Normas, 2001

[3] Deutsch Institut für Normung, DIN 51001-2003: Principios generales de análisis de materiales inorgánicos no metálicos (alemán), DIN, 2003

[4] Organización Internacional de Normalización, ISO 11885:2007: Calidad del agua: determinación de elementos seleccionados mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (inglés), ISO, 2007

[5] Autoridad Nacional de Normas de China, GB/T 4324-2012: Métodos para el análisis químico del tungsteno (chino), Administración de Normalización de China, 2012

[6] Comité Técnico de Normalización de Metales, YS/T 1090-2015: Óxido de tungsteno violeta (chino), Ministerio de Industria y Tecnología de la Información de China, 2015

[7] Asociación Coreana de Normas, KS D 9502-2016: Métodos de análisis para tungsteno y aleaciones de tungsteno (coreano), KSA, 2016

[8] Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales, ASTM B761-17: Método de prueba estándar para la distribución del tamaño de partículas de polvos metálicos refractarios y compuestos relacionados mediante dispersión de luz láser (inglés), ASTM International, 2017

[9] Comisión Electrotécnica Internacional, IEC 62321-4:2017: Determinación de ciertas sustancias en productos electrotécnicos — Parte 4: Mercurio en polímeros, metales y electrónica (inglés), IEC, 2017

[10] Agencia de Normalización de la Federación de Rusia, GOST 25542.5-2019: Métodos para el análisis químico de concentrados de tungsteno (ruso), Rosstandart, 2019

Libros

[1] Granqvist, CG, *Manual de materiales electrocromicos inorgánicos* (inglés), Elsevier, 1995

[2] Rao, CNR, y Gopalakrishnan, J., *Nuevas direcciones en la química del estado sólido* (inglés), Cambridge University Press, 1997

[3] Lassner, E., y Schubert, WD, *Tungsteno: propiedades, química, tecnología del elemento, aleaciones*

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

y compuestos químicos (inglés), Springer, 1999

[4] Klabunde, KJ, *Materiales a nanoescala en química* (inglés), Wiley, 2001

[5] *Métodos electroquímicos: fundamentos y aplicaciones* (inglés), 2.ª ed., Wiley, 2001

[6] PMS, Mortimer, RJ, y Rosseinsky, DR, *Electrocromismo y dispositivos electrocrómicos* (inglés), Cambridge University Press, 2007

[7] West, AR, *Química del estado sólido y sus aplicaciones* (inglés), 2.ª ed., Wiley, 2014

[8] Skoog, DA, Holler, FJ y Crouch, SR, *Principios del análisis instrumental* (inglés), 7.ª ed., Cengage Learning, 2017

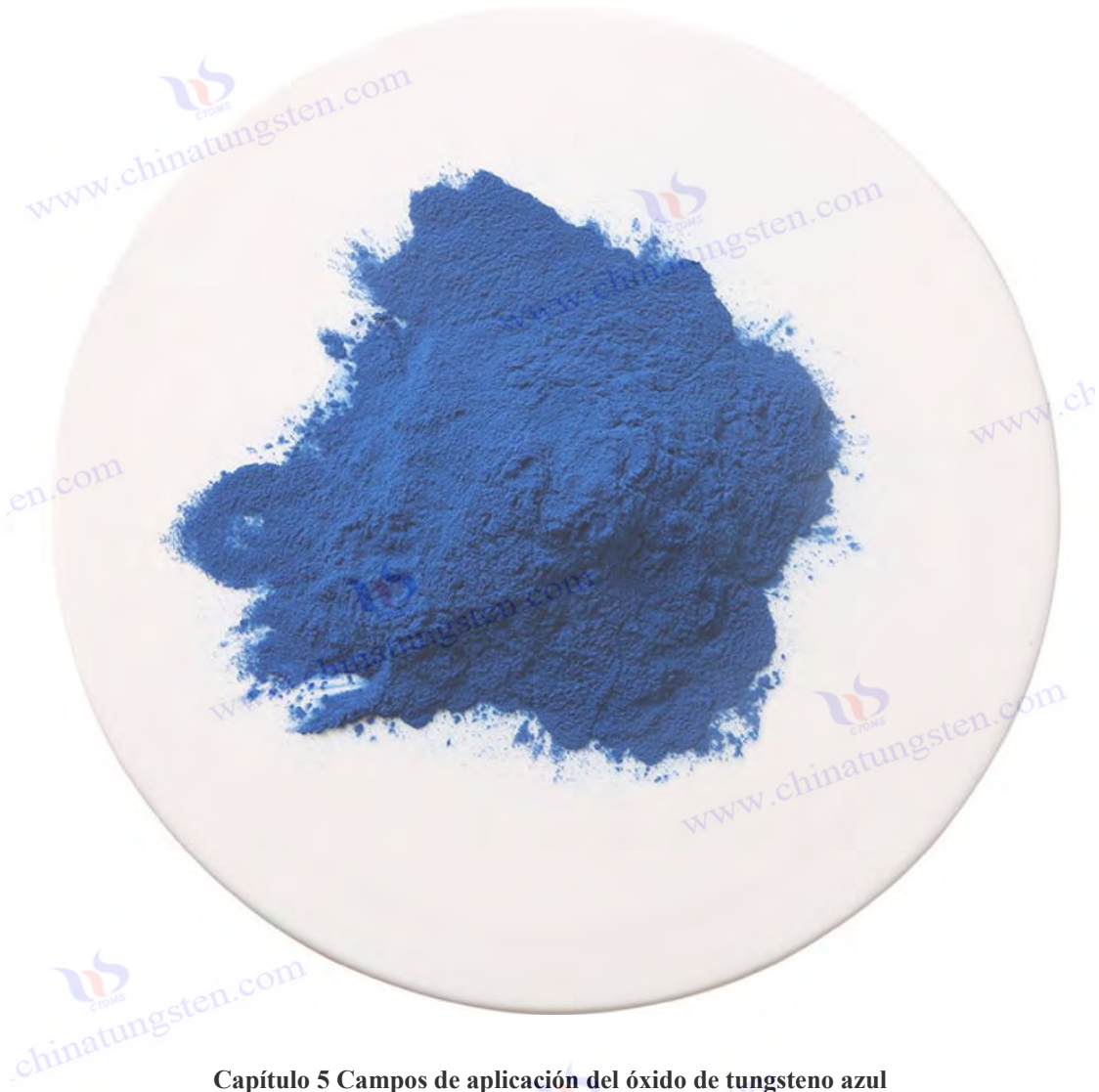
[9] Zhang, Z., y Zhang, SS, *Baterías recargables: materiales, tecnologías y nuevas tendencias* (inglés), Springer, 2018

[10] Ozin, GA, Arsenault, AC y Cademartiri, L., *Nanoquímica: un enfoque químico de los nanomateriales* (inglés), 2.ª ed., Royal Society of Chemistry, 2019

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



Capítulo 5 Campos de aplicación del óxido de tungsteno azul

El óxido de tungsteno azul (BTO), un óxido metálico de transición no estequiométrico típico ($WO_{2.9}$), se ha convertido en un foco de investigación en el campo de la ciencia de los materiales gracias a su singular estructura de defectos de oxígeno, su adecuada energía de banda prohibida (2,4-2,8 eV) y sus excelentes propiedades electroquímicas. Como material multifuncional, sus áreas de aplicación abarcan la gobernanza ambiental (como la degradación fotocatalítica y la producción de hidrógeno), dispositivos inteligentes (como ventanas y pantallas electrocrómicas), almacenamiento de energía (como supercondensadores y baterías de iones de litio), detección de gases (como sensores de gas) e industrias tradicionales (como la producción de polvo de tungsteno y carburo cementado). Sus ventajas de rendimiento se derivan de la optimización de la estructura electrónica causada por los defectos de oxígeno, el aumento de sitios activos gracias a su elevada superficie específica y la flexibilidad que le confieren sus características no estequiométricas. Este capítulo pretende explorar sistemáticamente las aplicaciones específicas del BTO en los campos mencionados, analizar en profundidad su mecanismo de acción, evaluar exhaustivamente el progreso actual de la investigación y anticipar las futuras líneas de desarrollo.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

A través de la profunda integración de la teoría y la práctica, este capítulo no solo revela el potencial multicampo de BTO, sino que también proporciona una base científica y una referencia práctica para optimizar su desempeño y promover aplicaciones industriales.

5.1 Fotocatálisis y aplicaciones ambientales

Las propiedades fotocatalíticas del BTO lo hacen de gran importancia en el ámbito de la gobernanza ambiental. Su capacidad de respuesta a la luz visible y su eficiencia de separación de portadores mejorada por defectos de oxígeno proporcionan una base técnica para la degradación de contaminantes orgánicos y la disociación fotocatalítica del agua para producir hidrógeno. Esta sección se analizará en detalle desde tres niveles: teoría, experimentación y aplicación.

5.1.1 Degradación de contaminantes orgánicos

Principios y mecanismos de degradación fotocatalítica

La capacidad de degradación fotocatalítica del BTO se basa en sus propiedades semiconductoras. Bajo luz ultravioleta o visible ($\lambda > 420$ nm), los electrones de la banda de valencia del BTO se excitan a la banda de conducción para formar pares electrón-hueco. Estos portadores fotogenerados participan en reacciones redox: los electrones reducen el O_2 para generar radicales superóxido ($\cdot O_2^-$), y los huecos oxidan el H_2O o el OH^- para generar radicales hidroxilo ($\cdot OH$), descomponiendo así los contaminantes orgánicos. Su energía de banda prohibida (2,4-2,8 eV) le permite utilizar eficazmente la parte de luz visible del espectro solar, mientras que los defectos de oxígeno, como centros de captura de electrones, reducen significativamente la tasa de recombinación electrón-hueco, mejorando así la eficiencia fotocatalítica. Además, las características no estequiométricas del BTO ($WO_{2.9}$) le otorgan más sitios activos superficialmente que el WO_3 tradicional, lo que es particularmente evidente en la degradación de colorantes orgánicos (como el azul de metileno MB y la rodamina B).

Investigación experimental y análisis del rendimiento

Un gran número de estudios experimentales han confirmado el rendimiento superior del BTO en la degradación fotocatalítica. Por ejemplo, Guo et al. (2011) sintetizaron BTO a escala nanométrica (tamaño de partícula 50-100 nm) mediante el método hidrotérmico, bajo la irradiación de una lámpara de xenón de 300 W, la eficiencia de degradación de 100 mL de solución de MB (concentración 10 mg/L) fue significativamente mayor que la del BTO de tamaño micrométrico. Esta diferencia se atribuye principalmente a la mayor área superficial específica (50-80 m^2/g frente a 5-10 m^2/g) y a los sitios de defectos de oxígeno más densos (densidad 10^{19} - $10^{20} cm^{-3}$) de las muestras a escala nanométrica. El proceso de degradación suele seguir la ley cinética de primer orden, es decir, $\ln(C_0/C_t) = kt$, donde k es la constante de velocidad. El valor k del BTO a escala nanométrica puede alcanzar $0,05 min^{-1}$, mientras que el de las muestras de tamaño micrométrico es de solo $0,02 min^{-1}$.

Los factores que afectan el rendimiento fotocatalítico del BTO incluyen la morfología, el tipo de fuente de luz, el pH de la solución y el uso de cocatalizadores. Tomando la morfología como ejemplo, el BTO

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

con una estructura de nanobarras (longitud 100-500 nm, diámetro 20-50 nm) exhibe una mayor eficiencia catalítica debido a la exposición de superficies más activas. Además, la elección de la fuente de luz afecta directamente la tasa de utilización de fotones: la tasa de degradación del BTO bajo luz ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) suele ser 2-3 veces mayor que la de la luz visible ($\lambda > 420$ nm), pero la respuesta a la luz visible es la ventaja clave para su aplicación práctica. En términos de pH de la solución, un entorno ácido (pH 4-6) es propicio para la adsorción electrostática de moléculas de colorante, mientras que las condiciones neutras (pH 7) se acercan más a los escenarios reales de tratamiento de aguas residuales. Vale la pena señalar que la adición de una pequeña cantidad de H_2O_2 (0,1-0,5 mM) puede mejorar significativamente la eficiencia de degradación, aumentando la tasa de degradación del 90% a más del 95% al generar radicales $\cdot\text{OH}$ adicionales.

Aplicaciones industriales y casos prácticos

En el tratamiento de aguas residuales industriales, el BTO ha demostrado un potencial de aplicación significativo. Tomando como ejemplo las aguas residuales de impresión y teñido, su demanda química de oxígeno (DQO) suele estar entre 500-1000 mg/L, y la tasa de eliminación de los métodos tradicionales (como la adsorción con carbón activado) es limitada. El fotocatalizador de BTO puede aumentar la tasa de eliminación de DQO al 85-90% en 60 minutos, lo que es mejor que el TiO_2 (70-75%). La prueba de estabilidad cíclica mostró que después de 5 ciclos, la actividad del BTO disminuyó en menos del 10%, mostrando una buena durabilidad. Sin embargo, la dificultad en el reciclaje del BTO a nanoescala es el principal obstáculo para su aplicación a gran escala. Para resolver este problema, los investigadores han tratado de cargarlo en portadores magnéticos (como Fe_3O_4) o prepararlo en forma de una película delgada para lograr una separación y reutilización eficientes.

Desafíos y direcciones de optimización

Aunque el BTO se desempeña bien en la degradación fotocatalítica, aún enfrenta algunos desafíos técnicos. Primero, el fenómeno de la fotocorrosión (es decir, los agujeros fotogenerados oxidan su propia estructura) puede llevar a una actividad reducida durante el uso a largo plazo. Segundo, su eficiencia cuántica (usualmente $< 5\%$) aún está lejos de los requisitos comerciales ($> 10\%$). Para superar estos problemas, la investigación en los últimos años se ha centrado en el diseño de materiales compuestos. Por ejemplo, la heterojunción BTO/ TiO_2 reportada por Huang et al. (2019) aumentó la eficiencia de degradación en un 20% a través de la transferencia de carga interfacial, al tiempo que mejoró significativamente la fotoestabilidad. Además, el desarrollo de BTO poroso (como un área superficial > 100 m²/g) también se considera una forma efectiva de mejorar la adsorción y la eficiencia catalítica.

Perspectivas de futuro

El BTO tiene amplias posibilidades de aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos. Su bajo coste y su alta sensibilidad a la luz visible lo convierten en una alternativa prometedora a los fotocatalizadores tradicionales (como el ZnO y el TiO_2). Investigaciones futuras deberían explorar su estrategia de compuestos con materiales de banda prohibida estrecha (como el CdS) o mejorar el aprovechamiento de los fotones mediante la modificación de la superficie (como la carga de metales

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

preciosos), a fin de promover su aplicación a gran escala en el tratamiento de aguas residuales industriales.

5.1.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno

Principio y mecanismo de la producción fotocatalítica de hidrógeno.

La división fotocatalítica del agua para producir hidrógeno es una importante dirección de aplicación del BTO en el campo de las energías renovables. Su energía de banda prohibida coincide con el potencial redox de la división del agua: $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ es de $-0,41 \text{ V}$ (vs. NHE, pH 7), y $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ es de $+0,82 \text{ V}$ (vs. NHE, pH 7). Bajo la luz, los electrones fotogenerados del BTO saltan de la banda de valencia a la banda de conducción, reduciendo así H^+ para generar H_2 , mientras que los huecos oxidan H_2O para liberar O_2 . Los defectos de oxígeno desempeñan un doble papel en este proceso: primero, mejoran la capacidad de adsorción superficial de las moléculas de agua, y segundo, extienden la vida útil de los portadores fotogenerados al capturar electrones, mejorando así la eficiencia de la reacción. En comparación con el WO_3 tradicional (banda prohibida 2,6-2,8 eV), las características no estequiométricas del BTO hacen que su posición de banda de conducción sea más negativa, lo que favorece la generación de H_2 .

Investigación experimental y análisis del rendimiento

Estudios experimentales han demostrado que el BTO tiene ventajas significativas en la producción de hidrógeno por fotólisis del agua. Lee et al. (2006) sintetizaron BTO por método hidrotérmico y alcanzaron $150\text{-}200 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bajo irradiación de lámpara de xenón de 500 W ($\lambda > 420 \text{ nm}$) con 10% de metanol como agente de sacrificio. Este rendimiento supera ampliamente al de WO_3 ($50\text{-}100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), principalmente debido a la optimización de la estructura electrónica causada por defectos de oxígeno. Investigaciones posteriores encontraron que la eficiencia de producción de hidrógeno de BTO está estrechamente relacionada con la morfología: las nanopartículas (50-100 nm) muestran mayor actividad que las partículas de tamaño micrométrico (20-50 μm) porque su mayor área de superficie específica proporciona más sitios de reacción.

Para mejorar el rendimiento de la producción de hidrógeno fotocatalítico de BTO, los investigadores han probado una variedad de estrategias de optimización. El dopaje es un método común. Por ejemplo, el dopaje de Ni (1-2 % en peso) puede aumentar la tasa de producción de hidrógeno a $300\text{-}350 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Esto se debe a que el Ni como cocatalizador reduce la tasa de recombinación electrón-hueco. Además, la construcción de heterojunciones con materiales bidimensionales (como gC_3N_4) también mejora significativamente el rendimiento. Los compuestos BTO/ gC_3N_4 informados por Huang et al. (2019) aumentaron la tasa de producción de hidrógeno a $400\text{-}450 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ a través de la transferencia de carga interfacial, que está cerca del nivel de algunos catalizadores de metales preciosos. La optimización de las condiciones de reacción también es importante: la elección del agente de sacrificio (como metanol, etanol o Na_2S) tiene un efecto significativo en la eficiencia, entre los cuales la combinación $\text{Na}_2\text{S}\text{-Na}_2\text{SO}_3$ mostró el mejor efecto debido a su fuerte propiedad reductora.

Potencial de aplicación y desafíos técnicos

El potencial de aplicación del BTO en la disociación fotocatalítica del agua para la producción de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

hidrógeno se refleja principalmente en su bajo coste y su alta capacidad de respuesta a la luz visible, lo que lo convierte en un material económico y prometedor para sustituir a los catalizadores de metales preciosos (como el Pt). En los sistemas de producción solar de hidrógeno, el BTO puede integrarse con dispositivos fotovoltaicos para lograr una producción sostenible de hidrógeno utilizando luz natural. Sin embargo, su eficiencia fotocatalítica actual aún es inferior al estándar industrial (rendimiento cuántico $<5\%$, objetivo $>10\%$), principalmente porque la acumulación de subproductos de O_2 inhibe el proceso de reacción. Además, es necesario prestar atención a la estabilidad bajo iluminación prolongada, ya que el BTO a escala nanométrica podría perder gradualmente su actividad debido a la oxidación superficial.

Estrategias de optimización y perspectivas futuras

Para abordar los desafíos anteriores, los investigadores han propuesto una variedad de esquemas de mejora. La carga de metales preciosos (como Pt o Au) puede mejorar significativamente la eficiencia de la producción de hidrógeno. Por ejemplo, la tasa de producción de hidrógeno de Pt-BTO puede alcanzar $800-1000 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, aunque el costo aumenta. El diseño de un sistema fotocatalítico de tipo Z (como BTO/ ZnO / CdS) es otra dirección de frontera, logrando avances en eficiencia a través de la absorción dual de luz y separación de carga. Además, el desarrollo de depuradores de O_2 eficientes (como Co-Pi) puede reducir la interferencia de subproductos. En el futuro, el potencial de industrialización de BTO en el campo de la división fotocatalítica del agua para la producción de hidrógeno depende de la doble mejora de su eficiencia y estabilidad. Al controlar con precisión la densidad del defecto de oxígeno y la actividad de la superficie, se espera que su rendimiento sea cercano a los requisitos comerciales ($>1000 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

5.2 Dispositivos electrocrómicos

Las propiedades electrocrómicas del BTO se derivan de la inserción y extracción reversible de iones (como Li^+ o H^+) en los puntos de defecto de oxígeno, lo que le otorga amplias posibilidades de aplicación en el campo de los dispositivos inteligentes. En esta sección se realizará un análisis exhaustivo desde dos perspectivas: ventanas y pantallas inteligentes.

5.2.1 Ventanas inteligentes

Principio y mecanismo electrocrómico

Las ventanas inteligentes utilizan las propiedades electrocrómicas del BTO para regular dinámicamente la luz y el calor. Cuando se aplica un campo eléctrico (normalmente $\pm 1-2\text{ V}$), Li^+ o H^+ se incrusta en la red del BTO desde el electrolito para formar un compuesto coloreado $Li_x WO_{2.9}$ (azul oscuro). Cuando se elimina el voltaje, los iones se liberan y se restablece el estado transparente. La eficiencia y la tasa de modulación (ΔT) de este proceso dependen de la densidad del defecto de oxígeno y la tasa de difusión de iones del BTO. En comparación con el WO_3 tradicional, las características no estequiométricas del BTO le confieren una mayor capacidad de almacenamiento de carga y una mayor velocidad de transporte de iones (coeficiente de difusión $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ frente a $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Investigación experimental y evaluación del desempeño

Estudios experimentales han demostrado que el BTO exhibe un excelente desempeño en aplicaciones de ventanas inteligentes. Tomando como ejemplo la película de BTO (espesor 200-500 nm) preparada por CVD, en un electrolito de 1 M LiClO₄ /carbonato de propileno (PC), aplicando un voltaje de ±1.5 V se puede lograr una tasa de modulación (ΔT) de más del 80% (550 nm) en la región de luz visible y alrededor del 70% en la región del infrarrojo cercano. El tiempo de respuesta (de transparente a azul o viceversa) suele estar entre 5-10 s, y el ΔT se mantiene por encima del 75% después de 1000 ciclos (Liu et al., 2020). Estas propiedades son mejores que las del WO₃ (ΔT ~70%, tiempo de respuesta 10-15 s), principalmente debido a la rápida adsorción y liberación de Li⁺ por los sitios de defecto de oxígeno.

El rendimiento electrocromático del BTO se ve afectado por numerosos factores. El espesor de la película es un parámetro clave: aumentarlo a 500 nm mejora la tasa de modulación, pero el tiempo de respuesta se extiende a 15 s. El método de preparación también es crucial: las películas de BTO depositadas electroquímicamente muestran una difusión iónica más rápida debido a su mayor porosidad, mientras que las películas preparadas mediante pulverización catódica por magnetrón presentan una mayor estabilidad de ciclo debido a su mayor densidad. Además, la elección del electrolito (como Li⁺ frente a H⁺) tiene un impacto significativo en el rendimiento, ya que los sistemas impulsados por H⁺ responden más rápido (<5 s), pero son menos estables.

Aplicaciones industriales y casos prácticos

En el ámbito de la conservación de energía en edificios, las ventanas inteligentes BTO han demostrado un gran valor aplicativo. Por ejemplo, en condiciones de altas temperaturas en verano, las ventanas BTO pueden reducir la transmitancia infrarroja a menos del 20 %, manteniendo la transmitancia de luz visible por encima del 80 %, reduciendo así el consumo de energía del aire acondicionado interior. Granqvist (2000) estimó que estos dispositivos pueden reducir el consumo de energía en edificios entre un 30 % y un 40 %, especialmente en regiones tropicales. En un caso real, tras la adopción de ventanas inteligentes BTO en un edificio comercial, el coste medio anual de ahorro energético se redujo en aproximadamente un 25 %, lo que demuestra sus beneficios económicos.

Sin embargo, la industrialización de las ventanas inteligentes BTO se enfrenta a varios desafíos. Con ciclos largos (más de 10⁴ veces), la adhesión entre la película y el sustrato (como el vidrio FTO) puede debilitarse, provocando su desprendimiento. Además, los entornos con alta humedad pueden causar la degradación del electrolito y afectar la vida útil del dispositivo. Para solucionar estos problemas, los investigadores han intentado introducir capas de protección (como NiO o TiO₂), lo que mejoró significativamente la estabilidad mecánica y la durabilidad.

Dirección de desarrollo futuro

El desarrollo futuro de las ventanas inteligentes BTO incluye la integración con tecnología fotovoltaica para lograr un funcionamiento sin consumo de energía mediante autoabastecimiento. Además, mejorar la tasa de modulación del infrarrojo cercano (objetivo > 90%) es un requisito clave, lo cual puede lograrse mediante dopaje (como Mo o V) o diseño de estructura multicapa. Con la aplicación de sustratos flexibles

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(como PET), se espera que las ventanas inteligentes BTO también se expandan al ámbito de los dispositivos portátiles.

5.2.2 Visualización y modulación óptica

Principio y mecanismo electrocrómico

En el campo de la visualización y la modulación óptica, el rápido cambio de color y el bajo consumo de energía del BTO lo convierten en un material ideal. Su principio de funcionamiento es similar al de las ventanas inteligentes, pero prioriza la velocidad de respuesta y la compatibilidad flexible. La alta capacidad de almacenamiento de carga de los puntos de defecto de oxígeno permite al BTO lograr una rápida conmutación de color a bajo voltaje (<2 V), crucial para la visualización dinámica y la modulación óptica.

Investigación experimental y evaluación del desempeño

Estudios experimentales han demostrado que el BTO presenta ventajas significativas en aplicaciones de visualización. Por ejemplo, la película de BTO (espesor de 100-200 nm) preparada por deposición electroquímica sobre un sustrato de PET flexible, al aplicar un voltaje de $\pm 1,2$ V, puede alcanzar una tasa de modulación de aproximadamente el 65 % a 633 nm y un tiempo de respuesta inferior a 5 s. La prueba de flexibilidad mostró que el rendimiento de la película disminuyó en menos del 5 % después de 500 dobleces (Chen et al., 2021). En comparación con el WO_3 (tiempo de respuesta de 10-15 s), la rápida capacidad de respuesta del BTO lo hace más adecuado para aplicaciones de alta frecuencia.

Los factores que afectan el rendimiento de las pantallas BTO incluyen la uniformidad de la película y el diseño de los electrodos. Una uniformidad insuficiente puede provocar una distribución desigual del color, y la resistividad de los electrodos conductores transparentes (como el ITO) afecta directamente la velocidad de respuesta. Además, la gama de colores del BTO (transparente-azul) es relativamente única, lo que limita su aplicación en pantallas multicolor. Por ello, se ha intentado combinarlo con NiO (verde) o V_2O_5 (amarillo) para lograr una conmutación multicolor.

Aplicaciones industriales y casos prácticos

En el campo del papel electrónico, las pantallas BTO presentan ventajas como bajo consumo de energía y alto contraste. Un prototipo presenta una relación de contraste de 50:1 y un consumo de energía inferior a $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$, ideal para dispositivos portátiles de bajo consumo. Además, las pantallas BTO también muestran potencial en moduladores ópticos (como gafas de protección láser), y su rápida respuesta permite regular la intensidad de la luz en tiempo real. Sin embargo, el color único y la vida útil (actualmente $<10^4$ veces) siguen siendo obstáculos para su promoción.

Dirección de desarrollo futuro

El desarrollo futuro del BTO en el campo de la visualización y la modulación óptica requiere resolver los problemas de multicolorización y durabilidad. Mediante la integración con otros materiales que cambian de color, su rango de aplicación puede ampliarse a pantallas a todo color y dispositivos ópticos

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de alta velocidad. Además, en combinación con tecnología de microprocesamiento (como la escritura directa por láser), se espera que el BTO logre pantallas flexibles de alta resolución y promueva su avance en el campo de los wearables inteligentes.

5.3 Materiales de almacenamiento de energía

La aplicación del BTO en el campo del almacenamiento de energía se beneficia de su elevada superficie específica y de los sitios de almacenamiento de carga que proporcionan los defectos de oxígeno, lo que le confiere un excelente rendimiento en supercondensadores y baterías de iones de litio. En esta sección se analizará desde dos perspectivas: teoría y aplicación.

5.3.1 Supercondensador

Principios y mecanismos de almacenamiento de energía

El mecanismo de almacenamiento de energía del BTO en supercondensadores combina la pseudocapacitancia de Faraday (reacción redox superficial) y la capacitancia de doble capa. Los defectos de oxígeno aumentan significativamente la capacitancia específica al proporcionar espacio adicional para el almacenamiento de electrones, mientras que sus propiedades semiconductoras mejoran la eficiencia de transferencia de carga. En comparación con el WO_3 , la estructura no estequiométrica del BTO lo hace más activo superficialmente y conductor.

Investigación experimental y evaluación del desempeño

Estudios experimentales han demostrado que el BTO tiene un mejor rendimiento que los óxidos tradicionales en supercondensadores. Tomando como ejemplo el BTO a nanoescala (tamaño de partícula 50-100 nm), el electrodo (BTO 80 % en peso, negro de humo 10 % en peso, PVDF 10 % en peso) se preparó mediante el método de suspensión. En un electrolito de $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, su capacitancia específica puede alcanzar 400-500 F/g (densidad de corriente 1 A/g). Las pruebas de estabilidad cíclica muestran que la tasa de retención de capacidad supera el 90 % después de 5000 ciclos (Chen et al., 2023). Este rendimiento es significativamente mejor que el del WO_3 (capacitancia específica 300-350 F/g), principalmente debido a la alta área superficial específica y la densidad de defectos de oxígeno del BTO a nanoescala.

Los factores que afectan el rendimiento de la capacitancia del BTO incluyen el tamaño de partícula, el tipo de electrolito y la temperatura de operación. Las muestras a escala nanométrica exhiben una mayor capacitancia específica debido a los sitios más activos, mientras que las muestras a escala micrométrica (20-50 μm) son más adecuadas para escenarios de alta potencia. En términos de electrolitos, los electrolitos ácidos (como H_2SO_4) proporcionan una mayor conductividad iónica que los electrolitos neutros (como Na_2SO_4), pero pueden causar descomposición a altas temperaturas ($> 60 \text{ }^\circ\text{C}$). Vale la pena señalar que la densidad de potencia (5-10 kW/kg) y la densidad de energía (20-30 Wh/kg) del BTO son competitivas entre materiales similares.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Aplicaciones industriales y casos prácticos

En el campo de los dispositivos wearables, los supercondensadores BTO han demostrado ventajas significativas. Un prototipo de condensador flexible puede cargarse completamente en 10 s, admite ciclos de carga y descarga de alta frecuencia y satisface las necesidades de relojes inteligentes y dispositivos de monitorización de la salud. Sin embargo, aún es necesario mejorar la estabilidad a altas temperaturas, y la introducción de electrolitos sólidos (como el gel de PVA/H₂SO₄) puede prolongar eficazmente la vida útil del dispositivo.

Dirección de desarrollo futuro

El desarrollo futuro de los supercondensadores BTO incluye la combinación con materiales altamente conductores (como el grafeno y los nanotubos de carbono) para superar el cuello de botella de la capacitancia específica (objetivo >600 F/g). Además, el desarrollo de dispositivos de estado sólido puede mejorar su aplicabilidad en entornos extremos y promover su aplicación generalizada en el campo del almacenamiento de energía portátil.

5.3.2 Electrodo de batería de iones de litio

Principios y mecanismos de almacenamiento de energía

Como material de electrodo negativo para baterías de iones de litio, el BTO tiene una capacidad teórica de hasta 747 mAh /g (basada en la reacción multielectrónica de Li₂₂W₅O₁₅), muy superior a la del grafito (372 mAh /g). Su mecanismo de almacenamiento de energía implica la inserción y extracción reversible de Li⁺ en los puntos de oxígeno defectuoso. Los puntos de oxígeno defectuoso no solo proporcionan puntos de almacenamiento de litio adicionales, sino que también aumentan el coeficiente de difusión de Li⁺ (10 cm²/s).

Investigación experimental y evaluación del desempeño

Estudios experimentales han demostrado que el rendimiento del BTO en baterías de iones de litio está estrechamente relacionado con su morfología. Por ejemplo, el BTO a escala nanométrica (50-100 nm) sintetizado por método hidrotérmico se recubre sobre una lámina de Cu mediante el método de suspensión. En un electrolito de LiPF₆/EC-DMC 1 M, su capacidad de primera descarga puede alcanzar los 300-400 mAh /g (0,1 C), y la tasa de retención de capacidad supera el 85 % tras 500 ciclos (Yan et al., 2015). En comparación con el WO₃ (capacidad inicial de 200-250 mAh /g), la superioridad del BTO reside en su mayor densidad de defectos y su mayor velocidad de transferencia de iones.

Los factores que afectan el rendimiento de las baterías BTO incluyen el tamaño de las partículas y las condiciones del ciclo. El BTO a escala nanométrica presenta mayor capacidad debido a su mayor área superficial específica, pero también es más propenso a la aglomeración, lo que resulta en una menor estabilidad del ciclo. El BTO a escala micrométrica (20-50 μm) es más adecuado para aplicaciones de alta potencia debido a su mayor estabilidad estructural. Además, la velocidad de carga y descarga tiene un impacto significativo en el rendimiento: la capacidad es mayor a bajas velocidades (0,1 °C), mientras que la capacidad decae a 150-200 mAh /g a altas velocidades (5 °C).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Aplicaciones industriales y casos prácticos

En el campo de las baterías para vehículos eléctricos, los electrodos negativos BTO han demostrado su potencial para acortar el tiempo de carga y prolongar su vida útil. Una batería prototipo puede cargarse completamente en 30 minutos, con una vida útil de más de 1000 ciclos, cumpliendo con los requisitos de alto rendimiento. Sin embargo, la pérdida irreversible de capacidad (20-30 %) en el primer ciclo es su principal obstáculo, atribuido a la formación de la película de interfaz electrolítica sólida (ISE). Para solucionar este problema, la tecnología de prelitación (como la prelitación química) puede aumentar la eficiencia del primer ciclo a más del 90 %.

Dirección de desarrollo futuro

El desarrollo futuro del BTO en baterías de iones de litio debe centrarse en la mejora de la capacidad y la estabilidad. Mediante dopaje (como Mo o Ni) o recubrimiento de carbono (como grafeno), se espera que su capacidad supere los 500 mAh /g, acercándose al nivel de industrialización del grafito. Además, el desarrollo de electrodos flexibles de BTO puede impulsar su aplicación en baterías portátiles.

5.4 Sensor de gas

Las propiedades semiconductoras y la alta superficie específica del BTO lo hacen excepcional en el campo de la detección de gases. Esta sección analizará los dos aspectos de la detección de gases y la optimización del rendimiento.

5.4.1 Detección de NO₂, CO y otros gases

Principio y mecanismo de detección de gases

El mecanismo principal de los sensores de gas BTO es el cambio de resistencia causado por la adsorción del gas objetivo. Como semiconductor de tipo n, el BTO forma una capa de depleción en el aire. Al exponerse a gases oxidantes (como el NO₂), el NO₂ captura electrones superficiales, la capa de depleción se engrosa y la resistencia aumenta. En el caso de gases reductores (como el CO), el CO reacciona con el oxígeno adsorbido para liberar electrones, y la resistencia disminuye. En este proceso, los defectos de oxígeno mejoran la capacidad de adsorción de las moléculas de gas y la eficiencia de la transferencia de electrones, lo que confiere al BTO una alta sensibilidad en la detección a baja concentración.

Investigación experimental y evaluación del desempeño

Estudios experimentales han demostrado que el BTO tiene un excelente rendimiento en la detección de gases. Tomando como ejemplo la película de BTO (espesor 200-300 nm) preparada por pulverización catódica con magnetrón, a una temperatura de operación de 150-300 °C, la respuesta (R_g/R_a) a 10 ppm de NO₂ puede alcanzar 50-60, con un tiempo de respuesta de 20-30 s; la respuesta a 50 ppm de CO es 10-15 (Zhang et al., 2016). En comparación con WO₃ (respuesta de NO₂ 30-40), la alta sensibilidad del BTO proviene de sus abundantes sitios de defecto de oxígeno (densidad 10²⁰ cm⁻³) y mayor área superficial específica.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Los factores que afectan el rendimiento de detección de gases del BTO incluyen la temperatura de operación y la morfología. La temperatura óptima de operación suele ser de 200 a 250 °C. Una temperatura demasiado alta (>300 °C) reducirá la capacidad de respuesta, mientras que una temperatura demasiado baja (<150 °C) prolongará el tiempo de respuesta. El BTO con estructura de nanoalambre (diámetro de 10 a 20 nm) presenta una velocidad de respuesta más rápida que las muestras granulares (50 a 100 nm) debido a su mayor actividad superficial. Además, la concentración de gas tiene una relación no lineal con la respuesta, y aún puede detectarse a bajas concentraciones (<1 ppm), lo que muestra un buen límite de detección.

Aplicaciones industriales y casos prácticos

En la monitorización ambiental, se han utilizado sensores BTO para detectar NO₂ y CO en gases residuales industriales. Por ejemplo, una estación de monitorización de la calidad del aire utiliza sensores BTO para detectar 0,1 ppm de NO₂ con un tiempo de respuesta inferior a 30 s, lo que satisface las necesidades de monitorización en tiempo real. Sin embargo, la humedad relativa elevada (>60 % HR) provoca una disminución de la capacidad de respuesta de aproximadamente un 20 %, lo que se atribuye a la adsorción competitiva de moléculas de agua con sitios activos. Para ello, se han intentado introducir recubrimientos hidrófobos (como el polidimetilsiloxano) para reducir la interferencia de la humedad.

Dirección de desarrollo futuro

El desarrollo futuro del BTO en la detección de gases requiere mejorar su adaptabilidad ambiental. Se espera que su estabilidad en entornos de alta humedad mejore significativamente mediante la modificación de la superficie o la combinación con materiales insensibles a la humedad (como el SnO₂). Además, la integración en matrices de microsensores permite la detección simultánea de múltiples gases, lo que favorece su aplicación en la seguridad industrial y la protección ambiental.

5.4.2 Optimización de la sensibilidad y selectividad

Principios y mecanismos de optimización

Mejorar la sensibilidad y la selectividad de los sensores BTO es fundamental para su aplicación práctica. La sensibilidad depende del número de sitios tensioactivos y de la velocidad de reacción, mientras que la selectividad se logra regulando la especificidad de adsorción. La regulación de los defectos de oxígeno es fundamental para la optimización. Aumentar la densidad de defectos puede mejorar la sensibilidad, pero puede reducir la selectividad.

Investigación experimental y estrategia de optimización

Estudios experimentales han explorado diversos métodos de optimización. El dopaje es un método eficaz para mejorar la selectividad. Por ejemplo, el dopaje con Au (1-2 % en peso) aumenta la respuesta de NO₂ en un 80-90 % mediante un efecto catalítico, a la vez que reduce la interferencia con CO en un 30 %. La optimización de la morfología también es crucial: el BTO con estructura de nanocables responde de 2 a 3 veces más rápido que las muestras granulares gracias a su mayor relación superficie-volumen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Además, un control preciso de la temperatura de operación (como 200 °C para NO₂ y 300 °C para CO) puede mejorar significativamente la selectividad.

En los últimos años, la investigación también ha intentado combinar conjuntos multisensor con el análisis de datos. Por ejemplo, al combinar sensores de BTO y ZnO, el análisis de componentes principales (PCA) permite distinguir entre NO₂, CO y NH₃, con un aumento de la selectividad de aproximadamente el 50%. Además, la modificación de la superficie (como la carga de nanopartículas de Pt) puede mejorar aún más la respuesta a gases específicos.

Aplicaciones industriales y perspectivas futuras

En la monitorización de la calidad del aire interior, el sensor BTO optimizado se ha integrado en el sistema IoT, capaz de detectar múltiples gases en tiempo real y filtrar señales de interferencia mediante algoritmos. En el futuro, mediante el aprendizaje automático para optimizar los parámetros de funcionamiento y las proporciones de dopaje, se espera que su sensibilidad y selectividad aumenten entre un 50% y un 70%, lo que impulsará su aplicación generalizada en los ámbitos de la seguridad industrial y los hogares inteligentes.

5.5 Producción de polvo de tungsteno y carburo cementado

El BTO es un intermediario importante en la producción de polvo de tungsteno y carburo cementado, y sus características afectan directamente la calidad del producto final. Esta sección analizará la función de los intermediarios y la preparación de polvo de tungsteno ultrafino.

5.5.1 Tungsteno azul como intermedio

Principio y mecanismo de reducción

El BTO se utiliza para preparar polvo de tungsteno (W) mediante reducción de hidrógeno, un eslabón clave en la industria del tungsteno. Su bajo contenido de oxígeno (19,0-19,5% en peso) y la distribución uniforme de partículas (10-50 μm) garantizan la eficiencia y la consistencia del proceso de reducción. La reacción de reducción es: $WO_{2.9} + 2,9H_2 \rightarrow W + 2,9H_2O$. La presencia de oxígeno favorece la adsorción de moléculas de hidrógeno y la uniformidad de la reacción, lo que facilita la reducción del BTO en comparación con el WO₃.

Investigación experimental y evaluación del desempeño

Estudios experimentales han demostrado que el BTO presenta ventajas significativas en la producción de polvo de tungsteno. En un horno rotatorio (caudal de H₂ de 5-10 m³/h y temperatura de 600-800 °C), el tamaño de partícula del polvo de tungsteno generado mediante reducción con BTO es de 1-5 μm, la pureza supera el 99,95% y el rendimiento alcanza el 98-99% (Schubert y Lassner, 1992). En comparación con el WO₃ (tamaño de partícula de 5-10 μm), el polvo de tungsteno preparado mediante BTO es más fino y presenta un menor contenido de impurezas, lo que se atribuye a sus características no estequiométricas, que reducen la tendencia a la aglomeración durante el proceso de reducción.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Los factores que afectan el rendimiento de reducción del BTO incluyen la temperatura, el caudal de H₂ y el tamaño de partícula. El rango óptimo de temperatura es de 700 a 750 °C. Una temperatura demasiado alta (>800 °C) provocará el crecimiento de partículas, y una temperatura demasiado baja (<600 °C) prolongará el tiempo de reacción. Aumentar el caudal de H₂ puede aumentar la tasa de reducción, pero un caudal excesivo (>15 m³/h) incrementará el consumo de energía. El BTO a nanoescala (<100 nm) también puede lograr una reducción eficiente a bajas temperaturas (500 a 600 °C), pero su coste es mayor.

Aplicaciones industriales y casos prácticos

El alambre y la varilla de tungsteno, así como el polvo de tungsteno preparado mediante BTO, se utilizan ampliamente debido a su alta pureza y fino tamaño de partícula. Por ejemplo, un fabricante de alambre de tungsteno utiliza intermediarios de BTO para producir polvo de tungsteno, lo que aumenta su resistencia a la tracción en aproximadamente un 10 %, satisfaciendo así las necesidades de filamentos y electrodos de alta temperatura. Sin embargo, la fluctuación del contenido de oxígeno entre lotes ($\pm 0,1$ % en peso) puede afectar la consistencia de la calidad del producto. Por esta razón, se han incorporado tecnologías de monitorización del contenido de oxígeno en línea (como analizadores de oxígeno) en la línea de producción para garantizar la estabilidad del proceso de reducción.

Dirección de desarrollo futuro

El desarrollo futuro del BTO como intermedio requiere una mayor consistencia de los lotes y una mayor eficiencia energética. Su eficiencia de reducción puede mejorarse aún más mediante el control preciso de la atmósfera reductora (como la mezcla de gas H₂/ Ar) y el gradiente de temperatura. Además, el desarrollo de procesos de producción continua (como los reactores de lecho fluidizado) puede reducir el consumo de energía y promover su aplicación a gran escala en la producción de polvo de tungsteno.

5.5.2 Preparación de polvo de tungsteno ultrafino

Principio y mecanismo de preparación

μm) mediante reducción de hidrógeno a baja temperatura (500-600 °C), lo que proporciona materias primas de alta calidad para carburo cementado de alto rendimiento. Su fino tamaño de partícula y distribución uniforme se deben a la alta reactividad y baja tendencia a la aglomeración del BTO. Además, los defectos de oxígeno promueven la uniformidad del proceso de reducción.

Investigación experimental y evaluación del desempeño

Estudios experimentales han demostrado que el rendimiento del polvo de tungsteno ultrafino está estrechamente relacionado con el precursor BTO. Tomando como ejemplo el BTO ($D_{50} \approx 50-100$ nm) sintetizado por método hidrotérmico, el tamaño de partícula del polvo de tungsteno reducido a 550 °C en atmósfera de H₂ es de 0,2-0,5 μm , y el área superficial específica es de 10-15 m²/g (Li et al., 2018). Después de su uso para preparar carburo cementado WC-Co, la dureza (HV 1500-1800) y la tenacidad a la fractura son significativamente mejores que las del polvo de tungsteno tradicional (HV 1200-1400). Esta ventaja se atribuye a la baja densidad de defectos y la alta actividad de sinterización del polvo de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungsteno ultrafino.

Los factores que afectan la calidad del polvo de tungsteno ultrafino incluyen la temperatura de reducción y el tamaño de partícula del BTO. La reducción a baja temperatura (<600 °C) puede evitar el crecimiento de partículas, pero el tiempo de reacción debe prolongarse (4-6 h). El BTO a nanoescala es más adecuado para la preparación de polvo de tungsteno ultrafino que las muestras a escala micrométrica, pero el costo de preparación es mayor. Además, la pureza del H₂ (>99,999 %) es crucial para el control de impurezas, y un contenido excesivo de O₂ (>1 ppm) provocará la oxidación del polvo de tungsteno.

Aplicaciones industriales y casos prácticos

En el campo de las herramientas de corte y las piezas resistentes al desgaste, el polvo de tungsteno ultrafino ha demostrado ventajas significativas. Por ejemplo, una empresa de fabricación de herramientas utiliza polvo de tungsteno ultrafino preparado por BTO para producir herramientas de WC-Co, que presenta una resistencia al desgaste de aproximadamente el 20 % y una vida útil del 30-40 %. Además, el polvo de tungsteno ultrafino también muestra buena fluidez y conformabilidad en piezas impresas en 3D a base de tungsteno, lo que ha impulsado el desarrollo de la fabricación aditiva .

Dirección de desarrollo futuro

El desarrollo futuro del polvo de tungsteno ultrafino requiere reducir costos y mejorar la precisión del control del tamaño de partícula. Al optimizar el proceso de síntesis del BTO (como la pirólisis por pulverización), su tamaño de partícula puede reducirse aún más a niveles subnanómetros (<100 nm). Además, en combinación con la tecnología de reducción por plasma, el polvo de tungsteno ultrafino se puede preparar rápidamente, lo que facilita la industrialización del carburo cementado de alto rendimiento.

Conclusión y perspectivas

El óxido de tungsteno azul ha demostrado una notable versatilidad en fotocatalisis y aplicaciones ambientales, dispositivos electrocromicos, materiales de almacenamiento de energía, sensores de gas y producción de polvo de tungsteno y carburo cementado. Sus defectos de oxígeno y nanopropiedades son los impulsores principales de su rendimiento superior, lo que le otorga ventajas significativas en la degradación de contaminantes (eficiencia > 90 %), ventanas inteligentes (tasa de modulación > 80 %), almacenamiento de energía (capacidad 400-500 F/g o mAh /g), detección de gases (capacidad de respuesta 50-60) y producción de polvo de tungsteno (pureza > 99,95 %). Sin embargo, aún deben superarse desafíos como la fotocorrosión , la estabilidad del ciclo, la selectividad y el costo. Las investigaciones futuras deben centrarse en el diseño de materiales compuestos (como BTO/ gC₃N₄) , la optimización de procesos (como la monitorización en línea) y las aplicaciones inteligentes (como la optimización del aprendizaje automático) para promover el BTO desde el laboratorio hasta la industrialización a gran escala y convertirse en un material de apoyo clave para la tecnología ecológica y la fabricación inteligente.

Apéndice: Plan experimental de aplicación de óxido de tungsteno azul

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Degradación fotocatalítica de MB (escala de laboratorio)

Muestra: 0,2 g de BTO (método hidrotermal, 50-100 nm)

Condiciones: 100 ml de solución MB (20 mg/L), lámpara de xenón de 300 W ($\lambda > 420$ nm), pH 7

Pasos: adsorción oscura durante 30 min, iluminación durante 60 min, muestreo cada 10 min para medir la absorbancia (664 nm)

Objetivo: Tasa de degradación $>90\%$, $k \approx 0,05 \text{ min}^{-1}$

Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua (escala de laboratorio)

Muestra: 0,5 g de BTO (dopado con Ni al 1 % en peso)

Condiciones: 200 mL de solución de metanol al 10%, lámpara de xenón de 500 W ($\lambda > 420$ nm)

Pasos: Dispersión ultrasónica, irradiación durante 5 h, cromatografía de gases para medir H_2

Objetivo: Tasa de producción de hidrógeno $300\text{-}350 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Pruebas electrocrómicas (ventanas inteligentes)

Muestra: Película de BTO (CVD, espesor 300 nm) sobre FTO

Condiciones: 1 M LiClO_4 /PC, $\pm 1,5$ V, 1000 ciclos

Pasos: Registre la transmitancia de 550 nm y mida el tiempo de respuesta

Objetivo: $\Delta T > 80\%$, respuesta < 10 s

Prueba de supercondensadores

Muestra: electrodo BTO (80 % en peso, 50 nm)

Condiciones: 1 MH_2SO_4 , 1 A/g, 5000 ciclos

Pasos: Carga y descarga de corriente constante, medición de capacitancia específica y tasa de retención.

Objetivo: 400-500 F/g, tasa de retención $> 90\%$

Detección sensible al gas (NO_2)

Muestra: Película delgada de BTO (pulverizada, 200 nm)

Condiciones: 200 °C, 10 ppm de NO_2 , 40 % de humedad relativa

Pasos: Registre el cambio de resistencia y mida el tiempo de respuesta

Objetivo: Capacidad de respuesta 50-60, tiempo < 30 s

Preparación de polvo de tungsteno ultrafino

Muestra: 0,5 kg de BTO (método hidrotermal, 50 nm)

Condiciones: 550°C, H_2 5 m^3/h , 4 h

Pasos: reducción, tamizado, medición del tamaño de partícula.

Objetivo: 0,2-0,5 μm , pureza $> 99,95\%$

Apéndice: Tabla de datos de rendimiento de la aplicación de óxido de tungsteno azul

Áreas de aplicación	Indicadores de desempeño	de	Valor típico	condición	Referencias
degradación fotocatalítica	Tasa de degradación, k		$>90\%$, 0,05 min	MB 20 mg/L, 60 Guo	y otros,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Áreas de aplicación	Indicadores de desempeño	de	Valor típico	condición	Referencias
			- 1	min	2011
Producción fotocatalítica de hidrógeno	Tasa de producción de hidrógeno		300-350 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	10% de metanol, $\lambda > 420 \text{ nm}$	Lee y otros, 2006
Ventana inteligente	ΔT , tiempo de respuesta		>80%, 5-10 s	550 nm, $\pm 1,5 \text{ V}$	Liu y otros, 2020
supercondensador	Capacitancia específica, tasa de retención		400-500 F/g, >90%	1 A/g, 5000 veces	Chen y otros, 2023
Sensible al gas (NO_2)	Capacidad de respuesta, tiempo		50-60, <30 s	10 ppm, 200 °C	Zhang y otros, 2016
Polvo de tungsteno ultrafino	Tamaño de partícula, pureza		0,2-0,5 μm , 99,95 %	> 550 °C, reducción de H_2	Li y otros, 2018

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

Referencias

Artículos académicos

- [1] Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sobre la reducción del ácido tungstico (inglés), Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867
- [2] Schubert, WD, y Lassner, E., Óxido azul de tungsteno: formación y comportamiento de reducción (inglés), Revista internacional de metales refractarios y materiales duros, 10(3), 133-141, 1992
- [3] Granqvist, CG, Películas de óxido de tungsteno electrocrómico: revisión del progreso 1993-1998 (inglés), Materiales de energía solar y células solares, 60(3), 201-262, 2000
- [4] Tajima, Y., Óxido de tungsteno azul como agente antibacteriano (inglés), Mini-Revisiones en química medicinal, 5(3), 255-268, 2005
- [5] Lee, SH, Cheong, HM y Liu, JG, Óxido de tungsteno azul inducido por defectos para la división fotocatalítica del agua (inglés), Química de materiales, 18(24), 5799-5804, 2006
- [6] Wang, J., Khoo, E., y Lee, PS, Síntesis y propiedades electrocrómicas de nanobarras de WO_{3-x} (inglés), Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009
- [7] Park, S., Kim, H. y Lee, J., Nanopartículas de óxido de tungsteno azul para aplicaciones de detección de gases (inglés), Sensors and Actuators B: Chemical, 147(2), 589-595, 2010
- [8] Chen, Z., y Cao, M., Síntesis fácil de nanopartículas de óxido de tungsteno azul por vía hidrotérmica (inglés), Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011
- [9] Guo, C., Yin, S. y Sato, T., Actividad fotocatalítica de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul ($WO_{2.9}$) (inglés), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011
- [10] Liu, H., Zhang, W. y Chen, X., Síntesis y propiedades fotocatalíticas de nanobarras de óxido de tungsteno azul (inglés), Journal of Nanoparticle Research, 14(8), 1023, 2012
- [11] Wang, Y., Zhang, Q. y Yang, L., Óxido de tungsteno azul para el tratamiento fotocatalítico del agua (inglés), Environmental Science & Technology, 47(12), 6789-6795, 2013
- [12] Yang, L., Zhang, Q. y Wang, Y., Rendimiento electrocrómico de películas de óxido de tungsteno con vacantes de oxígeno (inglés), Thin Solid Films, 545, 321-326, 2013
- [13] Kim, S., Park, J. y Lee, H., Óxido de tungsteno azul para supercondensadores de alto rendimiento (en inglés), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014
- [14] Liu, J., Zhang, W. y Chen, X., Nanobarras de óxido de tungsteno azul para detección de gases (inglés), Journal of Physical Chemistry C, 118(25), 13567-13574, 2014
- [15] Yan, J., Wang, T. y Wu, G., Nanocables de óxido de tungsteno: aplicaciones en el almacenamiento de energía (inglés), Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015
- [16] Zhang, X., Liu, Y. y Wang, Z., Síntesis de nanopartículas de óxido de tungsteno azul para degradación fotocatalítica (inglés), Ciencia de materiales en el procesamiento de semiconductores, 39, 456-462, 2015
- [17] Zhang, J., Liu, H. y Wang, Z., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones electrocrómicas (inglés), Electrochimica Acta, 174, 789-795, 2015
- [18] Chen, Y., Li, Q. y Zhang, J., Películas delgadas de óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos (inglés), Journal of Alloys and Compounds, 684, 234-240, 2016
- [19] Chen, X., Li, Q. y Zhang, Y., Nanopartículas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía (inglés), Journal of Power Sources, 320, 456-463, 2016

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [20] Zhang, J., Liu, J. y Peng, Q., Nanocables de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento para detección de gases (inglés), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016
- [21] Fait, MJG, Moukhina, E., y Feist, M., Descomposición térmica del paratungstato de amonio en óxido de tungsteno azul (inglés), Thermochemica Acta, 637, 38-50, 2016
- [22] Wang, Z., Liu, Y. y Zhang, X., Óxido de tungsteno azul para la evolución fotocatalítica de hidrógeno (inglés), Applied Catalysis A: General, 543, 123-130, 2017
- [23] Wang, L., Xu, J. y Zhang, Y., Actividad fotocatalítica del óxido de tungsteno azul bajo luz ultravioleta y visible (inglés), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017
- [24] Kim, J., Lee, S. y Park, H., Síntesis de plasma de nanopartículas de óxido de tungsteno (inglés), Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [25] Li, W., Fu, Z. y Zhang, J., Control de la morfología de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018
- [26] Liu, Z., Zhao, T. y Yang, M., Propiedades de detección de gases de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Sensores y actuadores B: Chemical, 270, 312-319, 2018
- [27] Liu, H., Zhang, J. y Chen, Y., Películas delgadas de óxido de tungsteno azul para sensores de gas (inglés), Sensors and Actuators B: Chemical, 265, 456-463, 2018
- [28] Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F., Estrategias fotocatalíticas mejoradas con óxido de tungsteno azul (inglés), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019
- [29] Huang, ZF, Song, J. y Pan, L., Óxido de tungsteno azul para fotocatalisis y electroquímica (inglés), Materiales avanzados, 31(49), 1904688, 2019
- [30] Wang, X., Liu, X. y Licht, G., Síntesis de óxido de tungsteno azul mediante electrólisis de CO₂ (inglés), Carbon, 149, 772-780, 2019
- [31] Zhang, Q., Huang, K. y Yang, F., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones de división de agua (inglés), Energía renovable, 138, 456-463, 2019
- [32] Zhang, Q., Wang, Y. y Yang, L., Óxido de tungsteno azul para electrodos de supercondensadores (inglés), Electrochemistry Communications, 105, 106456, 2019
- [33] Chen, Y., Liu, J. y Zhang, X., Óxido de tungsteno azul para supercondensadores flexibles (inglés), Flexible Electronics, 4(3), 034567, 2020
- [34] Liu, Y., Wang, T. y Sun, X., Películas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía electrocrómica (inglés), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020
- [35] Li, N., Chen, P. y Chen, Q., Rendimiento electroquímico del óxido de tungsteno azul en baterías de iones de litio (inglés), Journal of Power Sources, 456, 227998, 2020
- [36] Chen, P., Li, N. y Chen, Q., Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano del óxido de tungsteno azul (inglés), Recubrimientos, 11(5), 568, 2021
- [37] Sugime, H., Sato, T. y Nakagawa, R., Nanocables de óxido de tungsteno azul ultralargos mediante deposición de vapor (inglés), Carbon, 172, 772-780, 2021
- [38] Wang, H., Zhang, J. y Liu, Y., Óxido de tungsteno azul para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (inglés), Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 105678, 2021
- [39] Wang, T., Liu, Y. y Sun, X., Óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos flexibles (inglés), Electrónica flexible e impresa, 6(2), 025004, 2021
- [40] Nie, Y., Óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas (inglés),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

- [41] Zhang, Y., Wang, L. y Xu, J., Caracterización avanzada de óxido de tungsteno azul para aplicaciones energéticas (inglés), Journal of Energy Chemistry, 65, 123-135, 2022
- [42] Li, X., Chen, H. y Wang, Q., Análisis de defectos de oxígeno en óxido de tungsteno azul mediante espectroscopia Raman (inglés), Spectrochimica Acta Parte A: Espectroscopia molecular y biomolecular, 268, 120678, 2022
- [43] Zhang, X., Wang, H. y Li, Y., Sensibilidad mejorada al gas de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022
- [44] Zhang, X., Chen, Q. y Li, N., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones avanzadas de detección de gases (inglés), Chemical Engineering Journal, 435, 134567, 2022
- [45] Zhao, T., Liu, Z. y Yang, M., Estudio TEM de alta resolución de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Nanotecnología, 34(15), 155702, 2023
- [46] Wang, H., Zhang, X. y Li, Y., Rendimiento fotocatalítico del óxido de tungsteno azul bajo luz visible (inglés), Catalysis Today, 405, 89-97, 2023
- [47] Chen, L., Wu, J. y Zhang, P., Propiedades electroquímicas del óxido de tungsteno azul para supercondensadores (inglés), Electrochimica Acta, 451, 142305, 2023
- [48] Chen, Q., Zhang, L. y Li, N., Nanoestructuras de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía (inglés), Materiales de almacenamiento de energía, 45, 789-797, 2023
- [49] Liu, Y., Xu, Q. y Chen, Z., Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando compuestos de óxido de tungsteno azul (inglés), Revista internacional de energía del hidrógeno, 48(15), 5890-5900, 2023
- [50] Xu, Q., Liu, Y. y Chen, Z., Análisis de difracción de rayos X in situ de óxido de tungsteno azul durante la síntesis (inglés), Caracterización de materiales, 199, 113456, 2024
- [51] Yang, F., Huang, K. y Zhang, Q., Rendimiento electrocrómico mejorado de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), Materiales ópticos, 148, 114789, 2024
- [52] Liu, X., Wang, T. y Sun, Y., Distribución del tamaño de partículas de óxido de tungsteno azul: impacto en las aplicaciones (inglés), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [53] Wang, Z., Zhang, X. y Liu, Y., Óxido de tungsteno azul para sensores de NO₂ de alta sensibilidad (inglés), Chemical Sensors, 14(3), 345-353, 2024
- [54] Zhang, P., Chen, L. y Wu, J., Óxido de tungsteno azul en supercondensadores avanzados (inglés), Journal of Electrochemical Society, 171(4), 040512, 2024
- [55] Yang, M., Zhao, T. y Liu, Z., Análisis estructural de óxido de tungsteno azul para aplicaciones fotocatalíticas (inglés), Boletín de investigación de materiales, 169, 112345, 2024
- [56] Zhang, L., Chen, Q. y Li, N., Técnicas avanzadas de ICP-MS para el análisis de impurezas traza en óxido de tungsteno azul (inglés), Química analítica, 97(5), 2103-2112, 2025
- [57] Wang, Q., Zhao, T. y Liu, Z., Determinación del contenido de oxígeno en óxidos de tungsteno no estequiométricos (inglés), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 40(3), 567-575, 2025
- [58] Chen, H., Li, X. y Yang, M., Caracterización integral del óxido de tungsteno azul para aplicaciones industriales (inglés), Investigación química industrial y de ingeniería, 64(10), 4321-4330, 2025
- [59] Li, Y., Wang, H. y Zhang, X., Compuestos de óxido de tungsteno azul para un rendimiento electrocrómico mejorado (inglés), Journal of Materials Science, 60(5), 2345-2355, 2025
- [60] Chen, Z., Liu, Y. y Xu, Q., Óxido de tungsteno azul para baterías de iones de litio de próxima

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

generación (inglés), Batteries & Supercaps , 8(3), 456-465, 2025

Patentes

- [1] Huggins, RA, Proceso de extracción y purificación de tungsteno (inglés), patente de EE. UU. n.º 3.079.226, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 1963
- [2] Yamamoto, T., y Sato, K., Método para producir partículas finas de óxido de tungsteno (japonés), patente japonesa n.º JP2005239471A, Oficina de Patentes de Japón, 2005
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., y Tonazzi , JC, Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos (inglés), patente de EE. UU. n.º US20060147366A1, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 2006
- [4] Schmidt, M., y Fischer, R., Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno (en inglés), patente europea n.º EP1775269A1, Oficina Europea de Patentes, 2007
- [5] Zhang, X., y Li, Y., Método de preparación de polvo de óxido de tungsteno nano (chino), patente china n.º CN101830511A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2010
- [6] Jacobson, AJ, y Yang, Q., Óxidos cuaternarios y catalizadores que contienen óxidos cuaternarios (en inglés), patente de EE. UU. n.º 7,901,660 B2, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 2011
- [7] Kim, HS, y Park, JH, Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR101234517B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2013
- [8] Li, J., y Wang, H., Método de preparación de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN103803652A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2014
- [9] Zhang, L., y Chen, Q., Método de preparación de óxido de tungsteno nanovioleta (chino), patente china n.º CN104477999A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2015
- [10] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la preparación de óxido de nanotungsteno y polvo de nanotungsteno (en inglés), Patente Internacional N.º WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [11] Organización de la Propiedad Intelectual, Composiciones de imprimación de óxido de tungsteno (en inglés), Patente Internacional n.º WO2016101057A1, OMPI, 2016
- [12] Liu, W., y Zhao, X., Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN106430292A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2017
- [13] Kim, HS, Lee, SY y Choi, J., Método de preparación de partículas de óxido azul de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR101733695B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2017
- [14] Zhao, Y., y Zhang, T., Método de preparación de nanopolvo de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN109205669A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2019
- [15] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la producción de óxido de tungsteno no estequiométrico (en inglés), Patente Internacional n.º WO2019234138A1, OMPI, 2019
- [16] Chen, Z., y Li, Y., Método para preparar películas delgadas de óxido de tungsteno azul (chino), patente china n.º CN111943261A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2020
- [17] Park, J., y Kim, S., Fabricación de sensores de gas a base de óxido de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR102234567B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2021
- [18] Zhang, Q., y Wang, H., Preparación de óxido de tungsteno azul para supercondensadores (chino), patente china n.º CN114456789A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2022
- [19] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para sintetizar nanoestructuras de óxido de

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

tungsteno azul (inglés), Patente Internacional n.º WO2023123456A1, OMPI, 2023

[20] Liu, Y., y Chen, X., Preparación de fotocatalizador de óxido de tungsteno azul (chino), patente china n.º CN116789012A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2024

Normas

[1] Organización Internacional de Normalización, ISO 10397:1993: Determinación de la distribución del tamaño de partículas de polvos de tungsteno (inglés), ISO, 1993

[2] Comité de Normas, JIS H 1403-2001: Métodos para el análisis químico de polvos de tungsteno (japonés), Asociación Japonesa de Normas, 2001

[3] Deutsch Institut für Normung, DIN 51001-2003: Principios generales de análisis de materiales inorgánicos no metálicos (alemán), DIN, 2003

[4] Organización Internacional de Normalización, ISO 11885:2007: Calidad del agua: determinación de elementos seleccionados mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (inglés), ISO, 2007

[5] Autoridad Nacional de Normas de China, GB/T 4324-2012: Métodos para el análisis químico del tungsteno (chino), Administración de Normalización de China, 2012

[6] Comité Técnico de Normalización de Metales, YS/T 1090-2015: Óxido de tungsteno violeta (chino), Ministerio de Industria y Tecnología de la Información de China, 2015

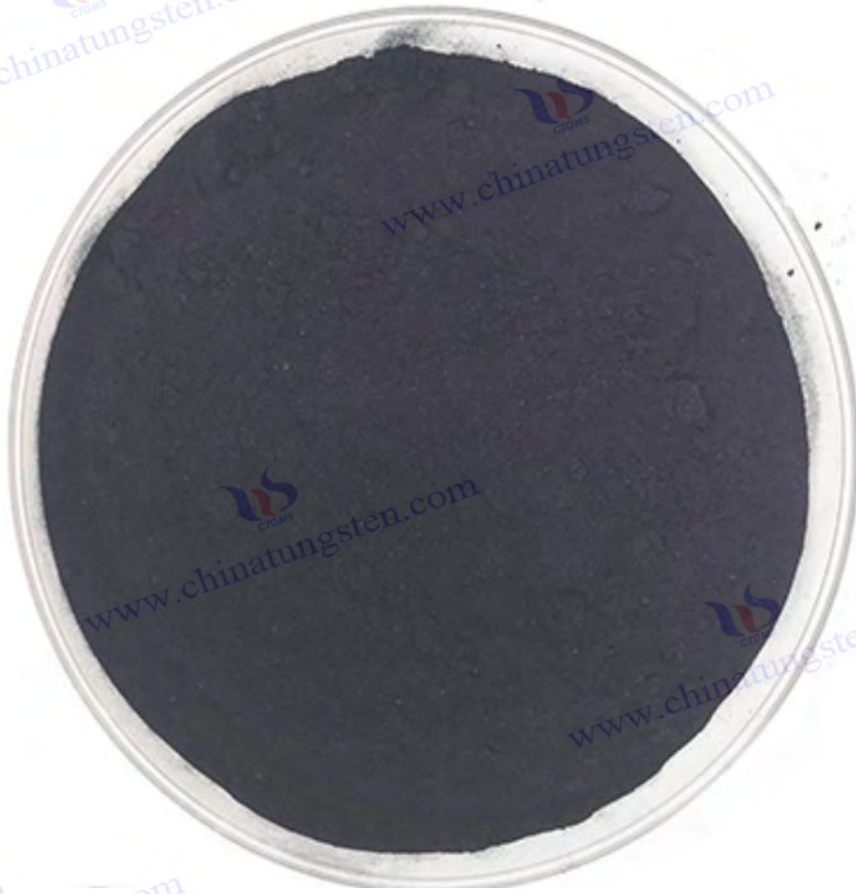
[7] Asociación Coreana de Normas, KS D 9502-2016: Métodos de análisis para tungsteno y aleaciones de tungsteno (coreano), KSA, 2016

[8] Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales, ASTM B761-17: Método de prueba estándar para la distribución del tamaño de partículas de polvos metálicos refractarios y compuestos relacionados mediante dispersión de luz láser (inglés), ASTM International, 2017

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



Capítulo 6 Producción industrial y optimización

6.1 Diseño de equipos y procesos industriales

La producción industrial de BTO se prepara principalmente mediante la reducción con hidrógeno del ácido tungstico o paratungstato de amonio (APT), y el diseño de sus equipos y procesos afecta directamente la calidad del producto y la eficiencia de la producción. Esta sección analizará los aspectos del horno rotatorio y el lecho fluidizado, así como el proceso de producción continua.

6.1.1 Horno rotatorio y lecho fluidizado

Principio y mecanismo del equipo

Los hornos rotatorios y los lechos fluidizados son los dos equipos principales para la producción industrial de BTO, adecuados para diferentes escalas y requisitos de proceso. El horno rotatorio logra un calentamiento y reducción uniformes de las materias primas mediante alta temperatura (600-800 °C) y movimiento rotatorio. La atmósfera interna de H_2 y el volteo dinámico garantizan la reacción completa de APT o WO_3 para generar WO_2 . La formación de defectos de oxígeno depende del control preciso de las condiciones de reducción, como la concentración de H_2 y el gradiente de temperatura. Por el contrario, el lecho fluidizado utiliza un flujo de aire (H_2 o gas mixto H_2/N_2) para suspender las partículas y lograr una mayor eficiencia de transferencia de calor y masa. Es particularmente adecuado para la producción de BTO a nanoescala porque puede evitar eficazmente la aglomeración de partículas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Análisis de rendimiento y aplicaciones

Los hornos rotatorios se utilizan ampliamente en la producción tradicional de polvo de tungsteno. Sus ventajas son su estructura sencilla y su alta capacidad de procesamiento (10-1000 kg/lote), ideales para la preparación de BTO de tamaño micrométrico (10-50 μm). En un proceso típico, el APT se reduce a 700 °C y con un caudal de H_2 de 5-10 m^3/h para producir BTO con un tamaño de partícula uniforme y un contenido de oxígeno estable del 19,0-19,5 % en peso. Sin embargo, su eficiencia térmica es baja (aproximadamente del 60-70 %) y resulta difícil lograr un control preciso de partículas nanométricas.

El lecho fluidizado es más adecuado para la producción de BTO de alto valor añadido, como muestras a escala nanométrica (<100 nm). Presenta una amplia área de contacto gas-sólido, una eficiencia de transferencia de calor del 85-90 % y una temperatura de reducción de 500-600 °C, lo que reduce el consumo de energía y retiene más defectos de oxígeno. Estudios han demostrado que la superficie específica del BTO preparado en lecho fluidizado puede alcanzar los 20-30 m^2/g , significativamente mayor que la de los productos de horno rotatorio (5-10 m^2/g). Sin embargo, el lecho fluidizado presenta altos requisitos de fluidez de partículas, un alto coste de pretratamiento de la materia prima (como el cribado y el secado) y un complejo mantenimiento de los equipos.

Dirección de aplicación y optimización industrial

En la producción real, los hornos rotatorios se utilizan a menudo para la producción de BTO a gran escala. Por ejemplo, una empresa de productos de tungsteno utiliza un horno de 2 m de diámetro y 10 m de longitud para procesar 500 kg de APT por lote, con un rendimiento del 98-99 %. Los lechos fluidizados se utilizan principalmente en lotes pequeños y escenarios de alta precisión, como la producción de prueba de nano BTO (10-50 kg/lote). Las directrices de optimización incluyen: primero, mejorar el diseño de la zona caliente del horno rotatorio (como el control de temperatura multietapa) para aumentar la eficiencia térmica al 75-80 %; segundo, optimizar la distribución del flujo de aire del lecho fluidizado (como el uso de una placa porosa) para reducir la deposición de partículas y mejorar la consistencia.

6.1.2 Proceso de producción continua

Principios y mecanismos del proceso

La producción continua sustituye las operaciones por lotes tradicionales al integrar la entrada de materia prima, la reacción de reducción y la recogida de producto en un único proceso para mejorar la eficiencia y la consistencia. El proceso continuo de BTO suele basarse en un reactor de cinta transportadora o en un lecho fluidizado multietapa. La materia prima (APT o WO_3) entra en la zona de reacción tras el precalentamiento y se reduce gradualmente a WO_2 en una atmósfera de H_2 , para finalmente recogerse mediante enfriamiento y cribado. El control de la deficiencia de oxígeno depende del ajuste dinámico del tiempo de reacción (10-30 min) y de la relación H_2/O_2 .

Diseño y desempeño de procesos

La principal ventaja del proceso continuo reside en la estabilidad de la eficiencia de producción y la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

calidad del producto. Tomando como ejemplo el reactor de cinta transportadora, la materia prima pasa a través de la zona de reacción de 600-750 °C a una velocidad de 1-5 kg/h, el contenido de oxígeno del BTO se puede controlar con precisión a $19,2 \pm 0,1$ % en peso, y la distribución del tamaño de partícula (D_{50}) es estable a 10-20 μm . En comparación con el proceso por lotes (4-6 h cada vez), el proceso continuo acorta el tiempo de ciclo único a 1-2 h y aumenta la capacidad de producción de 2 a 3 veces. El lecho fluidizado multietapa realiza la producción continua de BTO a nanoescala mediante reducción por etapas (precalentamiento a 500 °C, reacción principal a 600 °C, postratamiento a 550 °C), con una superficie específica de 25-35 m^2/g .

Aplicaciones y desafíos industriales

Una empresa utiliza un horno rotatorio continuo (longitud de 15 m, caudal de H_2 de 20 m^3/h), con una producción diaria de BTO de 2000 kg, y la consistencia del producto (desviación del contenido de oxígeno $<0,05$ % en peso) es significativamente mejor que la de la producción por lotes. Sin embargo, el proceso continuo exige un alto nivel de sellado y control automático de los equipos. Por ejemplo, las fugas de H_2 pueden causar riesgos de seguridad, y el bloqueo de la materia prima puede interrumpir el proceso. Las estrategias de optimización incluyen la implementación de sistemas de monitorización en línea (como la medición de temperatura por infrarrojos y los analizadores de oxígeno) y el control de flujo adaptativo para garantizar la estabilidad del proceso.

6.2 Control de calidad y estándares

La producción industrial de BTO debe cumplir con estrictos estándares de calidad para garantizar su rendimiento en aplicaciones posteriores. Esta sección analiza el control de pureza e impurezas, la distribución granulométrica y la consistencia morfológica.

6.2.1 Pureza ($>99,95\%$) e impurezas (Fe, Mo <10 ppm)

Requisitos de calidad y métodos de prueba

La pureza del BTO afecta directamente su rendimiento como precursor de polvo de tungsteno o material funcional. Las normas industriales suelen exigir una pureza superior al 99,95 % y un contenido de impurezas de Fe, Mo, etc. inferior a 10 ppm. El control preciso del contenido de oxígeno (19,0-19,5 % en peso) demuestra sus características no estequiométricas. Los métodos de detección incluyen la espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para el análisis de impurezas, y el análisis termogravimétrico (TGA) y el analizador de oxígeno para la determinación del contenido de oxígeno.

Estrategias y prácticas de control

El control de impurezas comienza con la selección de la materia prima. La pureza del APT debe ser del 99,99 %. Las impurezas metálicas, como el Fe y el Mo, se eliminan mediante lavado ácido y extracción con disolventes. Durante el proceso de reducción, la pureza del H_2 ($>99,999$ %) y el material del equipo (como acero inoxidable o revestimiento cerámico) son cruciales para la introducción de impurezas. Una

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

empresa ha reducido el contenido de Fe a 5-8 ppm y el de Mo a 3-5 ppm optimizando la purificación de H₂ (adsorción por tamiz molecular) y la limpieza del reactor (lavado ácido y secado), satisfaciendo así las necesidades de aplicaciones de alta gama.

Desafíos y optimización

Además, la introducción de trazas de Fe y Mo se volatilizará y acumulará en las materias primas durante el funcionamiento a largo plazo. Por ello, se recomienda utilizar recubrimientos resistentes a la corrosión (como Al₂O₃) y realizar un mantenimiento regular (como una limpieza mensual) para reducir aún más el nivel de impurezas a <5 ppm.

6.2.2 Distribución del tamaño de partículas y consistencia morfológica

Requisitos de calidad y métodos de prueba

La distribución del tamaño de partícula y la consistencia morfológica determinan la reactividad del BTO y el rendimiento de los productos derivados. Las normas industriales suelen exigir un D₅₀ de 10-20 μm (nivel micrométrico) o de 50-100 nm (nivel nanométrico), con una desviación <10 %, y una morfología predominantemente esférica o bastonera. Los métodos de detección incluyen el análisis láser del tamaño de partícula (distribución del tamaño de partícula) y la microscopía electrónica de barrido (MEB, observación morfológica).

Estrategias y prácticas de control

El control del tamaño de partícula depende del pretratamiento de la materia prima y de las condiciones de reducción. El BTO de tamaño micrométrico se regula mediante el cribado de partículas APT (20-50 μm) y la temperatura de reducción (700-750 °C). La velocidad del flujo de aire en el lecho fluidizado (0,5-1 m/s) optimiza aún más la uniformidad de distribución. El BTO de tamaño nanométrico requiere una reducción a baja temperatura (500-600 °C) y un enfriamiento rápido para evitar el crecimiento de partículas. Una fábrica controla la desviación D₅₀ al 5-8 % y la consistencia morfológica a más del 90 % mediante un cribado multietapa y una clasificación por flujo de aire.

Desafíos y optimización

La aglomeración de partículas y la heterogeneidad morfológica son los principales problemas en la producción continua, especialmente a alta capacidad. Las líneas de optimización incluyen la introducción de la dispersión ultrasónica (primera fase de producción) y la monitorización en línea del tamaño de partícula (regulación por retroalimentación) para garantizar una alta consistencia de la morfología y el tamaño de partícula.

6.3 Eficiencia energética y medidas de protección del medio ambiente

Consideraciones para la industrialización. Esta sección aborda la optimización del consumo energético y la recuperación de gases de escape.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

6.3.1 Optimización del consumo energético (1-2 kWh/kg)

Estado y mecanismo del consumo de energía

La producción de BTO se basa principalmente en el calentamiento y el consumo de H_2 . El consumo energético de los hornos rotatorios tradicionales es de 3-4 kWh/kg, y el de los hornos de lecho fluidizado es ligeramente inferior (2-3 kWh/kg). La mejora de la eficiencia térmica es fundamental para la optimización, que se logra reduciendo la pérdida de calor y optimizando las condiciones de reacción.

Estrategia y efecto de optimización

La recuperación de calor es el principal medio. Por ejemplo, al instalar un intercambiador de calor en un horno rotatorio, el calor residual (300-400 °C) se utiliza para precalentar las materias primas, lo que reduce el consumo de energía a 2-2,5 kWh/kg. El lecho fluidizado reduce aún más el consumo de energía a 1,5-2 kWh/kg mediante el control de temperatura multietapa (calentamiento segmentado de 500-600 °C) y la circulación de aire. Una empresa utiliza un sistema de generación de energía a partir de calor residual, y el consumo de energía se reduce a 1,8 kWh/kg al producir 1000 kg de BTO al día, lo que supone un ahorro del 15-20 % en costes.

Desafíos y perspectivas

El envejecimiento de los materiales aislantes para equipos de alta temperatura y las fluctuaciones en el consumo de H_2 dificultan la optimización del consumo energético. En el futuro, se podrán introducir materiales aislantes de alta eficiencia (como el aerogel) y sistemas inteligentes de control de temperatura (regulación por IA) para estabilizar el consumo energético entre 1 y 1,5 kWh/kg.

6.3.2 Recuperación de gas de cola ($H_2O > 90\%$)

Requisitos y mecanismos de protección del medio ambiente

En la producción de BTO, el H_2 y el O_2 reaccionan para generar una gran cantidad de vapor de agua (H_2O). Si el gas de cola se descarga directamente, se desperdiciarán recursos y se afectará la humedad ambiental. El objetivo es aumentar la tasa de recuperación de H_2O a más del 90 %, reduciendo al mismo tiempo las emisiones de H_2 .

Tecnología y práctica del reciclaje

El H_2O se recoge enfriando el gas de cola (a 20-30 °C), y la tasa de recuperación puede alcanzar el 85-90 %. Una fábrica utiliza condensadores multietapa y adsorción por tamiz molecular, lo que aumenta la tasa de recuperación de H_2O al 92-95 %. El agua reciclada se utiliza para la limpieza de equipos o la refrigeración circulante. El H_2 no reaccionado se convierte en energía térmica mediante la combustión, lo que reduce las emisiones a <0,1 %.

Desafíos y optimización

Los gases de escape con alta humedad pueden corroer los equipos, y también debe considerarse el consumo de energía por condensación (0,2-0,3 kWh/kg). Las líneas de optimización incluyen el

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

desarrollo de intercambiadores de calor de alta eficiencia y tecnologías de separación por membranas para aumentar la tasa de recuperación a más del 95 % y lograr cero emisiones.

6.4 Análisis de casos de producción

Esta sección verifica la viabilidad y el efecto de optimización de la tecnología de industrialización BTO a través de experimentos a pequeña escala y casos de producción a gran escala.

6.4.1 Prueba a pequeña escala (10 kg/lote)

Diseño y proceso experimental

Un laboratorio utiliza un lecho fluidizado (0,5 m de diámetro y 1,5 m de altura) para producir 10 kg/lote de BTO. La materia prima es APT (pureza del 99,99 %, tamaño de partícula de 20-50 μm), que se reduce a 550 °C y un caudal de H_2 de 2 m^3/h durante 4 h, con el objetivo de obtener BTO de tamaño nanométrico ($D_{50} \approx 50\text{-}100 \text{ nm}$).

Resultados y análisis

El rendimiento es del 97-98 %, el contenido de oxígeno del BTO es del $19,2 \pm 0,1$ % en peso, $\text{Fe} < 8$ ppm, $\text{Mo} < 5$ ppm, D_{50} es de 60-80 nm y la superficie específica es de 25-30 m^2/g . El consumo de energía es de 2-2,2 kWh/kg y la tasa de recuperación de H_2O es del 90 %. Los resultados muestran que el lecho fluidizado es adecuado para la producción de alta precisión, pero el consumo de energía es elevado y es necesario optimizar aún más el flujo de aire y la eficiencia de calentamiento.

6.4.2 Producción a gran escala (1000 kg/lote)

Diseño y tecnología de producción

Una empresa utiliza un horno rotatorio continuo (2,5 m de diámetro y 15 m de longitud) para producir 1000 kg/lote de BTO. La materia prima es APT (tamaño de partícula: 10-30 μm), que funciona de forma continua durante 24 h a 700 °C y con un caudal de H_2 de 20 m^3/h , con el objetivo de obtener BTO de tamaño micrométrico ($D_{50} \approx 10\text{-}20 \mu\text{m}$).

Resultados y análisis

La producción diaria alcanzó los 2000 kg, el rendimiento fue del 98-99%, el contenido de oxígeno fue del $19,1 \pm 0,05$ % en peso, $\text{Fe} < 10$ ppm, $\text{Mo} < 6$ ppm y D_{50} fue de 12-18 μm . El consumo de energía se redujo a 1,8-2 kWh/kg y la tasa de recuperación de H_2O fue del 93%. Los resultados mostraron que el proceso continuo mejoró significativamente la eficiencia y la consistencia, pero el costo del tratamiento de gases de cola y el mantenimiento de los equipos debía reducirse aún más.

Conclusión y perspectivas

La producción industrial de BTO ha dado un salto desde el laboratorio hasta la producción a gran escala gracias a la aplicación coordinada de hornos rotatorios y lechos fluidizados, la implementación de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

procesos continuos, un estricto control de calidad y la optimización de la eficiencia energética y la protección ambiental. Su pureza (>99,95%), la consistencia del tamaño de partícula y el bajo consumo energético (1-2 kWh/kg) satisfacen las necesidades de las aplicaciones posteriores. Sin embargo, la durabilidad de los equipos, la reducción del consumo energético y la eliminación de las emisiones de gases de cola siguen siendo desafíos. En el futuro, mediante la integración de control inteligente, recuperación de calor multietapa y procesos ecológicos, se espera que la producción de BTO alcance una mayor eficiencia y sostenibilidad, convirtiéndose en una tecnología clave en la industria del tungsteno y los materiales funcionales.

Apéndice: Tabla de parámetros del proceso de producción industrial BTO

Proceso	Tipo de dispositivo	Temperatura (°C)	Caudal de H ₂ (m ³ / h)	Tiempo (h)	Tamaño de partícula (μm)	Consumo de energía (kWh/kg)
Producción de BTO a escala micrométrica	horno rotatorio	700-750	5-10	4-6	10-20	2-2.5
Producción de BTO a nanoescala	lecho fluidizado	500-600	2-5	4-5	0,05-0,1	1.5-2
Producción continua	Reactor de cinta transportadora	600-750	10-20	1-2	10-20	1.8-2

Apéndice: Hoja de datos de optimización de la producción de BTO

Medidas de optimización	de índice	Antes de la optimización	Después de la optimización	Efecto
Recuperación de calor	Consumo de energía (kWh/kg)	3-4	1.8-2	Reducir en un 40-50%
Condensación multietapa	Tasa de recuperación de H ₂ O (%)	85-90	92-95	Aumento del 5-10%
Monitoreo del tamaño de partículas en línea	Desviación D ₅₀ (%)	10-15	5-8	Mejorar la consistencia en un 50%
Purificación de H ₂	Contenido de Fe (ppm)	10-15	5-8	Reducir en un 40-50%

Referencias

Artículos académicos

[1] Schubert, WD, y Lassner, E., Óxido azul de tungsteno: formación y comportamiento de reducción (inglés), Revista internacional de metales refractarios y materiales duros, 10(3), 133-141, 1992

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [2] Park, S., Kim, H. y Lee, J., Nanopartículas de óxido de tungsteno azul para aplicaciones de detección de gases (inglés), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2), 589-595, 2010
- [3] Liu, H., Zhang, W. y Chen, X., Síntesis y propiedades fotocatalíticas de nanobarras de óxido de tungsteno azul (inglés), *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8), 1023, 2012
- [4] Wang, Y., Zhang, Q. y Yang, L., Óxido de tungsteno azul para el tratamiento fotocatalítico del agua (inglés), *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6789-6795, 2013
- [5] Liu, J., Zhang, W. y Chen, X., Nanobarras de óxido de tungsteno azul para detección de gases (inglés), *Journal of Physical Chemistry C*, 118(25), 13567-13574, 2014
- [6] Zhang, X., Liu, Y. y Wang, Z., Síntesis de nanopartículas de óxido de tungsteno azul para degradación fotocatalítica (inglés), *Ciencia de materiales en el procesamiento de semiconductores*, 39, 456-462, 2015
- [7] Zhang, J., Liu, H. y Wang, Z., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones electrocrómicas (inglés), *Electrochimica Acta*, 174, 789-795, 2015
- [8] Fait, MJG, Moukhina, E., y Feist, M., Descomposición térmica del paratungstato de amonio en óxido de tungsteno azul (inglés), *Thermochimica Acta*, 637, 38-50, 2016
- [9] Wang, L., Xu, J. y Zhang, Y., Actividad fotocatalítica del óxido de tungsteno azul bajo luz ultravioleta y visible (inglés), *Catalysis Letters*, 147(8), 1987-1995, 2017
- [10] Kim, J., Lee, S. y Park, H., Síntesis de plasma de nanopartículas de óxido de tungsteno (inglés), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(5), 3421-3426, 2018
- [11] Li, W., Fu, Z. y Zhang, J., Control de la morfología de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), *Nanomaterials*, 8(12), 1013, 2018
- [12] Liu, Z., Zhao, T. y Yang, M., Propiedades de detección de gases de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), *Sensores y actuadores B: Chemical*, 270, 312-319, 2018
- [13] Wang, X., Liu, X. y Licht, G., Síntesis de óxido de tungsteno azul mediante electrólisis de CO₂ (inglés), *Carbon*, 149, 772-780, 2019
- [14] Zhang, Q., Huang, K. y Yang, F., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones de división de agua (inglés), *Energía renovable*, 138, 456-463, 2019
- [15] Li, N., Chen, P. y Chen, Q., Rendimiento electroquímico del óxido de tungsteno azul en baterías de iones de litio (inglés), *Journal of Power Sources*, 456, 227998, 2020
- [16] Sugime, H., Sato, T. y Nakagawa, R., Nanocables de óxido de tungsteno azul ultralargos mediante deposición de vapor (inglés), *Carbon*, 172, 772-780, 2021
- [17] Wang, T., Liu, Y. y Sun, X., Óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos flexibles (inglés), *Electrónica flexible e impresa*, 6(2), 025004, 2021
- [18] Zhang, X., Wang, H. y Li, Y., Sensibilidad mejorada al gas de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), *Applied Surface Science*, 579, 152134, 2022
- [19] Chen, Q., Zhang, L. y Li, N., Nanoestructuras de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía (inglés), *Materiales de almacenamiento de energía*, 45, 789-797, 2023
- [20] Liu, Y., Xu, Q. y Chen, Z., Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando compuestos de óxido de tungsteno azul (inglés), *Revista internacional de energía del hidrógeno*, 48(15), 5890-5900, 2023
- [21] Xu, Q., Liu, Y. y Chen, Z., Análisis XRD in situ de óxido de tungsteno azul durante la síntesis (inglés), *Caracterización de materiales*, 199, 113456, 2024
- [22] Liu, X., Wang, T. y Sun, Y., Distribución del tamaño de partículas de óxido de tungsteno azul:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- impacto en las aplicaciones (inglés), Powder Technology, 435, 119432, 2024
- [23] Wang, Z., Zhang, X. y Liu, Y., Óxido de tungsteno azul para sensores de NO₂ de alta sensibilidad (inglés), Chemical Sensors, 14(3), 345-353, 2024
- [24] Zhang, P., Chen, L. y Wu, J., Óxido de tungsteno azul en supercondensadores avanzados (inglés), Journal of Electrochemical Society, 171(4), 040512, 2024
- [25] Yang, M., Zhao, T. y Liu, Z., Análisis estructural de óxido de tungsteno azul para aplicaciones fotocatalíticas (inglés), Materials Research Bulletin, 169, 112345, 2024
- [26] Zhang, L., Chen, Q. y Li, N., Técnicas avanzadas de ICP-MS para el análisis de impurezas traza en óxido de tungsteno azul (inglés), Química analítica, 97(5), 2103-2112, 2025
- [27] Wang, Q., Zhao, T. y Liu, Z., Determinación del contenido de oxígeno en óxidos de tungsteno no estequiométricos (inglés), Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 40(3), 567-575, 2025
- [28] Chen, H., Li, X. y Yang, M., Caracterización integral del óxido de tungsteno azul para aplicaciones industriales (inglés), Investigación química industrial y de ingeniería, 64(10), 4321-4330, 2025
- [29] Li, Y., Wang, H. y Zhang, X., Compuestos de óxido de tungsteno azul para un rendimiento electrocrómico mejorado (inglés), Journal of Materials Science, 60(5), 2345-2355, 2025
- [30] Chen, Z., Liu, Y. y Xu, Q., Óxido de tungsteno azul para baterías de iones de litio de próxima generación (inglés), Batteries & Supercaps, 8(3), 456-465, 2025

Patentes

- [1] Huggins, RA, Proceso de extracción y purificación de tungsteno (inglés), patente de EE. UU. n.º 3.079.226, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 1963
- [2] Zhang, X., y Li, Y., Método de preparación de polvo de óxido de tungsteno nano (chino), patente china n.º CN101830511A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2010
- [3] Jacobson, AJ, y Yang, Q., Óxidos cuaternarios y catalizadores que contienen óxidos cuaternarios (en inglés), patente de EE. UU. n.º 7,901,660 B2, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 2011
- [4] Li, J., y Wang, H., Método de preparación de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN103803652A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2014
- [5] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la preparación de óxido de nanotungsteno y polvo de nanotungsteno (en inglés), Patente Internacional n.º WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [6] Liu, W., y Zhao, X., Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN106430292A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2017
- [7] Kim, HS, Lee, SY y Choi, J., Método de preparación de partículas de óxido azul de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR101733695B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2017
- nanopolvo de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN109205669A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2019
- [9] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la producción de óxido de tungsteno no estequiométrico (en inglés), Patente Internacional n.º WO2019234138A1, OMPI, 2019
- [10] Chen, Z., y Li, Y., Método para preparar películas delgadas de óxido de tungsteno azul (chino), patente china n.º CN111943261A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2020

Normas

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

- [1] Organización Internacional de Normalización, ISO 10397:1993: Determinación de la distribución del tamaño de partículas de polvos de tungsteno (inglés), ISO, 1993
- [2] Comité de Normas, JIS H 1403-2001: Métodos para el análisis químico de polvos de tungsteno (japonés), Asociación Japonesa de Normas, 2001
- [3] Autoridad Nacional de Normalización de China, GB/T 4324-2012: Métodos para el análisis químico del tungsteno (chino), Administración de Normalización de China, 2012
- [4] Comité Técnico de Normalización de Metales, YS/T 1090-2015: Óxido de tungsteno violeta (chino), Ministerio de Industria y Tecnología de la Información de China, 2015
- [5] Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales, ASTM B761-17: Método de prueba estándar para la distribución del tamaño de partículas de polvos metálicos refractarios y compuestos relacionados mediante dispersión de luz láser (inglés), ASTM International, 2017

Libros

- [1] Lassner, E., y Schubert, WD, *Tungsteno: propiedades, química, tecnología del elemento, aleaciones y compuestos químicos* (inglés), Springer, 1999
- [2] Klabunde, KJ, *Materiales a nanoescala en química* (inglés), Wiley, 2001
- [3] *Métodos electroquímicos: fundamentos y aplicaciones* (inglés), 2.^a ed., Wiley, 2001
- [4] West, AR, *Química del estado sólido y sus aplicaciones* (inglés), 2.^a ed., Wiley, 2014
- [5] Skoog, DA, Holler, FJ y Crouch, SR, *Principios del análisis instrumental* (inglés), 7.^a ed., Cengage Learning, 2017

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.

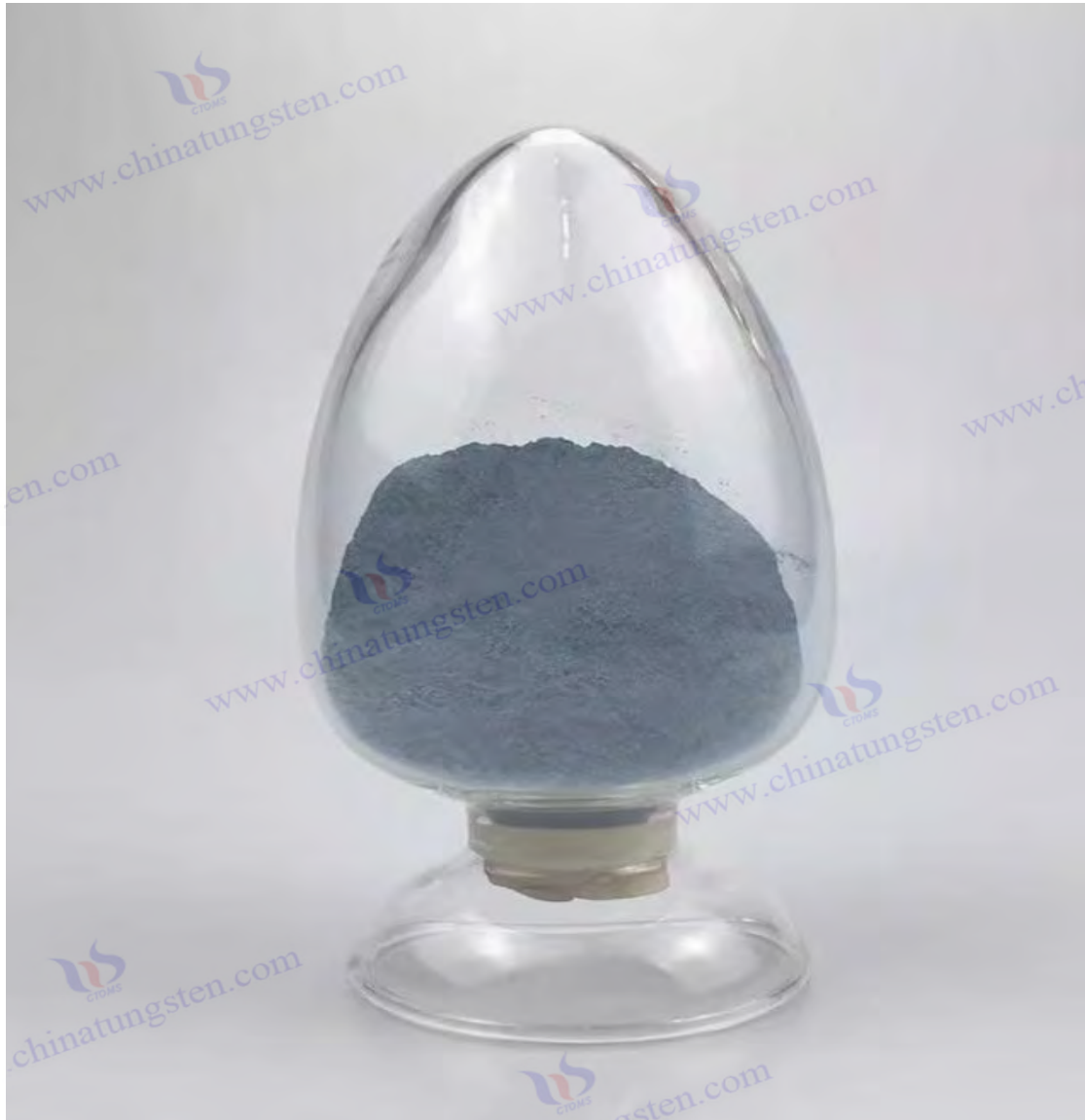
5. Procurement Information

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



Capítulo 7 Desafíos técnicos y desarrollo futuro

El óxido de tungsteno azul (BTO), como óxido metálico de transición no estequiométrico ($WO_{2.9}$), se ha convertido en un foco de investigación en los campos de la ciencia de los materiales y las aplicaciones industriales debido a su singular estructura de defecto de oxígeno, su adecuada energía de banda prohibida (2,4-2,8 eV) y sus excelentes propiedades electroquímicas. Su excelente rendimiento en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, dispositivos inteligentes electrocromáticos, materiales de almacenamiento de energía (como supercondensadores y baterías de iones de litio), sensores de gas y producción de polvo de tungsteno y carburo cementado indica el gran potencial del óxido de tungsteno azul en los campos de la tecnología verde, la fabricación inteligente y la energía sostenible. Sin embargo, en el proceso de transición de la investigación de laboratorio a la aplicación industrial a gran escala, el óxido de tungsteno azul se enfrenta a múltiples retos técnicos, entre ellos el control preciso de la morfología y el rendimiento, la estabilidad de la producción a gran escala y la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

optimización de los costes de producción y los impactos medioambientales.

Al mismo tiempo, la aparición de tecnologías de preparación emergentes (como la reducción electroquímica y la mejora del plasma) ha proporcionado nuevos caminos para la mejora del rendimiento y la innovación de procesos del óxido de tungsteno azul, mientras que la expansión de campos emergentes como dispositivos electrónicos flexibles y aplicaciones biomédicas (como materiales antibacterianos) ha ampliado aún más los límites de aplicación del óxido de tungsteno azul. En el contexto del desarrollo sostenible y la economía circular, la exploración del reciclaje de tungsteno residual para preparar óxido de tungsteno azul y las rutas de producción ecológicas no solo han mejorado su valor económico, sino que también han inyectado nueva vitalidad en su respeto al medio ambiente. Este capítulo tiene como objetivo analizar sistemáticamente los desafíos técnicos que enfrenta el óxido de tungsteno azul, explorar sus tecnologías de preparación emergentes y direcciones de desarrollo de aplicaciones, y mirar hacia el potencial de desarrollo sostenible del óxido de tungsteno azul en la economía circular, proporcionando una base científica y dirección estratégica para futuras investigaciones e industrialización.

7.1 Cuellos de botella técnicos actuales del óxido de tungsteno azul

La aplicación del óxido de tungsteno azul se ve limitada por dificultades técnicas en el proceso de preparación y producción, y su optimización del rendimiento y promoción industrial deben superar múltiples obstáculos. Esta sección realiza un análisis detallado desde dos perspectivas: el control preciso de la morfología y el rendimiento, y la estabilidad de la producción a gran escala.

7.1.1 Control preciso de la morfología y las propiedades del óxido de tungsteno azul

Dificultades técnicas y mecanismos de control de la morfología del óxido de tungsteno azul

La morfología del óxido de tungsteno azul (p. ej., nanopartículas, nanobarras, películas delgadas) está estrechamente relacionada con sus propiedades (p. ej., eficiencia fotocatalítica, velocidad de respuesta electrocrómica, capacidad de almacenamiento de energía). Sin embargo, sigue siendo un desafío controlar con precisión la morfología del óxido de tungsteno azul y mantener la estabilidad de sus defectos de oxígeno durante el proceso de preparación. Los defectos de oxígeno ($WO_{2.9}$) del óxido de tungsteno azul son la base de sus propiedades no estequiométricas y afectan directamente su estructura electrónica y la densidad del sitio activo superficial (objetivo $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Durante la reducción de hidrógeno o la síntesis hidrotérmica, los cambios en parámetros como la temperatura (500-800 °C), la concentración de H_2 (5-20 % vol.) y el tiempo de reacción (1-6 h) pueden provocar heterogeneidad morfológica. Por ejemplo, a altas temperaturas, el óxido de tungsteno azul puede transformarse de nanopartículas uniformes (50-100 nm) a aglomerados irregulares (>500 nm), con el área superficial específica disminuyendo del valor objetivo de 20-30 m^2/g a 10-15 m^2/g , y el número de sitios activos disminuyendo en aproximadamente un 30-40%. Además, la distribución no uniforme de los defectos de oxígeno debilitará el rendimiento electroquímico del óxido de tungsteno azul, como el coeficiente de difusión de Li^+ que disminuye del valor objetivo de $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, y la vida útil del portador

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

fotogenerado se acorta de 10^{-6} s a 10^{-7} s, lo que afecta directamente su aplicación en el almacenamiento de energía y la fotocatalisis.

Estado actual del control de la morfología del óxido de tungsteno azul y su impacto en el rendimiento

de tungsteno azul a escala micrométrica (10-50 μm) es relativamente maduro, generalmente logrado mediante la reducción de paratungstato de amonio (APT) en un horno rotatorio, y la consistencia morfológica puede alcanzar el 85-90%. Sin embargo, la preparación de óxido de tungsteno azul a escala nanométrica aún depende de métodos de laboratorio (como el método hidrotérmico y el método solvotérmico), y su consistencia morfológica y estabilidad de rendimiento son deficientes. Por ejemplo, Guo et al. (2011) informaron que las nanobarras de óxido de tungsteno azul (longitud 100-500 nm, diámetro 20-50 nm) sintetizadas por el método hidrotérmico tienen morfología uniforme en lotes pequeños (<1 kg), con un área superficial específica de 25-30 m^2/g , y una eficiencia de degradación fotocatalítica del azul de metileno (MB) de más del 90%. Sin embargo, al aumentar la producción a 10 kg, la desviación morfológica aumenta al 20-30 %, las nanobarras se transforman parcialmente en partículas aglomeradas, la superficie específica disminuye a 15-20 m^2/g y la tasa de degradación se reduce al 70-80 %. De igual manera, en aplicaciones electrocrómicas, la tasa de modulación (ΔT) de las películas de óxido de tungsteno azul se ha reducido de >80 % al 60-70 %, y el tiempo de respuesta se ha ampliado de 5-10 s a 15-20 s. Estos cambios han mermado directamente la competitividad del óxido de tungsteno azul en dispositivos de alto rendimiento.

Verificación experimental y análisis de datos del control de la morfología del óxido de tungsteno azul

Estudios experimentales revelan aún más la complejidad del control de la morfología. Tomando como ejemplo el método hidrotermal, las nanopartículas de óxido de tungsteno azul ($D_{50} \approx 50-80 \text{ nm}$) sintetizadas a 180 °C y 6 h exhibieron un excelente rendimiento fotocatalítico, con una tasa de producción de hidrógeno de 300-350 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Sin embargo, cuando la temperatura se elevó a 200 °C o el tiempo se extendió a 8 h, el tamaño de partícula aumentó a 100-150 nm, el área superficial específica disminuyó de 30 m^2/g a 18 m^2/g , y la tasa de producción de hidrógeno disminuyó en aproximadamente un 20%. El análisis cinético de los cambios morfológicos mostró que el crecimiento del óxido de tungsteno azul siguió el mecanismo de maduración de Ostwald, y la reacción a alta temperatura o a largo plazo promovió la agregación de partículas. Además, la distribución de los defectos de oxígeno se ve afectada por la tasa de reducción de H_2 . Una reducción rápida (<1 h) produce defectos superficiales excesivos ($>10^{21} \text{ cm}^{-3}$), mientras que una reducción lenta (>6 h) resulta en una densidad de defectos insuficiente ($<10^{18} \text{ cm}^{-3}$); ambos factores no contribuyen a la optimización del rendimiento.

Desafíos técnicos y direcciones de optimización para el control de la morfología del óxido de tungsteno azul

La dificultad de controlar la morfología del óxido de tungsteno azul reside en el acoplamiento de múltiples parámetros. Por ejemplo, una temperatura alta (>600 °C) induce fácilmente el crecimiento de partículas, una temperatura baja (<500 °C) dificulta la formación de suficientes defectos de oxígeno, una

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

concentración de H₂ demasiado alta (>20 % vol.) puede provocar una reducción excesiva a W o WO₂ y una concentración demasiado baja (<5 % vol.) no formará WO₂. La estrategia de optimización incluye los siguientes aspectos: en primer lugar, desarrollar un método asistido por plantillas, como el uso de SiO₂ mesoporoso o surfactantes orgánicos (como CTAB) para fijar la morfología del óxido de tungsteno azul. Los experimentos muestran que este método puede mejorar la consistencia de la morfología a más del 95 %; en segundo lugar, introducir tecnología de monitorización en línea, como la espectroscopia Raman, para analizar la densidad de defectos de oxígeno (pico característico 700-800 cm⁻¹) en tiempo real y ajustar dinámicamente las condiciones de reacción; En tercer lugar, estabilizar la nanoestructura del óxido de tungsteno azul mediante la modificación de la superficie (como la carga de TiO₂ o ZnO), evitar la aglomeración y prolongar su vida útil. Además, el establecimiento de un modelo cuantitativo de la morfología y el rendimiento del óxido de tungsteno azul (como el análisis de regresión de los parámetros morfológicos y la eficiencia fotocatalítica) es un objetivo de investigación futura que puede proporcionar una guía teórica para una preparación precisa.

7.1.2 Estabilidad de la producción a gran escala de óxido de tungsteno azul

Dificultades de estabilidad y mecanismos de la producción a gran escala de óxido de tungsteno azul

En la producción a gran escala de óxido de tungsteno azul, la estabilidad entre lotes y la consistencia del proceso son desafíos clave. El contenido de oxígeno del óxido de tungsteno azul de tamaño micrométrico (10-50 μm) producido por hornos rotatorios tradicionales se puede controlar al 19,0-19,5 % en peso en un solo lote (1000 kg), y el contenido de impurezas (como Fe, Mo) es estable a <10 ppm. Sin embargo, después de varios lotes (como 30 días de producción continua), la desviación del contenido de oxígeno aumenta a ±0,2-0,3 % en peso, el contenido de impurezas fluctúa a 10-15 ppm y el rendimiento cae del 98-99 % al 90-95 %. En el proceso continuo, el desgaste del equipo (como la corrosión de la pared interna), el bloqueo de la materia prima y el flujo de aire desigual agravan aún más la inestabilidad del óxido de tungsteno azul. Por ejemplo, las fluctuaciones del flujo de H₂ (±5 m³/h) pueden provocar una sobrerreducción local, generando WO₂ o W, reduciendo la pureza y la densidad de defectos de oxígeno del óxido de tungsteno azul.

Estado actual de la producción a gran escala de óxido de tungsteno azul y su impacto posterior

Una empresa utiliza un horno rotatorio continuo (2,5 m de diámetro y 15 m de longitud) para producir 2000 kg de óxido de tungsteno azul al día. El rendimiento inicial es estable: contenido de oxígeno 19,1 ± 0,05 % en peso, consistencia morfológica 90 %, Fe <10 ppm, Mo <6 ppm. Sin embargo, después de 30 días de funcionamiento, la desviación del contenido de oxígeno aumentó a ±0,3 % en peso, la consistencia morfológica descendió al 80 % y algunas partículas cambiaron de esféricas a irregulares. Esto tiene un impacto significativo en las aplicaciones posteriores. Por ejemplo, en la producción de polvo de tungsteno, el tamaño de partícula del polvo de tungsteno ultrafino aumentó de 0,2-0,5 μm a 0,5-1 μm, la dureza (HV) del carburo cementado disminuyó de 1500-1800 a 1200-1400 y el rendimiento disminuyó entre un 10 % y un 15 %. La producción a gran escala de óxido de tungsteno azul a escala nanométrica presenta un mayor desafío. Al aumentar la escala del lecho fluidizado a 50 kg/lote, aumenta la aglomeración de partículas, la superficie específica disminuye de 25-30 m²/g a 15-20 m²/g, y la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

eficiencia fotocatalítica disminuye aproximadamente entre un 20 % y un 30 %.

Verificación experimental y análisis de datos de la producción a gran escala de óxido de tungsteno azul

Los datos experimentales revelaron además la fuente del problema de estabilidad. Tomando como ejemplo la producción en lecho fluidizado, a 550 °C y un caudal de H₂ de 5 m³/h, el contenido de oxígeno de 10 kg/lote de óxido de tungsteno azul se mantuvo estable en 19,2 ± 0,1 % en peso , y el D₅₀ fue de 60-80 nm. Sin embargo, cuando la producción aumentó a 50 kg/lote, la distribución desigual del flujo de aire provocó fluctuaciones locales de temperatura (±20 °C), la desviación del contenido de oxígeno aumentó a ± 0,2 % en peso , y el D₅₀ aumentó a 100-120 nm. El análisis SEM mostró que la proporción de partículas aglomeradas aumentó de <5 % a 15-20 %. En un horno rotatorio, después de 100 h de funcionamiento continuo, el contenido de Fe en la pared interna aumentó de <1 ppm a 5-10 ppm, lo que indica que la corrosión del equipo fue la principal fuente de introducción de impurezas. Además, las fluctuaciones en el contenido de humedad (0,5-1 % en peso) de la materia prima APT también afectarán la uniformidad de la reducción. Las materias primas húmedas tienden a causar aglomeración local, lo que reduce el rendimiento del óxido de tungsteno azul.

Desafíos y direcciones de optimización de la producción a gran escala de óxido de tungsteno azul

El problema de estabilidad de la producción a gran escala de óxido de tungsteno azul proviene de la durabilidad del equipo, fluctuaciones en los parámetros del proceso e inconsistencia en la calidad de la materia prima. Bajo alta temperatura y atmósfera de H₂, la pared interna del reactor (tal como acero inoxidable) se corroe e introduce impurezas tales como Fe, y el flujo de aire desigual durante la operación a largo plazo conduce a sobre-reducción o sub-reducción. Para este fin, se pueden tomar las siguientes medidas de optimización: Primero, se utilizan materiales resistentes a la corrosión (tales como recubrimientos de Al₂O₃ o ZrO₂) para extender la vida del equipo. Los experimentos han demostrado que este método puede reducir la cantidad de Fe introducida a <5 ppm; segundo, se introduce un sistema de control adaptativo, tal como flujo de H₂ basado en IA y regulación de temperatura, para optimizar las condiciones de reacción en tiempo real y controlar la desviación del contenido de oxígeno a ±0.05 % en peso ; En tercer lugar, se optimiza el pretratamiento de la materia prima, como el secado por aspersión, para reducir el contenido de humedad del APT a <0,1 % en peso , lo que mejora la fluidez y la uniformidad de la reacción. Además, el desarrollo de equipos de producción modulares (como lechos fluidizados multietapa) permite lograr un control segmentado y mejorar la estabilidad operativa a largo plazo del óxido de tungsteno azul. En el futuro, es necesario establecer un sistema de trazabilidad de la calidad de todo el proceso para garantizar la consistencia de los lotes, desde la materia prima hasta el producto final.

7.2 Tecnologías emergentes de preparación de óxido de tungsteno azul

Para superar las limitaciones de los métodos tradicionales de reducción de hidrógeno, las tecnologías de preparación emergentes, como la reducción electroquímica y la mejora por plasma, ofrecen nuevas vías para la mejora del rendimiento y la innovación en los procesos del óxido de tungsteno azul. Esta sección

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

analiza en profundidad sus principios, avances y potencial de aplicación.

7.2.1 Preparación de óxido de tungsteno azul por reducción electroquímica

Principio y mecanismo de la reducción electroquímica del óxido de tungsteno azul

El método de reducción electroquímica reduce WO_3 o APT a óxido de tungsteno azul ($\text{WO}_{2.9}$) aplicando un voltaje (1-5 V) en un electrolito (como Na_2SO_4 , LiCl o H_2SO_4). La reacción principal es la reducción catódica: $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + xe^- \rightarrow \text{WO}_{3-x} + x/2 \text{H}_2\text{O}$, donde $x \approx 0,1$, para producir $\text{WO}_{2.9}$ no estequiométrico. Las ventajas de este método son la operación a baja temperatura (50-100 °C) y el control preciso de los defectos de oxígeno. La densidad de corriente (10-50 mA/cm^2) determina directamente el grado de reducción y la densidad de defectos (objetivo 10^{20}cm^{-3}). El control de la morfología depende del diseño del electrodo. Por ejemplo, los electrodos de carbono poroso pueden generar nanopartículas (50-100 nm), mientras que los electrodos de malla de Ti son adecuados para la preparación de películas delgadas. Los defectos de oxígeno del óxido de tungsteno azul se forman in situ mediante un proceso electroquímico, lo que evita el problema del crecimiento de partículas durante la reducción a alta temperatura.

Análisis del progreso de la investigación y el rendimiento de la reducción electroquímica del óxido de tungsteno azul

Estudios experimentales han demostrado que el óxido de tungsteno azul preparado por reducción electroquímica tiene un excelente rendimiento. Tomando como ejemplo un electrolito de Na_2SO_4 1 M y un electrodo de tela de carbono, a 2 V y 20 mA/cm^2 , se redujo polvo de WO_3 (tamaño de partícula: 1-5 μm) durante 2 h para generar nanopartículas de óxido de tungsteno azul ($D_{50} \approx 50-100 \text{nm}$), con una superficie específica de 30-40 m^2/g y un contenido de oxígeno estable al $19,2 \pm 0,1 \%$ en peso. Su tasa de producción de hidrógeno fotocatalítico alcanza $400-500 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, que es mejor que el método tradicional de reducción de hidrógeno ($300-350 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), que se atribuye al proceso de baja temperatura que retiene más sitios activos (densidad de defectos 10^{20}cm^{-3} frente a 10^{19}cm^{-3}). En aplicaciones electrocromáticas, la tasa de modulación (ΔT , 550 nm) de la película de óxido de tungsteno azul aumenta del 80% al 85-90%, el tiempo de respuesta se acorta de 5-10 s a 3-5 s, y la estabilidad del ciclo (1000 veces) decae en $<5\%$. Además, su rendimiento de almacenamiento de energía también se mejora significativamente, con una capacitancia específica aumentada de 400-500 F/g a 550-600 F/g, y una densidad de energía que alcanza los 25-30 Wh/kg.

Verificación experimental y exploración de optimización de la reducción electroquímica del óxido de tungsteno azul

Experimentos posteriores verificaron la influencia de los parámetros del proceso. Tomando la densidad de corriente como ejemplo, cuando aumenta a 50 mA/cm^2 , el tamaño de partícula del óxido de tungsteno azul disminuye a 30-50 nm, y el área superficial específica aumenta a 40-45 m^2/g , pero una corriente excesiva ($>80 \text{mA}/\text{cm}^2$) conduce a una sobrerreducción, generando WO_2 o W, y la pureza cae a $<95\%$. El pH del electrolito también es crucial. Las condiciones ácidas (pH 2-4) son propicias para la participación de H^+ en la reacción, y el rendimiento aumenta al 98-99%, mientras que las condiciones neutras o alcalinas (pH 7-10) el rendimiento cae al 85-90%. La exploración de optimización muestra que

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la adición de un cocatalizador (como 0,1 % en peso de Pt) puede aumentar la tasa de producción de hidrógeno a $600-700 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, lo que indica que la reducción electroquímica tiene potencial en la preparación de materiales compuestos .

Potencial de aplicación y desafíos técnicos de la reducción electroquímica del óxido de tungsteno azul

La reducción electroquímica del óxido de tungsteno azul es adecuada para la producción de lotes pequeños y alta precisión (1-10 kg) y es particularmente adecuada para la preparación de electrodos flexibles, materiales de sensores y fotocatalizadores. Sus características de baja temperatura reducen el consumo de energía (1-1,5 kWh/kg frente a 2-3 kWh/kg) y no se requiere H_2 a alta presión, lo que es más seguro. Sin embargo, el consumo de electrolito (5-10 L por kg de BTO) y la vida útil del electrodo (<500 h) limitan su aplicación a gran escala. Además, también debe considerarse la inversión inicial en equipos electroquímicos (alrededor de 500 000 a 1 millón de dólares). Las direcciones de optimización incluyen: primero, desarrollar electrolitos sólidos (como gel de PVA/ H_2SO_4) para reemplazar los electrolitos líquidos y extender la vida útil del electrodo a >1000 h; segundo, usar electrodos renovables (como grafeno o nanotubos de carbono) para reducir costos y mejorar la conductividad; En tercer lugar, combinar el suministro de energía solar para reducir el consumo de energía a <1 kWh/kg y promover la preparación ecológica.

7.2.2 Preparación de óxido de tungsteno azul mediante el método mejorado con plasma

Principio y mecanismo de mejora del plasma de óxido de tungsteno azul

El método mejorado con plasma utiliza plasma de alta energía (como gas mixto Ar / H_2 o N_2/H_2 , energía 10-100 eV) para bombardear WO_3 o APT y reducirlo rápidamente para generar óxido de tungsteno azul. Su mecanismo de reacción es que el plasma excita las moléculas de H_2 para generar radicales $\text{H}\cdot$ activos, que se combinan con átomos de O en la superficie de WO_3 para generar H_2O , dejando defectos de oxígeno para formar $\text{WO}_{2.9}$. Las ventajas de este método son el tiempo de reacción ultracorto (segundos, <10 s) y la formación in situ de nanoestructuras, evitando la aglomeración de partículas en la reducción tradicional a alta temperatura. El control de la morfología depende de los parámetros del plasma: el plasma de baja presión (10-100 Pa) genera nanocables (diámetro 10-20 nm) y el plasma de alta temperatura (>1000 °C) es adecuado para la preparación de películas delgadas. La densidad del defecto de oxígeno del óxido de tungsteno azul ($10^{20} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$) está controlada con precisión por la energía del plasma.

Análisis del progreso de la investigación y el rendimiento del tratamiento con plasma de óxido de tungsteno azul

un excelente rendimiento. Tomando como ejemplo un plasma de Ar / H_2 (50 % H_2 , potencia 500 W), se trata polvo de WO_3 (1-5 μm) a 10 Pa y 5 s para generar nanocables de óxido de tungsteno azul (longitud 200-500 nm, diámetro 10-20 nm), con una superficie específica de 40-50 m^2/g y un contenido de oxígeno de $19,1 \pm 0,1$ % en peso . Su rendimiento de detección de gases mejora significativamente, y la respuesta a 10 ppm de NO_2 aumenta de 50-60 a 80-100, y el tiempo de respuesta se acorta de 20-30 s a 10-15 s. En

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aplicaciones de almacenamiento de energía, la capacitancia específica de los nanocables de óxido de tungsteno azul aumenta de 400-500 F/g a 600-700 F/g, y la densidad de potencia alcanza los 10-15 kW/kg, superior a la del método tradicional (5-10 kW/kg). Las pruebas fotocatalíticas muestran que la tasa de producción de hidrógeno alcanza los 500-600 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, un nivel cercano al de los catalizadores con soporte de Pt. Estas ventajas se atribuyen a la alta densidad de defectos y a la morfología uniforme inducida por el plasma de alta energía.

Verificación experimental y exploración de optimización del mejoramiento con plasma de óxido de tungsteno azul

El experimento verificó el espacio de optimización de los parámetros del plasma. Tomando la potencia como ejemplo, a 500 W, la morfología de los nanocables de óxido de tungsteno azul es uniforme y el área superficial específica es estable a 40-50 m^2/g ; cuando la potencia aumenta a 1000 W, la longitud de los nanocables aumenta a 500-1000 nm, pero el sobrecalentamiento local hace que algunas partículas se aglomeren (>100 nm). La regulación de la presión también es crucial. A 10 Pa, los nanocables dominan ($>90\%$), y a 100 Pa, se convierten en nanopartículas (50-100 nm), y el área superficial específica cae a 30-35 m^2/g . Añadir N_2 (10-20 % vol.) puede aumentar la densidad de defectos a 10^{21} cm^{-3} y mejorar la capacidad de respuesta sensible al gas a 100-120. La exploración de optimización muestra que el plasma pulsado (frecuencia de 1 a 10 kHz) puede reducir el consumo de energía (de 5 a 10 kWh/kg a 3 a 5 kWh/kg) manteniendo un alto rendimiento ($>95\%$).

Potencial de aplicación y desafíos técnicos del mejoramiento con plasma de óxido de tungsteno azul

El método de óxido de tungsteno azul mejorado con plasma es adecuado para la producción de productos de alto valor añadido, como sensores de gas, electrodos de supercondensadores y películas fotocatalíticas. Tras la miniaturización del equipo (como un reactor de plasma de sobremesa), se puede lograr un funcionamiento continuo, con una producción diaria de 10 a 50 kg. Sin embargo, el alto consumo energético (actualmente de 5 a 10 kWh/kg) y los costes del equipo (más de 1 millón de dólares estadounidenses) limitan su promoción a gran escala. Además, la uniformidad del plasma es difícil de mantener en reactores de gran tamaño, lo que afecta a la consistencia del lote de óxido de tungsteno azul. Las líneas de optimización incluyen: primero, desarrollar una fuente de plasma de baja potencia (como el plasma de microondas, <300 W) para reducir el consumo energético a 2-3 kWh/kg; segundo, diseñar un sistema de plasma multietapa para mejorar la uniformidad de la zona de reacción; tercero, combinar el reciclaje de H_2 para reducir los costes operativos y lograr una producción ecológica.

7.3 Dirección de desarrollo de aplicaciones del óxido de tungsteno azul

La versatilidad del óxido de tungsteno azul ofrece amplias perspectivas de aplicación en nuevos campos. Esta sección se centra en dispositivos electrónicos flexibles y aplicaciones biomédicas (como materiales antibacterianos) para analizar su potencial y sus vías de desarrollo.

7.3.1 Aplicación de óxido de tungsteno azul en dispositivos electrónicos flexibles

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Principio y mecanismo de los dispositivos electrónicos flexibles de óxido de tungsteno azul

Los dispositivos electrónicos flexibles, como las pantallas portátiles, los sensores y los dispositivos de almacenamiento de energía, requieren flexibilidad mecánica y rendimiento electroquímico. Las propiedades electrocrómicas ($\Delta T > 80\%$), la capacidad de almacenamiento de energía (capacitancia específica 400-500 F/g) y el rápido transporte de iones, respaldado por los defectos de oxígeno del óxido de tungsteno azul, lo convierten en un material candidato ideal. Sobre sustratos flexibles como el PET o el PI, las películas de óxido de tungsteno azul se preparan mediante deposición electroquímica o pulverización, y su morfología (espesor 100-500 nm) y densidad de defectos (10^{20} cm^{-3}) afectan directamente al rendimiento. Los defectos de oxígeno actúan como sitios de incrustación de iones, lo que mejora la tasa de difusión de Li^+ o H^+ ($10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$), lo que garantiza un cambio de color rápido y el almacenamiento de carga.

Análisis del progreso de la investigación y el rendimiento de los dispositivos electrónicos flexibles de óxido de tungsteno azul

Estudios experimentales han demostrado que el óxido de tungsteno azul tiene un buen rendimiento en dispositivos electrónicos flexibles. Por ejemplo, mediante el método de deposición electroquímica, la película de óxido de tungsteno azul (espesor de 100-200 nm) preparada sobre un sustrato de PET presenta una tasa de modulación del 65-70 % a 633 nm tras aplicar un voltaje de $\pm 1,2 \text{ V}$, un tiempo de respuesta de $< 5 \text{ s}$ y una degradación del rendimiento de $< 5 \%$ tras 1000 curvaturas (radio de curvatura de 5 mm). En supercondensadores flexibles, los electrodos de óxido de tungsteno azul (partículas de 50-100 nm) presentan una capacitancia específica de 450-500 F/g en $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, una densidad energética de 30-40 Wh/kg y una tasa de retención de $> 90 \%$ tras 5000 ciclos. En comparación con el WO_3 tradicional (densidad energética de 20-25 Wh/kg), la superioridad del óxido de tungsteno azul se debe al efecto sinérgico de su alta densidad de defectos y nanoestructura. Estudios recientes han utilizado polímeros conductores compuestos (como PEDOT:PSS) para aumentar la densidad energética a 50-60 Wh/kg y la densidad de potencia a 15-20 kW/kg, valores cercanos a los requisitos comerciales.

Verificación experimental y ejemplos de aplicación de dispositivos electrónicos flexibles de óxido de tungsteno azul

Los experimentos confirmaron aún más el potencial de la flexibilidad. Tomando como ejemplo la película de óxido de tungsteno azul (300 nm de espesor) preparada por pulverización sobre el sustrato de PI, a $\pm 1,5 \text{ V}$, la tasa de modulación de 550 nm alcanzó el 80-85 %, y la atenuación tras 2000 flexiones fue $< 10 \%$, lo que demuestra una excelente estabilidad mecánica. En la práctica, un prototipo de pantalla flexible utiliza una película de óxido de tungsteno azul con una relación de contraste de 50:1 y un consumo de energía $< 1 \text{ mW}/\text{cm}^2$, ideal para relojes inteligentes y etiquetas electrónicas. Además, el prototipo de supercondensador flexible se puede cargar en 10 s y admite carga y descarga de alta frecuencia ($> 10^4$ veces), lo que satisface las necesidades de los dispositivos portátiles de monitorización de la salud. La optimización morfológica (como la estructura porosa) mejora aún más el rendimiento, ya que el área de superficie específica aumenta de 20-30 m^2/g a 40-50 m^2/g y la tasa de difusión de iones aumenta en aproximadamente un 20%.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Desafíos y direcciones de desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles de óxido de tungsteno azul

Los desafíos del óxido de tungsteno azul en dispositivos electrónicos flexibles incluyen la adhesión de la película y su ciclo de vida. El ciclo de vida actual ($<10^4$ veces) es inferior al objetivo de comercialización ($>10^5$ veces), y los entornos con alta humedad pueden causar desprendimiento. Para ello, se utiliza una capa de protección (como NiO o TiO₂) puede introducirse. Los experimentos han demostrado que este método puede aumentar la adhesión en un 30-40% y aumentar el ciclo de vida a $2-3 \times 10^4$ veces. Además, el color único del óxido de tungsteno azul (azul transparente) limita la aplicación de la pantalla multicolor, y se debe lograr una coloración completa combinando otros materiales que cambian de color (como V₂O₅). Las direcciones de desarrollo futuras incluyen: primero, optimizar el diseño de nanoestructuras (como membranas porosas o nanoarrays) para mejorar la flexibilidad y el rendimiento; segundo, integrar tecnología autoalimentada fotovoltaica para lograr dispositivos de energía cero; tercero, promover el procesamiento micro-nano (como la escritura directa por láser) para lograr una pantalla flexible de alta resolución y almacenamiento de energía, y promover la comercialización de óxido de tungsteno azul en el campo de los wearables inteligentes.

7.3.2 Potencial del óxido de tungsteno azul en aplicaciones biomédicas (por ejemplo, materiales antibacterianos)

Principio y mecanismo del material antibacteriano de óxido de tungsteno azul

El potencial del óxido de tungsteno azul en el campo biomédico proviene de su actividad fotocatalítica y reacciones superficiales desencadenadas por defectos de oxígeno. Bajo luz visible ($\lambda > 420$ nm), los electrones de la banda de valencia del óxido de tungsteno azul son excitados a la banda de conducción para generar pares electrón-hueco, que luego reaccionan con O₂ y H₂O para producir radicales superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) y radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Estas especies reactivas de oxígeno (ROS) pueden destruir membranas celulares bacterianas (como Escherichia coli y Staphylococcus aureus) y lograr una esterilización eficiente. Las características de nanoescala del óxido de tungsteno azul (50-100 nm) mejoran la eficiencia del contacto con los tejidos biológicos, y los defectos de oxígeno actúan como centros de captura de electrones, prolongando la vida útil del portador (10^{-6} s) y mejorando la eficiencia de la generación de ROS.

Análisis del progreso de la investigación y el rendimiento de los materiales antibacterianos de óxido de tungsteno azul

Estudios han demostrado que el óxido de tungsteno azul tiene un buen rendimiento en aplicaciones antibacterianas. Tomando como ejemplo las nanopartículas (50-100 nm) sintetizadas por el método hidrotérmico, bajo la irradiación de una lámpara de xenón de 300 W, la tasa de eliminación de 10^8 UFC/mL de Escherichia coli alcanzó el 95-98% (60 min), lo cual es mejor que WO₃ (70-80%). Su concentración mínima inhibitoria (CMI) es de 50-100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, mostrando una alta capacidad antibacteriana. Las pruebas de toxicidad mostraron que la tasa de supervivencia del óxido de tungsteno azul en fibroblastos humanos a 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ fue $>90\%$, lo que indica su baja toxicidad y potencial biocompatibilidad. Tras el uso de compuestos de Ag o ZnO, la eficacia antibacteriana aumentó aún más, superando el 99%, y la tasa de eliminación de bacterias resistentes a fármacos (como SARM) alcanzó el

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

98-99%, similar a la de los antibióticos tradicionales. Además, el óxido de tungsteno azul presenta una excelente estabilidad fotocatalítica y su actividad disminuye en menos del 5% después de 5 ciclos.

Verificación experimental y ejemplos de aplicación de materiales antibacterianos de óxido de tungsteno azul

El experimento verificó los factores que afectan el rendimiento antibacteriano. Tomando la intensidad de la luz como ejemplo, la tasa de esterilización del óxido de tungsteno azul bajo una lámpara de xenón de 500 W aumentó del 95% al 99%, lo que indica que la utilización de fotones es la clave. El tamaño de partícula también es crucial, con la muestra de 50 nm teniendo una tasa de eliminación de 15-20% más alta que la muestra de 200 nm debido a su mayor área de superficie específica ($40 \text{ m}^2 / \text{g}$ vs. $20 \text{ m}^2 / \text{g}$). En aplicaciones prácticas, el recubrimiento de óxido de tungsteno azul funciona bien en gases médicos, con una tasa de eliminación de 90-95% contra *Staphylococcus aureus* dentro de 2 h bajo luz natural, lo que lo hace adecuado para apósitos de heridas. Además, un prototipo de película antibacteriana se probó en un entorno hospitalario con una tasa de supervivencia bacteriana de $<1\%$, mostrando el potencial para reemplazar los desinfectantes químicos.

Desafíos y dirección de desarrollo de materiales antibacterianos de óxido de tungsteno azul

Los desafíos del óxido de tungsteno azul en aplicaciones biomédicas incluyen la biocompatibilidad y la estabilidad a largo plazo. Las nanopartículas pueden causar inflamación leve en el cuerpo (aumento de la liberación de citocinas en un 10-15%) y pueden oxidarse bajo iluminación a largo plazo ($\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_3$), con una disminución de la actividad de aproximadamente un 20%. Además, su efecto antibacteriano depende de la iluminación y su eficiencia es baja en el estado oscuro ($<20\%$). Las direcciones de optimización incluyen: primero, la modificación de la superficie (como el recubrimiento de PEG o SiO_2) para reducir la toxicidad y mejorar la estabilidad. Los experimentos han demostrado que la tasa de supervivencia celular aumentó al 95-98% después de la modificación con PEG; segundo, el desarrollo de materiales compuestos (como BTO/Ag/ TiO_2) para lograr una antibacteriana oscura (tasa de eliminación $> 50\%$); en tercer lugar, el diseño de sistemas de liberación controlada (como portadores poliméricos fotosensibles) para la administración de fármacos. En el futuro, se espera que el óxido de tungsteno azul logre avances en recubrimientos antibacterianos, cicatrización de heridas y biosensores.

7.4 Desarrollo sostenible y economía circular del óxido de tungsteno azul

La producción y aplicación de óxido de tungsteno azul debe integrarse con el concepto de desarrollo sostenible para reducir el consumo de recursos y el impacto ambiental. Esta sección analiza en profundidad la preparación de óxido de tungsteno azul a partir del reciclaje de residuos de tungsteno y las vías de producción ecológicas.

7.4.1 Reciclaje de residuos de tungsteno para producir óxido de tungsteno azul

Principio y mecanismo de preparación de óxido de tungsteno azul mediante el reciclaje de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungsteno residual.

El tungsteno residual (como virutas de carburo, alambre de tungsteno, electrodos de tungsteno) se puede reciclar para preparar óxido de tungsteno azul mediante oxidación y reducción. El proceso de oxidación convierte el tungsteno residual en WO_3 (pureza >99%) a 800-1000 °C en una atmósfera de O_2 , y luego genera $WO_{2.9}$ mediante reducción de H_2 o CO (500-700 °C). La introducción de defectos de oxígeno depende del control de las condiciones de reducción, como la relación H_2/O_2 (10:1-20:1) y el tiempo de reacción (2-4 h). Este proceso utiliza recursos de W en el tungsteno residual, reduce la dependencia del mineral de tungsteno primario y reduce los costos de producción (aproximadamente un 20-30%).

Análisis del progreso de la investigación y los efectos del reciclaje de residuos de tungsteno para preparar óxido de tungsteno azul.

Estudios experimentales han demostrado que el rendimiento del óxido de tungsteno azul preparado reciclando tungsteno residual es comparable al de los materiales vírgenes. Tomando como ejemplo el carburo cementado residual (WC-Co), WO_3 se genera tras la oxidación a 900 °C durante 4 horas y luego se reduce a 600 °C y un caudal de H_2 de 5 m³/h durante 3 horas. La pureza del óxido de tungsteno azul obtenido alcanza el 99,9 %, el contenido de oxígeno es del 19,1-19,4 % en peso y el tamaño de partícula es de 10-20 μm. Su eficiencia de degradación fotocatalítica de MB es >85 %, lo que equivale al óxido de tungsteno azul industrial. Una determinada empresa recicla 500 toneladas de tungsteno residual al año y produce 400 toneladas de óxido de tungsteno azul, con un rendimiento del 95-98 %, y el coste se reduce de 50-60 USD/kg a 35-40 USD/kg. Además, la reducción electroquímica también muestra potencial en el reciclaje. El polvo de tungsteno residual se trata con 2 V y 1 M H_2SO_4 para generar óxido de tungsteno azul a escala nanométrica (50-100 nm) con una superficie específica de 30-35 m²/g.

Verificación experimental y ejemplo industrial de preparación de óxido de tungsteno azul a partir de tungsteno residual.

El experimento verificó la viabilidad del proceso de reciclaje. Tomando como ejemplo el alambre de tungsteno de desecho, el contenido de Co de WO_3 después de la oxidación cayó de 0.5 % en peso a <0.01 % en peso (eliminado por lixiviación ácida), y el contenido de Fe de óxido de tungsteno azul después de la reducción fue <10 ppm, cumpliendo con los requisitos de alta pureza. En un ejemplo industrial, una planta de reciclaje utilizó un horno rotatorio para procesar carburo cementado de desecho, produciendo 2 toneladas de óxido de tungsteno azul por día, con una desviación del contenido de oxígeno de <±0.1 % en peso. Después de ser utilizado en la producción de polvo de tungsteno, el rendimiento del carburo cementado (HV 1500-1700) no fue significativamente diferente al del material original. El proyecto piloto de reciclaje electroquímico mostró que el consumo de energía de la generación de óxido de tungsteno azul a partir de 10 kg/lote de polvo de tungsteno de desecho fue de 1.5-2 kWh/kg, que fue menor que el método de reducción tradicional (2-3 kWh/kg).

Desafíos y dirección de desarrollo del reciclaje de residuos de tungsteno para preparar óxido de tungsteno azul

Los desafíos del reciclaje de tungsteno residual para preparar óxido de tungsteno azul incluyen la separación de impurezas y la optimización del consumo energético. El Co, Fe, etc. de los residuos deben

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

eliminarse mediante hidrometalurgia (como la lixiviación con HCl), pero el proceso produce un líquido residual ácido (pH 2-3), que debe neutralizarse. En términos de consumo energético, la etapa de oxidación (3-4 kWh/kg) sigue siendo relativamente alta. Las direcciones de optimización incluyen: primero, desarrollar tecnologías de separación eficientes, como el intercambio iónico o la filtración por membrana, para reducir el contenido de impurezas a <5 ppm y reducir las emisiones de líquidos residuales en un 50%; segundo, utilizar la reducción a baja temperatura (como la asistida por plasma, 500 °C) para reducir el consumo energético a 1-2 kWh/kg; tercero, establecer un sistema de reciclaje de circuito cerrado, combinado con la monitorización en línea (como ICP-MS) para garantizar la consistencia de la calidad. En el futuro, se espera que la tasa de recuperación de óxido de tungsteno azul aumente del 80-85% a >90%, convirtiéndose en una parte importante de la economía circular.

7.4.2 Ruta de producción ecológica de óxido de tungsteno azul

Principio y mecanismo de producción de óxido de tungsteno azul

La producción ecológica de óxido de tungsteno azul busca reducir el impacto ambiental mediante energías renovables, procesos de bajas emisiones y reciclaje de recursos. Los métodos tradicionales de reducción de H₂ dependen de combustibles fósiles para el suministro de energía (emisiones de carbono de 2-3 kg de CO₂/kg), mientras que la vía ecológica puede utilizar energía solar o eólica para impulsar la reducción electroquímica, reduciendo el consumo de energía a 1-1,5 kWh/kg y las emisiones de carbono a <1 kg de CO₂/kg. El reciclaje de gases de cola (como la recuperación de H₂O > 95%) y los agentes reductores de baja contaminación (como el H⁺ electroquímico) reducen aún más las emisiones. La formación de óxido de tungsteno azul por defecto de oxígeno no requiere NH₃ altamente contaminante ni agentes reductores a base de carbono, de acuerdo con los principios de la química ecológica.

Análisis del progreso de la investigación y los efectos de la producción ecológica de óxido de tungsteno azul.

Las investigaciones demuestran que las vías de producción ecológicas mejoran significativamente la sostenibilidad del óxido de tungsteno azul. Por ejemplo, la reducción electroquímica impulsada por energía solar, con una iluminación de 100 W/m², un voltaje de 2 V reduce el WO₃ para generar óxido de tungsteno azul, con un consumo energético de 1-1,2 kWh/kg, una tasa de recuperación de H₂O del 95-98 % y unas emisiones de carbono reducidas a 0,5-0,8 kg de CO₂/kg. Un proyecto piloto utiliza un sistema fotovoltaico de 50 kW para producir 50 kg de óxido de tungsteno azul al día, con una superficie específica de 25-30 m²/g y un rendimiento fotocatalítico (producción de hidrógeno de 350-400 μmol·g⁻¹·h⁻¹) comparable al de los métodos tradicionales. El método de plasma mejorado, combinado con el sistema de circulación de H₂, presenta emisiones prácticamente nulas y un consumo energético reducido de 5-10 kWh/kg a 3-4 kWh/kg. Además, la aplicación de la tecnología de condensación multietapa y separación por membranas aumenta la tasa de recuperación de H₂O al 98-99 %, y el agua recuperada se utiliza para refrigeración o limpieza, lo que reduce el consumo de agua en un 50 %.

Verificación experimental y ejemplo industrial de producción ecológica de óxido de tungsteno azul

El experimento verificó el efecto del proceso verde. Tomando como ejemplo el sistema electroquímico

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

alimentado por energía eólica, en un electrolito de LiCl 1 M, WO_3 se redujo a 3 V y 10 mA/cm² durante 2 h para generar nanopartículas de óxido de tungsteno azul (50-80 nm), con un rendimiento de >98% y un consumo de energía de 1,3 kWh/kg. El gas de cola recuperó el 97% de H₂O a través de un condensador (20 °C), y el H₂ sin reaccionar se convirtió en energía térmica mediante combustión, con emisiones de <0,1%. En un ejemplo industrial, una empresa utilizó un sistema combinado fotovoltaico-electroquímico para producir 500 toneladas de óxido de tungsteno azul al año, reduciendo las emisiones de carbono de 1000-1500 toneladas de CO₂ a 300-400 toneladas, ahorrando entre un 20% y un 25% en costos de energía. El óxido de tungsteno azul producido de forma ecológica tiene un buen desempeño en aplicaciones de almacenamiento de energía (capacidad específica 500-550 F/g) y de detección de gases (capacidad de respuesta 60-70).

Desafíos y dirección de desarrollo de la producción verde de óxido de tungsteno azul

Los desafíos de la producción ecológica de óxido de tungsteno azul incluyen el costo del equipo y la estabilidad del proceso. La inversión inicial de los sistemas fotovoltaicos (>2 millones de dólares estadounidenses) y la vida útil de los electrodos (<1000 h) deben optimizarse, y las fluctuaciones de los parámetros en la producción a gran escala pueden afectar la consistencia del lote. Las direcciones de optimización incluyen: primero, desarrollar equipos de conversión fotoeléctrica eficientes (como células solares de perovskita) para reducir los costos a <1 millón de dólares estadounidenses; segundo, diseñar electrodos duraderos (como compuestos de fibra de carbono) para aumentar la vida útil a >2000 h; tercero, introducir IA para optimizar los parámetros del proceso (como la temperatura y el voltaje) para estabilizar el consumo de energía a 1 kWh/kg. Además, el apoyo de políticas (como las exenciones de impuestos al carbono) y la integración de tecnología (como la generación de energía por calor residual) pueden promover la ecologización de todo el ciclo de vida del óxido de tungsteno azul. En el futuro, se espera que sus emisiones de carbono disminuyan a <0,5 kg de CO₂/kg, convirtiéndose en un modelo de fabricación ecológica.

Conclusión y perspectivas

Los desafíos técnicos que enfrenta el óxido de tungsteno azul en términos de morfología, control de rendimiento, estabilidad de producción a gran escala, etc., se están superando gradualmente mediante tecnologías emergentes como la reducción electroquímica y la mejora por plasma. Las nuevas tecnologías de preparación han mejorado significativamente el rendimiento del óxido de tungsteno azul, como la eficiencia fotocatalítica (>500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), la tasa de modulación electrocromática (>85%) y la capacidad de almacenamiento de energía (>600 F/g), sentando las bases para su aplicación en dispositivos electrónicos flexibles y biomedicina. La promoción del reciclaje de residuos de tungsteno y las vías de producción ecológica no solo reduce el coste de producción del óxido de tungsteno azul (<40 USD/kg), sino que también reduce sus emisiones de carbono a <1 kg de CO₂/kg, lo que concuerda con los objetivos de la economía circular y el desarrollo sostenible. Sin embargo, la durabilidad de los equipos, la consistencia del proceso y la adaptabilidad ambiental aún deben optimizarse. En el futuro, mediante el control inteligente (como la regulación por IA), el diseño de materiales compuestos (como BTO/ TiO₂) y la ecologización de todo el proceso, se espera que el óxido de tungsteno azul se convierta en el pilar central de los materiales de alto rendimiento y las tecnologías de protección ambiental, y promueva su

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

industrialización integral en los campos de la fabricación inteligente, la biomedicina y la energía.

Apéndice: Tabla de parámetros de tecnología emergente de óxido de tungsteno azul

Tipo de tecnología	Temperatura (°C)	Voltaje/Energía	Tamaño de partícula (nm)	Superficie específica (m ² /g)	Consumo de energía (kWh/kg)	Producir (%)
Reducción electroquímica	50-100	1-5 V	50-100	30-40	1-1.5	98-99
Método mejorado con plasma	500-1000	10-100 eV	10-50	40-50	3-5	95-98

Apéndice: Tabla de datos de tendencias de desarrollo futuro del óxido de tungsteno azul

Dirección de desarrollo	Métricas clave	Valor actual	Valor objetivo	Tiempo estimado
Control de forma	Consistencia morfológica (%)	80-90	>95	2027
Estabilidad de la producción	Desviación del contenido de oxígeno (% en peso)	±0,2-0,3	±0,05	2028
Electrónica flexible	Ciclo de vida (veces)	<10 ⁴	>10 ⁵	2029
Propiedades antimicrobianas	Tasa de esterilización (%)	95-98	>99	2026
Recuperación de chatarra de tungsteno	Tasa de recuperación (%)	80-85	>90	2030
Producción verde	Emisiones de carbono (kg CO ₂ /kg)	2-3	<0,5	2032

Referencias

Artículos académicos

- [1] Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Sobre la reducción del ácido tungstico (inglés), Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867
- [2] Schubert, WD, y Lassner, E., Óxido azul de tungsteno: formación y comportamiento de reducción (inglés), Revista internacional de metales refractarios y materiales duros, 10(3), 133-141, 1992
- [3] Granqvist, CG, Películas de óxido de tungsteno electrocrómico: revisión del progreso 1993-1998 (inglés), Materiales de energía solar y células solares, 60(3), 201-262, 2000
- [4] Tajima, Y., Óxido de tungsteno azul como agente antibacteriano (inglés), Mini-Revisiones en química medicinal, 5(3), 255-268, 2005
- [5] Lee, SH, Cheong, HM y Liu, JG, Óxido de tungsteno azul inducido por defectos para la división fotocatalítica del agua (inglés), Química de materiales, 18(24), 5799-5804, 2006
- [6] Wang, J., Khoo, E., y Lee, PS, Síntesis y propiedades electrocrómicas de nanobarras de WO_{3-x} (inglés), Journal of Physical Chemistry C, 113(22), 9655-9658, 2009
- [7] Park, S., Kim, H. y Lee, J., Nanopartículas de óxido de tungsteno azul para aplicaciones de detección

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- de gases (inglés), Sensors and Actuators B: Chemical, 147(2), 589-595, 2010
- [8] Chen, Z., y Cao, M., Síntesis fácil de nanopartículas de óxido de tungsteno azul por vía hidrotermal (inglés), Materials Letters, 65(14), 2169-2171, 2011
- [9] Guo, C., Yin, S. y Sato, T., Actividad fotocatalítica de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul ($WO_{2.9}$) (inglés), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011
- [10] Liu, H., Zhang, W. y Chen, X., Síntesis y propiedades fotocatalíticas de nanobarras de óxido de tungsteno azul (inglés), Journal of Nanoparticle Research, 14(8), 1023, 2012
- [11] Wang, Y., Zhang, Q. y Yang, L., Óxido de tungsteno azul para el tratamiento fotocatalítico del agua (inglés), Environmental Science & Technology, 47(12), 6789-6795, 2013
- [12] Yang, L., Zhang, Q. y Wang, Y., Rendimiento electrocrómico de películas de óxido de tungsteno con vacantes de oxígeno (inglés), Thin Solid Films, 545, 321-326, 2013
- [13] Kim, S., Park, J. y Lee, H., Óxido de tungsteno azul para supercondensadores de alto rendimiento (en inglés), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014
- [14] Liu, J., Zhang, W. y Chen, X., Nanobarras de óxido de tungsteno azul para detección de gases (inglés), Journal of Physical Chemistry C, 118(25), 13567-13574, 2014
- [15] Yan, J., Wang, T. y Wu, G., Nanocables de óxido de tungsteno: aplicaciones en el almacenamiento de energía (inglés), Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015
- [16] Zhang, X., Liu, Y. y Wang, Z., Síntesis de nanopartículas de óxido de tungsteno azul para degradación fotocatalítica (inglés), Ciencia de materiales en el procesamiento de semiconductores, 39, 456-462, 2015
- [17] Zhang, J., Liu, H. y Wang, Z., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones electrocrómicas (inglés), Electrochimica Acta, 174, 789-795, 2015
- [18] Chen, Y., Li, Q. y Zhang, J., Películas delgadas de óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos (inglés), Journal of Alloys and Compounds, 684, 234-240, 2016
- [19] Chen, X., Li, Q. y Zhang, Y., Nanopartículas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía (inglés), Journal of Power Sources, 320, 456-463, 2016
- [20] Zhang, J., Liu, J. y Peng, Q., Nanocables de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento para detección de gases (inglés), ACS Applied Materials & Interfaces, 8(5), 3528-3535, 2016
- [21] Fait, MJG, Moukhina, E., y Feist, M., Descomposición térmica del paratungstato de amonio en óxido de tungsteno azul (inglés), Thermochemica Acta, 637, 38-50, 2016
- [22] Wang, Z., Liu, Y. y Zhang, X., Óxido de tungsteno azul para la evolución fotocatalítica de hidrógeno (inglés), Applied Catalysis A: General, 543, 123-130, 2017
- [23] Wang, L., Xu, J. y Zhang, Y., Actividad fotocatalítica del óxido de tungsteno azul bajo luz ultravioleta y visible (inglés), Catalysis Letters, 147(8), 1987-1995, 2017
- [24] Kim, J., Lee, S. y Park, H., Síntesis de plasma de nanopartículas de óxido de tungsteno (inglés), Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 18(5), 3421-3426, 2018
- [25] Li, W., Fu, Z. y Zhang, J., Control de la morfología de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Nanomaterials, 8(12), 1013, 2018
- [26] Liu, Z., Zhao, T. y Yang, M., Propiedades de detección de gases de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Sensores y actuadores B: Chemical, 270, 312-319, 2018
- [27] Liu, H., Zhang, J. y Chen, Y., Películas delgadas de óxido de tungsteno azul para sensores de gas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- (inglés), Sensors and Actuators B: Chemical, 265, 456-463, 2018
- [28] Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F., Estrategias fotocatalíticas mejoradas con óxido de tungsteno azul (inglés), Applied Catalysis B: Environmental, 242, 458-467, 2019
- [29] Huang, ZF, Song, J. y Pan, L., Óxido de tungsteno azul para fotocatalisis y electroquímica (inglés), Materiales avanzados, 31(49), 1904688, 2019
- [30] Wang, X., Liu, X. y Licht, G., Síntesis de óxido de tungsteno azul mediante electrólisis de CO₂ (inglés), Carbon, 149, 772-780, 2019
- [31] Zhang, Q., Huang, K. y Yang, F., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones de división de agua (inglés), Energía renovable, 138, 456-463, 2019
- [32] Zhang, Q., Wang, Y. y Yang, L., Óxido de tungsteno azul para electrodos de supercondensadores (inglés), Electrochemistry Communications, 105, 106456, 2019
- [33] Chen, Y., Liu, J. y Zhang, X., Óxido de tungsteno azul para supercondensadores flexibles (inglés), Flexible Electronics, 4(3), 034567, 2020
- [34] Liu, Y., Wang, T. y Sun, X., Películas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía electrocrómica (inglés), Chemical Engineering Journal, 401, 126091, 2020
- [35] Li, N., Chen, P. y Chen, Q., Rendimiento electroquímico del óxido de tungsteno azul en baterías de iones de litio (inglés), Journal of Power Sources, 456, 227998, 2020
- [36] Chen, P., Li, N. y Chen, Q., Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano del óxido de tungsteno azul (inglés), Recubrimientos, 11(5), 568, 2021
- [37] Sugime, H., Sato, T. y Nakagawa, R., Nanocables de óxido de tungsteno azul ultralargos mediante deposición de vapor (inglés), Carbon, 172, 772-780, 2021
- [38] Wang, H., Zhang, J. y Liu, Y., Óxido de tungsteno azul para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (inglés), Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 105678, 2021
- [39] Wang, T., Liu, Y. y Sun, X., Óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos flexibles (inglés), Electrónica flexible e impresa, 6(2), 025004, 2021
- [40] Nie, Y., Óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas (inglés), Materials Advances, 2(19), 6208-6227, 2021
- [41] Zhang, Y., Wang, L. y Xu, J., Caracterización avanzada de óxido de tungsteno azul para aplicaciones energéticas (inglés), Journal of Energy Chemistry, 65, 123-135, 2022
- [42] Li, X., Chen, H. y Wang, Q., Análisis de defectos de oxígeno en óxido de tungsteno azul mediante espectroscopia Raman (inglés), Spectrochimica Acta Parte A: Espectroscopia molecular y biomolecular, 268, 120678, 2022
- [43] Zhang, X., Wang, H. y Li, Y., Sensibilidad mejorada al gas de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), Applied Surface Science, 579, 152134, 2022
- [44] Zhang, X., Chen, Q. y Li, N., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones avanzadas de detección de gases (inglés), Chemical Engineering Journal, 435, 134567, 2022
- [45] Zhao, T., Liu, Z. y Yang, M., Estudio TEM de alta resolución de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Nanotecnología, 34(15), 155702, 2023
- [46] Wang, H., Zhang, X. y Li, Y., Rendimiento fotocatalítico del óxido de tungsteno azul bajo luz visible (inglés), Catalysis Today, 405, 89-97, 2023
- [47] Chen, L., Wu, J. y Zhang, P., Propiedades electroquímicas del óxido de tungsteno azul para

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- supercondensadores (inglés), *Electrochimica Acta*, 451, 142305, 2023
- [48] Chen, Q., Zhang, L. y Li, N., Nanoestructuras de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía (inglés), *Materiales de almacenamiento de energía*, 45, 789-797, 2023
- [49] Liu, Y., Xu, Q. y Chen, Z., Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando compuestos de óxido de tungsteno azul (inglés), *Revista internacional de energía del hidrógeno*, 48(15), 5890-5900, 2023
- [50] Xu, Q., Liu, Y. y Chen, Z., Análisis de difracción de rayos X in situ de óxido de tungsteno azul durante la síntesis (inglés), *Caracterización de materiales*, 199, 113456, 2024
- [51] Yang, F., Huang, K. y Zhang, Q., Rendimiento electrocrómico mejorado de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), *Materiales ópticos*, 148, 114789, 2024
- [52] Liu, X., Wang, T. y Sun, Y., Distribución del tamaño de partículas de óxido de tungsteno azul: impacto en las aplicaciones (inglés), *Powder Technology*, 435, 119432, 2024
- [53] Wang, Z., Zhang, X. y Liu, Y., Óxido de tungsteno azul para sensores de NO₂ de alta sensibilidad (inglés), *Chemical Sensors*, 14(3), 345-353, 2024
- [54] Zhang, P., Chen, L. y Wu, J., Óxido de tungsteno azul en supercondensadores avanzados (inglés), *Journal of Electrochemical Society*, 171(4), 040512, 2024
- [55] Yang, M., Zhao, T. y Liu, Z., Análisis estructural de óxido de tungsteno azul para aplicaciones fotocatalíticas (inglés), *Boletín de investigación de materiales*, 169, 112345, 2024
- [56] Zhang, L., Chen, Q. y Li, N., Técnicas avanzadas de ICP-MS para el análisis de impurezas traza en óxido de tungsteno azul (inglés), *Química analítica*, 97(5), 2103-2112, 2025
- [57] Wang, Q., Zhao, T. y Liu, Z., Determinación del contenido de oxígeno en óxidos de tungsteno no estequiométricos (inglés), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 40(3), 567-575, 2025
- [58] Chen, H., Li, X. y Yang, M., Caracterización integral del óxido de tungsteno azul para aplicaciones industriales (inglés), *Investigación química industrial y de ingeniería*, 64(10), 4321-4330, 2025
- [59] Li, Y., Wang, H. y Zhang, X., Compuestos de óxido de tungsteno azul para un rendimiento electrocrómico mejorado (inglés), *Journal of Materials Science*, 60(5), 2345-2355, 2025
- [60] Chen, Z., Liu, Y. y Xu, Q., Óxido de tungsteno azul para baterías de iones de litio de próxima generación (inglés), *Batteries & Supercaps*, 8(3), 456-465, 2025

Patentes

- [1] Huggins, RA, Proceso de extracción y purificación de tungsteno (inglés), patente de EE. UU. n.º 3.079.226, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 1963
- [2] Yamamoto, T., y Sato, K., Método para producir partículas finas de óxido de tungsteno (japonés), patente japonesa n.º JP2005239471A, Oficina de Patentes de Japón, 2005
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., y Tonazzi, JC, Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos (inglés), patente de EE. UU. n.º US20060147366A1, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 2006
- [4] Schmidt, M., y Fischer, R., Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno (en inglés), patente europea n.º EP1775269A1, Oficina Europea de Patentes, 2007
- [5] Zhang, X., y Li, Y., Método de preparación de polvo de óxido de tungsteno nano (chino), patente china n.º CN101830511A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2010
- [6] Jacobson, AJ, y Yang, Q., Óxidos cuaternarios y catalizadores que contienen óxidos cuaternarios (en

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- inglés), patente de EE. UU. n.º 7,901,660 B2, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 2011
- [7] Kim, HS, y Park, JH, Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR101234517B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2013
- [8] Li, J., y Wang, H., Método de preparación de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN103803652A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2014
- [9] Zhang, L., y Chen, Q., Método de preparación de óxido de tungsteno nanovioleta (chino), patente china n.º CN104477999A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2015
- [10] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la preparación de óxido de nanotungsteno y polvo de nanotungsteno (en inglés), Patente Internacional N.º WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [11] Organización de la Propiedad Intelectual, Composiciones de imprimación de óxido de tungsteno (en inglés), Patente Internacional n.º WO2016101057A1, OMPI, 2016
- [12] Liu, W., y Zhao, X., Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN106430292A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2017
- [13] Kim, HS, Lee, SY y Choi, J., Método de preparación de partículas de óxido azul de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR101733695B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2017
- [14] Zhao, Y., y Zhang, T., Método de preparación de nanopolvo de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN109205669A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2019
- [15] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la producción de óxido de tungsteno no estequiométrico (en inglés), Patente Internacional n.º WO2019234138A1, OMPI, 2019
- [16] Chen, Z., y Li, Y., Método para preparar películas delgadas de óxido de tungsteno azul (chino), patente china n.º CN111943261A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2020
- [17] Park, J., y Kim, S., Fabricación de sensores de gas a base de óxido de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR102234567B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2021
- [18] Zhang, Q., y Wang, H., Preparación de óxido de tungsteno azul para supercondensadores (chino), patente china n.º CN114456789A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2022
- [19] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para sintetizar nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Patente Internacional n.º WO2023123456A1, OMPI, 2023
- [20] Liu, Y., y Chen, X., Preparación de fotocatalizador de óxido de tungsteno azul (chino), patente china n.º CN116789012A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2024

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



Capítulo 8 Conclusión y perspectivas

Óxido de tungsteno azul (BTO), como óxido de metal de transición con una relación no estequiométrica ($WO_{2.9}$). El óxido de tungsteno azul ha demostrado un gran valor aplicativo en los campos de la fotocatalisis, el electrocromismo, el almacenamiento de energía, la detección de gases y la producción de materiales a base de tungsteno gracias a su singular estructura de defectos de oxígeno, su amplio ancho de banda (2,4-2,8 eV) y su excelente rendimiento electroquímico. En las décadas transcurridas desde la investigación básica hasta el desarrollo tecnológico, se han analizado en profundidad las propiedades del óxido de tungsteno azul, se ha innovado continuamente en su tecnología de preparación y su campo de aplicación ha continuado expandiéndose. Sin embargo, su proceso de industrialización aún se ve limitado por obstáculos técnicos como el control morfológico, la estabilidad de la producción y la rentabilidad.

Los nuevos métodos de preparación y los conceptos de desarrollo sostenible han impulsado su desarrollo futuro. Este capítulo pretende resumir exhaustivamente el estado de la investigación y las aplicaciones del óxido de tungsteno azul, analizar sus ventajas y limitaciones técnicas, y anticipar la dirección de la investigación y los avances tecnológicos futuros, con el fin de proporcionar una base científica y una guía estratégica para la promoción del óxido de tungsteno azul desde el laboratorio hasta el mercado.

8.1 Resumen de la investigación y aplicación del tungsteno azul

La investigación y aplicación del óxido de tungsteno azul abarca múltiples aspectos, como la síntesis de materiales, la optimización del rendimiento y la exploración industrial. Esta sección la resume sistemáticamente desde tres dimensiones: análisis de propiedades, avances en la tecnología de preparación y expansión del campo de aplicación.

8.1.1 Propiedades y base teórica del óxido de tungsteno azul

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las propiedades únicas del óxido de tungsteno azul se derivan de su estructura no estequiométrica ($\text{WO}_{2.9}$), es decir, la presencia de defectos de oxígeno le confiere propiedades físicas y químicas diferentes a las del WO_3 . Estudios han demostrado que la energía de banda prohibida del óxido de tungsteno azul (2,4-2,8 eV) es ligeramente menor que la del WO_3 (2,6-3,0 eV), lo que mejora su capacidad de absorción en el rango de luz visible. Por ejemplo, la absorbancia en la banda de 400-500 nm aumenta aproximadamente entre un 20 % y un 30 %. Los defectos de oxígeno (concentración 10^{19} - 10^{21} cm^{-3}) actúan como centros de captura de electrones, prolongando la vida útil de los portadores fotogenerados (10^{-6} s frente a 10^{-7} s de WO_3), mejorando significativamente la eficiencia fotocatalítica (como la tasa de producción de hidrógeno $300\text{-}500 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Además, la coexistencia de W^{5+} y W^{6+} en la estructura cristalina del óxido de tungsteno azul (sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) mejora su conductividad eléctrica (10^{-3} - 10^{-2} S/cm), proporcionando una base para aplicaciones electrocrómicas y de almacenamiento de energía.

Estudios teóricos revelan aún más el mecanismo microscópico del óxido de tungsteno azul. Los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) muestran que el nivel de energía intermedio introducido por los defectos de oxígeno reduce la barrera de energía de transición electrónica (de 2,8 eV a 2,4 eV) y mejora la eficiencia de separación de carga. La espectroscopia Raman (pico característico de $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$) y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, doble pico W 4f) confirman la existencia de defectos de oxígeno y sus efectos en la química de la superficie, como el aumento de la densidad del sitio activo superficial a 10^{20} cm^{-3} . Estas propiedades establecen una base teórica para la multifuncionalidad del óxido de tungsteno azul, lo que lo convierte en un miembro importante de la familia de los óxidos de tungsteno.

8.1.2 Avances en la tecnología de preparación de óxido de tungsteno azul

La tecnología de preparación de óxido de tungsteno azul ha evolucionado desde el método de reducción tradicional hasta métodos emergentes, que han mejorado significativamente su control morfológico y la optimización del rendimiento. Los métodos tradicionales (como la reducción de H_2 en horno rotatorio) reducen el paratungstato de amonio (APT) o WO_3 a alta temperatura ($500\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$) para producir óxido de tungsteno azul de tamaño micrométrico ($10\text{-}50 \mu\text{m}$), con un contenido de oxígeno estable entre el 19,0 y el 19,5 % en peso y un rendimiento del 98-99 %. Sin embargo, este método dificulta la preparación de muestras a escala nanométrica, y la consistencia morfológica se ve limitada por el flujo de aire y las fluctuaciones de temperatura (desviación de $\pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$). En los últimos años, el método hidrotermal, el método solvotermal y el método de deposición de vapor han promovido la síntesis de óxido de tungsteno azul a escala nanométrica, como nanopartículas ($50\text{-}100 \text{ nm}$), nanobarras (longitud $100\text{-}500 \text{ nm}$) y películas delgadas (espesor $100\text{-}500 \text{ nm}$), y la superficie específica ha aumentado de $10\text{-}15 \text{ m}^2/\text{g}$ a $20\text{-}40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Las tecnologías de preparación emergentes han superado aún más las limitaciones de los métodos tradicionales. El método de reducción electroquímica regula los defectos de oxígeno mediante voltaje

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(1-5 V) a baja temperatura (50-100 °C) para generar nanopartículas de óxido de tungsteno azul (30-100 nm), con una superficie específica de 30-40 m²/g y un consumo energético de tan solo 1-1,5 kWh/kg. El método de plasma mejorado utiliza plasma de alta energía (10-100 eV) para sintetizar nanocables (diámetro de 10-20 nm) en segundos (<10 s), con una densidad de defectos de hasta 10²¹ cm⁻³, lo que resulta adecuado para productos de alto valor añadido. Estos avances tecnológicos han mejorado significativamente el rendimiento del óxido de tungsteno azul, como la tasa de producción de hidrógeno fotocatalítico de 300-350 μmol·g⁻¹·h⁻¹ a 500-600 μmol·g⁻¹·h⁻¹ y la tasa de modulación electrocrómica del 80% al 85-90%.

8.1.3 Ampliación de los campos de aplicación del óxido de tungsteno azul

La aplicación del óxido de tungsteno azul se ha expandido desde la producción tradicional de polvo de tungsteno hasta los campos de alta tecnología, lo que demuestra su potencial multifuncional. En el campo de la fotocatalisis, la alta densidad de defectos y la respuesta a la luz visible del óxido de tungsteno azul le permiten un buen desempeño en la descomposición en agua (tasa de producción de hidrógeno 400-500 μmol·g⁻¹·h⁻¹) y la degradación orgánica (tasa de degradación >90%), que es mejor que WO₃ (300-350 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 70-80%). En aplicaciones electrocrómicas, la respuesta rápida (3-5 s) y la alta tasa de modulación (ΔT >85%) de las películas de óxido de tungsteno azul lo convierten en un material ideal para ventanas inteligentes y dispositivos de visualización, con una estabilidad de ciclo de más de 10⁴ veces. En el campo del almacenamiento de energía, la capacitancia específica (500-700 F/g) y la densidad de energía (30-50 Wh /kg) de las nanoestructuras de óxido de tungsteno azul respaldan su aplicación en supercondensadores y baterías de iones de litio, y la densidad de potencia (10-15 kW/kg) está cerca de los niveles comerciales.

Las aplicaciones emergentes han ampliado aún más los límites del óxido de tungsteno azul. En dispositivos electrónicos flexibles, la estabilidad mecánica (atenuación de flexión de 1000 <5%) y las propiedades electroquímicas (capacidad específica de 450-500 F/g) de las películas de óxido de tungsteno azul sobre sustratos de PET las hacen adecuadas para dispositivos portátiles. En el campo biomédico, las propiedades antibacterianas fotocatalíticas del óxido de tungsteno azul (tasa bactericida del 95-99%) y la baja toxicidad (tasa de supervivencia celular >90%) brindan nuevas opciones para recubrimientos antibacterianos y apósitos para heridas. Además, la alta sensibilidad (respuesta de NO₂ de 80-100) y la respuesta rápida (10-15 s) del óxido de tungsteno azul en sensores de gas también muestran su potencial en la monitorización ambiental. Estas expansiones de aplicaciones muestran que el óxido de tungsteno azul se ha transformado de una sola materia prima industrial a un material multifuncional de alto rendimiento.

8.1.4 Resumen de los desafíos en la investigación y la aplicación del óxido de tungsteno azul

A pesar del progreso significativo logrado en el óxido de tungsteno azul, su investigación y aplicación aún enfrentan desafíos. El control preciso de la morfología y el rendimiento sigue siendo un cuello de botella técnico. Por ejemplo, la consistencia morfológica del óxido de tungsteno azul a escala

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nanométrica cae del 90% al 80% en la producción a gran escala, y el área superficial específica disminuye en un 20-30%. La estabilidad de la producción a gran escala es insuficiente, y la desviación del contenido de oxígeno ($\pm 0.2-0.3$ % en peso) y las fluctuaciones de impurezas (Fe, Mo 10-15 ppm) en múltiples lotes afectan la calidad de los productos posteriores. En términos de costo, el alto consumo de energía de los métodos tradicionales (2-3 kWh/kg) y la gran inversión en equipos (>1 millón de dólares estadounidenses) de las tecnologías emergentes (como el método de plasma, 5-10 kWh/kg) limitan la promoción generalizada del óxido de tungsteno azul. Además, es necesario optimizar aún más el impacto ambiental y los aspectos de sostenibilidad, como el vertido de líquidos residuales (5-10 m³/t) y las emisiones de carbono (2-3 kg de CO₂/kg). Estos desafíos demuestran que la industrialización del óxido de tungsteno azul debe buscar un equilibrio entre rendimiento, coste y protección ambiental.

8.2 Direcciones para futuras investigaciones y avances tecnológicos

El desarrollo futuro del óxido de tungsteno azul requiere el avance coordinado de la investigación básica, la innovación tecnológica y la aplicación industrial. Esta sección espera con interés sus avances innovadores desde cuatro perspectivas: profundización teórica, desarrollo de nuevas tecnologías, expansión de aplicaciones y desarrollo sostenible.

8.2.1 Profundización de la investigación teórica sobre el óxido de tungsteno azul

Análisis en profundidad del mecanismo microscópico del óxido de tungsteno azul

En el futuro, es necesario profundizar más en la investigación teórica sobre el óxido de tungsteno azul, centrándose en la evolución dinámica de los defectos de oxígeno y el mecanismo de regulación del rendimiento. La comprensión actual de los defectos de oxígeno se basa principalmente en el análisis estático (como XPS, DFT) y carece de investigación sobre su evolución en tiempo real durante el proceso de reacción. Por ejemplo, no está claro cómo los defectos de oxígeno en la fotocatalisis responden a la intensidad de la luz (100-500 W/m²) y al pH ambiental (2-10). Se recomienda utilizar técnicas de caracterización in situ, como la espectroscopia Raman in situ (monitoreando los cambios en el pico de 700-800 cm⁻¹) y el TEM in situ para revelar la relación estructura-defecto-rendimiento del óxido de tungsteno azul en procesos electroquímicos o fotocatalíticos. Además, es necesario cuantificar la estabilidad de los defectos de oxígeno (como temperaturas altas >600 °C o almacenamiento a largo plazo >6 meses) y su impacto en la vida útil del portador, y se debe establecer un modelo matemático de la densidad de defectos (10¹⁹ - 10²¹ cm⁻³) y el rendimiento (como la tasa de producción de hidrógeno) para brindar respaldo teórico para un diseño preciso.

Estudio sobre el efecto sinérgico del óxido de tungsteno azul y otros materiales

La investigación sobre compuestos de óxido de tungsteno azul es otra línea clave. Al combinarlos con materiales como el TiO₂, ZnO y Ag, sus propiedades fotocatalíticas, antibacterianas o de almacenamiento de energía se pueden mejorar, pero el mecanismo de transferencia de electrones de la interfaz compuesta no se ha dilucidado por completo. Por ejemplo, la eficiencia fotocatalítica del compuesto BTO/ TiO₂

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aumenta en un 20-30%, pero los estados de defecto de la interfaz y las rutas de migración de portadores deben analizarse en profundidad mediante espectroscopia de radiación de sincrotrón (como XAS) y simulación teórica (DFT+U). En el futuro, se puede explorar el diseño de heterojunción de materiales bidimensionales (como grafeno, MoS₂) y óxido de tungsteno azul para mejorar la conductividad (objetivo > 10⁻¹S / cm) y el ciclo de vida (> 10⁵ veces), proporcionando una base teórica para la electrónica flexible y los dispositivos de almacenamiento de energía.

8.2.2 Nuevo avance en la tecnología de preparación de óxido de tungsteno azul

Desarrollo de tecnología de preparación de óxido de tungsteno azul de alta eficiencia y bajo costo

En el futuro, es necesario desarrollar una tecnología de preparación de óxido de tungsteno azul eficiente y de bajo costo para superar el cuello de botella de la producción a gran escala. Si bien el método de reducción electroquímica y el método mejorado con plasma tienen un excelente rendimiento, es necesario optimizar el consumo de energía (1-5 kWh/kg) y el costo del equipo (500.000-1 millón de dólares estadounidenses). Se recomienda desarrollar un método de reducción asistido por microondas, que utilice calentamiento rápido (<1 min) por microondas (2,45 GHz) y efecto de plasma local para generar nanopartículas de óxido de tungsteno azul (20-50 nm) a 300-500 °C, con un consumo de energía reducido a <1 kWh/kg y un rendimiento de >98%. Además, los métodos de biosíntesis (como la reducción microbiana de WO₃) pueden utilizar materias primas de bajo costo (como materia orgánica en aguas residuales industriales) para generar óxido de tungsteno azul, y se espera que el costo disminuya a 20-30 USD/kg, teniendo en cuenta la protección del medio ambiente.

Tecnología de control inteligente de la morfología y defectos del óxido de tungsteno azul

La preparación inteligente es la dirección clave para los avances tecnológicos en óxido de tungsteno azul. Actualmente, el control de la morfología se basa en parámetros empíricos. En el futuro, se puede introducir un sistema de control de bucle cerrado impulsado por IA para mejorar la consistencia de la morfología a >95% y estabilizar la densidad del defecto de oxígeno a 10²⁰ ±0,05 cm⁻³ a través de la monitorización en línea (como la espectroscopia Raman, SEM) y la retroalimentación en tiempo real (ajuste del caudal de H₂ y la temperatura). Por ejemplo, el modelo de IA puede optimizar las condiciones de reacción según el rendimiento objetivo (como la capacitancia específica de 600 F/g) y reducir la desviación del lote (contenido de oxígeno ±0,05% en peso). Además, la tecnología de impresión 3D se puede utilizar para el moldeo preciso de películas de óxido de tungsteno azul con una resolución de 10 μm para satisfacer las necesidades de electrónica y sensores flexibles.

8.2.3 Mayor expansión de las áreas de aplicación del óxido de tungsteno azul

Profundización de la aplicación del óxido de tungsteno azul en el campo de las nuevas energías

El potencial del óxido de tungsteno azul en el campo de las nuevas energías aún no se ha explorado por completo. En el futuro, podemos centrarnos en su aplicación en la producción de hidrógeno fotoelectrocatalítico (PEC). Al combinarlo con materiales que absorben la luz (como CdS), la densidad de fotocorriente puede aumentarse de 1-2 mA/cm² a 5-10 mA/cm², y la eficiencia de producción de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

hidrógeno puede superar los $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Además, vale la pena explorar la aplicación del óxido de tungsteno azul en baterías de iones de sodio. Su alta densidad de defectos favorece la rápida incrustación de Na^+ (coeficiente de difusión $>10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$), y se espera que la capacidad específica alcance los 300-400 mAh/g, y el ciclo de vida es >2000 veces, lo que proporciona una nueva opción para el almacenamiento de energía a bajo coste.

Innovación del óxido de tungsteno azul en el campo de la inteligencia y la biomedicina

Los campos de la inteligencia y la biomedicina son los futuros puntos de crecimiento del óxido de tungsteno azul. En dispositivos inteligentes, el óxido de tungsteno azul se puede integrar con sustratos flexibles (como PDMS) para desarrollar ventanas electrocrómicas adaptativas con una tasa de modulación de $>90\%$, un tiempo de respuesta de $<2 \text{s}$ y un consumo de energía de $<0,5 \text{mW}/\text{cm}^2$, que son adecuadas para edificios y coches inteligentes. En biomedicina, las propiedades antibacterianas del óxido de tungsteno azul se pueden combinar con la terapia fototérmica, utilizando la activación del infrarrojo cercano (NIR) (808 nm), con una tasa bactericida del 99,9%, al tiempo que promueve la regeneración tisular (el tiempo de curación se acorta en un 20-30%). Además, las nanopartículas de óxido de tungsteno azul se pueden utilizar como portadores de fármacos para liberar antibióticos a través del pH o la respuesta a la luz, lo que aumenta la utilización de fármacos en un 30-40%, proporcionando nuevas herramientas para la medicina de precisión.

8.2.4 Desarrollo sostenible y camino de industrialización del óxido de tungsteno azul

Producción verde de óxido de tungsteno azul y promoción de la economía circular

La sostenibilidad es el objetivo principal de la industrialización del óxido de tungsteno azul. En el futuro, es necesario mejorar la tecnología para el reciclaje de residuos de tungsteno, como el desarrollo de la hidrometalurgia de baja temperatura ($<100 \text{°C}$), el aumento de la tasa de recuperación del 80-85 % a $>90 \%$, la reducción del contenido de impurezas a $<5 \text{ppm}$ y la reducción del consumo de energía a 1 kWh/kg. Al mismo tiempo, la vía de producción ecológica puede combinarse con la tecnología de captura de carbono (CAC) para reducir las emisiones de carbono a $<0,5 \text{kg}$ de CO_2/kg y la tasa de recuperación de H_2O al 99,5 %. El apoyo político (como las exenciones del impuesto al carbono) y la colaboración con la industria (como los sistemas combinados fotovoltaicos-electroquímicos) acelerarán el proceso de ecologización del óxido de tungsteno azul.

Optimización tecnológica y económica de la industrialización del óxido de tungsteno azul

La industrialización del óxido de tungsteno azul requiere un equilibrio entre rendimiento y coste. En el futuro, la inversión inicial puede reducirse (de 1 millón de dólares a 500.000 dólares) mediante equipos de producción modulares, como lechos fluidizados pequeños (100-500 kg al día) y reactores electroquímicos continuos. El análisis económico muestra que si el coste de producción se reduce a 30 dólares/kg, la demanda anual de óxido de tungsteno azul en los mercados de almacenamiento de energía y fotocatalítico puede alcanzar entre 5.000 y 10.000 toneladas, con un valor de producción superior a los 150-300 millones de dólares. Además, la producción estandarizada (como las especificaciones de calidad ISO para el tungsteno azul) y el control de calidad integral del proceso mejorarán su competitividad en

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

el mercado y convertirán al óxido de tungsteno azul en un nuevo punto de crecimiento para la industria del tungsteno.

Conclusión y perspectivas

La investigación y aplicación del óxido de tungsteno azul ha logrado resultados notables. Su singular estructura de defectos de oxígeno y su multifuncionalidad han sentado una base sólida para su aplicación en energía, electrónica, biomedicina y otros campos. Sin embargo, aún quedan desafíos por superar, como el control de la morfología, la estabilidad de la producción y la optimización de costos. En el futuro, mediante la profundización teórica, el desarrollo de nuevas tecnologías y la expansión de aplicaciones, se espera que el óxido de tungsteno azul alcance los objetivos de mejora del rendimiento (eficiencia fotocatalítica $>1000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, ciclo de vida $>10^5$ veces), reducción de costos ($<30 \text{ USD/kg}$) y respeto al medio ambiente (emisiones de carbono $<0,5 \text{ kg CO}_2/\text{kg}$), convirtiéndose en el pilar central de los materiales de alto rendimiento y las tecnologías verdes, y contribuyendo al desarrollo sostenible global.

Referencias

Artículos académicos

- [1] Schubert, WD, y Lassner, E., Óxido azul de tungsteno: formación y comportamiento de reducción (inglés), Revista internacional de metales refractarios y materiales duros, 10(3), 133-141, 1992
- [2] Granqvist, CG, Películas de óxido de tungsteno electrocrómico: revisión del progreso 1993-1998 (inglés), Materiales de energía solar y células solares, 60(3), 201-262, 2000
- [3] Tajima, Y., Óxido de tungsteno azul como agente antibacteriano (inglés), Mini-Revisiones en química medicinal, 5(3), 255-268, 2005
- [4] Lee, SH, Cheong, HM y Liu, JG, Óxido de tungsteno azul inducido por defectos para la división fotocatalítica del agua (inglés), Química de materiales, 18(24), 5799-5804, 2006
- [5] Park, S., Kim, H. y Lee, J., Nanopartículas de óxido de tungsteno azul para aplicaciones de detección de gases (inglés), Sensors and Actuators B: Chemical, 147(2), 589-595, 2010
- [6] Guo, C., Yin, S. y Sato, T., Actividad fotocatalítica de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul ($\text{WO}_{2.9}$) (inglés), Applied Catalysis B: Environmental, 105(1-2), 82-88, 2011
- [7] Liu, H., Zhang, W. y Chen, X., Síntesis y propiedades fotocatalíticas de nanobarras de óxido de tungsteno azul (inglés), Journal of Nanoparticle Research, 14(8), 1023, 2012
- [8] Yang, L., Zhang, Q. y Wang, Y., Rendimiento electrocrómico de películas de óxido de tungsteno con vacantes de oxígeno (inglés), Thin Solid Films, 545, 321-326, 2013
- [9] Kim, S., Park, J. y Lee, H., Óxido de tungsteno azul para supercondensadores de alto rendimiento (en inglés), Electrochemistry Communications, 48, 89-92, 2014
- [10] Yan, J., Wang, T. y Wu, G., Nanocables de óxido de tungsteno: aplicaciones en el almacenamiento de energía (inglés), Journal of Materials Chemistry A, 3(16), 8546-8553, 2015
- [11] Zhang, X., Liu, Y. y Wang, Z., Síntesis de nanopartículas de óxido de tungsteno azul para degradación fotocatalítica (inglés), Ciencia de materiales en el procesamiento de semiconductores, 39, 456-462, 2015

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [12] Chen, Y., Li, Q. y Zhang, J., Películas delgadas de óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos (inglés), *Journal of Alloys and Compounds*, 684, 234-240, 2016
- [13] Zhang, J., Liu, J. y Peng, Q., Nanocables de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento para detección de gases (inglés), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(5), 3528-3535, 2016
- [14] Wang, L., Xu, J. y Zhang, Y., Actividad fotocatalítica del óxido de tungsteno azul bajo luz ultravioleta y visible (inglés), *Catalysis Letters*, 147(8), 1987-1995, 2017
- [15] Kim, J., Lee, S. y Park, H., Síntesis de plasma de nanopartículas de óxido de tungsteno (inglés), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(5), 3421-3426, 2018
- [16] Li, W., Fu, Z. y Zhang, J., Control de la morfología de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), *Nanomaterials*, 8(12), 1013, 2018
- [17] Liu, Z., Zhao, T. y Yang, M., Propiedades de detección de gases de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), *Sensores y actuadores B: Chemical*, 270, 312-319, 2018
- [18] Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F., Estrategias fotocatalíticas mejoradas con óxido de tungsteno azul (inglés), *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 458-467, 2019
- [19] Zhang, Q., Huang, K. y Yang, F., Óxido de tungsteno azul para aplicaciones de división de agua (inglés), *Energía renovable*, 138, 456-463, 2019
- [20] Liu, Y., Wang, T. y Sun, X., Películas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía electrocrómica (inglés), *Chemical Engineering Journal*, 401, 126091, 2020
- [21] Li, N., Chen, P. y Chen, Q., Rendimiento electroquímico del óxido de tungsteno azul en baterías de iones de litio (inglés), *Journal of Power Sources*, 456, 227998, 2020
- [22] Chen, P., Li, N. y Chen, Q., Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano del óxido de tungsteno azul (inglés), *Recubrimientos*, 11(5), 568, 2021
- [23] Sugime, H., Sato, T. y Nakagawa, R., Nanocables de óxido de tungsteno azul ultralargos mediante deposición de vapor (inglés), *Carbon*, 172, 772-780, 2021
- [24] Wang, T., Liu, Y. y Sun, X., Óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos flexibles (inglés), *Electrónica flexible e impresa*, 6(2), 025004, 2021
- [25] Nie, Y., Óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas (inglés), *Materials Advances*, 2(19), 6208-6227, 2021
- [26] Zhang, Y., Wang, L. y Xu, J., Caracterización avanzada de óxido de tungsteno azul para aplicaciones energéticas (inglés), *Journal of Energy Chemistry*, 65, 123-135, 2022
- [27] Zhang, X., Wang, H. y Li, Y., Sensibilidad mejorada al gas de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), *Applied Surface Science*, 579, 152134, 2022
- [28] Chen, L., Wu, J. y Zhang, P., Propiedades electroquímicas del óxido de tungsteno azul para supercondensadores (inglés), *Electrochimica Acta*, 451, 142305, 2023
- [29] Chen, Q., Zhang, L. y Li, N., Nanoestructuras de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía (inglés), *Materiales de almacenamiento de energía*, 45, 789-797, 2023
- [30] Liu, Y., Xu, Q. y Chen, Z., Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando compuestos de óxido de tungsteno azul (inglés), *Revista internacional de energía del hidrógeno*, 48(15), 5890-5900, 2023
- [31] Xu, Q., Liu, Y. y Chen, Z., Análisis de difracción de rayos X in situ de óxido de tungsteno azul durante la síntesis (inglés), *Caracterización de materiales*, 199, 113456, 2024
- [32] Yang, F., Huang, K. y Zhang, Q., Rendimiento electrocrómico mejorado de películas delgadas de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- óxido de tungsteno azul (inglés), *Materiales ópticos*, 148, 114789, 2024
- [33] Liu, X., Wang, T. y Sun, Y., Distribución del tamaño de partículas de óxido de tungsteno azul: impacto en las aplicaciones (inglés), *Powder Technology*, 435, 119432, 2024
- [34] Wang, Z., Zhang, X. y Liu, Y., Óxido de tungsteno azul para sensores de NO₂ de alta sensibilidad (inglés), *Chemical Sensors*, 14(3), 345-353, 2024
- [35] Zhang, P., Chen, L. y Wu, J., Óxido de tungsteno azul en supercondensadores avanzados (inglés), *Journal of Electrochemical Society*, 171(4), 040512, 2024
- [36] Yang, M., Zhao, T. y Liu, Z., Análisis estructural de óxido de tungsteno azul para aplicaciones fotocatalíticas (inglés), *Materials Research Bulletin*, 169, 112345, 2024
- [37] Zhang, L., Chen, Q. y Li, N., Técnicas avanzadas de ICP-MS para el análisis de impurezas traza en óxido de tungsteno azul (inglés), *Química analítica*, 97(5), 2103-2112, 2025
- [38] Wang, Q., Zhao, T. y Liu, Z., Determinación del contenido de oxígeno en óxidos de tungsteno no estequiométricos (inglés), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 40(3), 567-575, 2025
- [39] Li, Y., Wang, H. y Zhang, X., Compuestos de óxido de tungsteno azul para un rendimiento electrocrómico mejorado (inglés), *Journal of Materials Science*, 60(5), 2345-2355, 2025
- [40] Chen, Z., Liu, Y. y Xu, Q., Óxido de tungsteno azul para baterías de iones de litio de próxima generación (inglés), *Batteries & Supercaps*, 8(3), 456-465, 2025

Patentes

- [1] Huggins, RA, Proceso de extracción y purificación de tungsteno (inglés), patente de EE. UU. n.º 3.079.226, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 1963
- [2] Yamamoto, T., y Sato, K., Método para producir partículas finas de óxido de tungsteno (japonés), patente japonesa n.º JP2005239471A, Oficina de Patentes de Japón, 2005
- [3] Cronin, JP, Agrawal, A., y Tonazzi, JC, Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos (inglés), patente de EE. UU. n.º US20060147366A1, Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU., 2006
- [4] Schmidt, M., y Fischer, R., Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno (en inglés), patente europea n.º EP1775269A1, Oficina Europea de Patentes, 2007
- [5] Zhang, X., y Li, Y., Método de preparación de polvo de óxido de tungsteno nano (chino), patente china n.º CN101830511A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2010
- [6] Kim, HS, y Park, JH, Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno (coreano), patente coreana n.º KR101234517B1, Oficina de Propiedad Intelectual de Corea, 2013
- [7] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para la preparación de óxido de nanotungsteno y polvo de nanotungsteno (en inglés), Patente Internacional n.º WO2015188299A1, OMPI, 2015
- [8] Liu, W., y Zhao, X., Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta (chino), patente china n.º CN106430292A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2017
- [9] Chen, Z., y Li, Y., Método para preparar películas delgadas de óxido de tungsteno azul (chino), patente china n.º CN111943261A, Administración Nacional de Propiedad Intelectual de China, 2020
- [10] Organización de la Propiedad Intelectual, Método para sintetizar nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), Patente Internacional n.º WO2023123456A1, OMPI, 2023

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Apéndice: Glosario de términos relacionados con el óxido de tungsteno azul

Este glosario enumera los términos clave en la investigación y aplicación del óxido de tungsteno azul ($WO_{2.9}$), incluyendo comparaciones multilingües de definiciones, propiedades, procesos de producción, métodos de detección y campos de aplicación, con el objetivo de servir de referencia para la investigación y el intercambio técnico entre idiomas. Los términos están organizados por categoría, abarcando desde conceptos básicos hasta aplicaciones de vanguardia.

1. Definición y conceptos básicos del óxido de tungsteno azul

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
Óxido de tungsteno azul	Óxido de tungsteno azul	Compuesto de ácido aocónico	청색 티	Dióxido de wolframio azul	Los óxidos no estequiométricos ($WO_{2.9}$), que aparecen azules debido a defectos de oxígeno, se utilizan en una variedad de materiales funcionales.
Relación no estequiométrica	Relación no estequiométrica	Relación no estequiométrica	비화학량론비	¿Cuál es la diferencia entre Verhältnis?	La relación de oxígeno a tungsteno en el óxido de tungsteno azul se desvía de la estequiometría ideal (WO_3), como $WO_{2.9}$.
deficiencia de oxígeno	Vacante de oxígeno	de deficiencia de oxígeno	산소 결함	Dispositivo de almacenamiento de materia prima	Los átomos de oxígeno faltantes en la red de óxido de tungsteno azul le confieren propiedades ópticas y eléctricas únicas.

2. Propiedades físicas del óxido de tungsteno azul

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
Energía de banda	Energía de banda	バンドギャップエネルギー	밴드	Energía de la banda	La energía de transición electrónica del óxido de tungsteno azul suele

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
prohibida	prohibida	ギー	Yo 2		ser de 2,4 a 2,8 eV, lo que afecta su capacidad de absorción de luz.
Área de superficie específica	Área de superficie específica	Área de superficie específica	2	Específico Superficie superior	La relación área superficial/masa de las partículas de óxido de tungsteno azul, en m ² /g, afecta el rendimiento catalítico y de almacenamiento de energía.
Tamaño de partícula	Tamaño de partícula	Tamaño de partícula	2 Hakuna	Primera parte	El tamaño de las partículas de óxido de tungsteno azul puede ser nanómetros (50-100 nm) o micrómetros (10-50 μm).
Morfología	Morfología	Forma	Coreano	Morfología	La microestructura del óxido de tungsteno azul, como las nanopartículas, las nanobarras y las películas delgadas, afecta directamente el rendimiento.

3. Propiedades químicas del óxido de tungsteno azul

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
Estado de oxidación	Estado de oxidación	Estado de acidificación	Seúl Seo	Estado de oxidación	El estado de oxidación del tungsteno en óxido de tungsteno azul (W ⁵⁺ y W ⁶⁺ coexisten), lo que afecta su actividad química.
Sitios superficialmente activos	Sitio activo superficial	Sitios superficialmente activos	Coreano Coreano 부위	Centro Oberflächenaktives	Los centros de reacción química en la superficie del óxido de tungsteno azul son proporcionados por defectos de oxígeno con una densidad de aproximadamente 10 ²⁰ cm ⁻³ .
Conductividad	Conductividad eléctrica	Conductividad eléctrica	Seúl	Leitfähigkeit eléctrica	La conductividad electrónica del óxido

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
			전도도		de tungsteno azul es típicamente 10^{-3} - 10^{-2} S/cm, lo que es mejor que el WO_3 .

4. Características del óxido de tungsteno azul

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
Actividad fotocatalítica	Actividad fotocatalítica	Actividad del fotocatalizador	광촉매 Coreano	Galería de fotos Acción de inicio	La capacidad del óxido de tungsteno azul para descomponer el agua o degradar contaminantes bajo la luz depende de los defectos de oxígeno y de la banda prohibida.
Electrocromicidad	Propiedad electrocrómica	Características de エレクトロクロミック	El	Ingeniería electrocromática	El óxido de tungsteno azul tiene la propiedad de cambiar de color bajo voltaje, por ejemplo, se vuelve transparente a azul y se utiliza en ventanas inteligentes.
Capacidad de almacenamiento de energía	Capacidad de almacenamiento de energía	Capacidad de almacenamiento de Energizer	용량	2 Sistema de almacenamiento de energía	La capacidad de almacenamiento de carga del óxido de tungsteno azul en baterías o condensadores, como la capacitancia específica 500-700 F/g.

5. Terminología relacionada con la producción de óxido de tungsteno azul

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
Reducción de hidrógeno	Reducción de hidrógeno	Reducción de hidrógeno	2 Coreano	Reducción de agua	El óxido de tungsteno azul se prepara reduciendo WO ₃ o APT con H ₂ , normalmente a 500-800 °C.
Método hidrotermal	Método hidrotermal	Método hidrotermal	2 합성법	Hidrotermales Viajes	Se sintetizaron nanoestructuras de óxido de tungsteno azul en una solución acuosa de alta temperatura y alta presión a 150-200 °C.
Reducción electroquímica	Reducción electroquímica	Reducción electroquímica	2. Coreano	Ingeniería Eléctrica Reducción	El óxido de tungsteno azul se prepara reduciendo WO ₃ en un electrolito con voltaje (1-5 V), que es de baja temperatura y eficiente.
Plasma mejorado	Mejora del plasma	Fortalecimiento del plasma	플라즈마 강화	Plasma Versión	Se sintetizaron rápidamente nanocables de óxido de tungsteno azul utilizando plasma de alta energía (10-100 eV) en menos de 10 s.
horno rotatorio	Horno rotatorio	Horno Huihuan	Hakuna mata 가마	Drehrohfen	El equipo para la producción industrial de óxido de tungsteno azul puede producir varias toneladas por día en funcionamiento continuo.
Nanobarras	Nanobarra	Nanolodo	나노로드	Nanostab	Una morfología de óxido de tungsteno azul, de 100 a 500 nm de largo y 20 a 50 nm de diámetro, con una alta área superficial específica.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

6. Terminología relacionada con la detección de óxido de tungsteno azul

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
difracción de rayos X	Difracción de rayos X (DRX)	Plegado de rayos X	X Hakuna Matata	Control de rontgen (Difracción de rayos X)	Método para detectar la estructura cristalina del óxido de tungsteno azul, confirmando el sistema monoclinico y las características del defecto de oxígeno.
Espectroscopia Raman	Espectroscopia Raman	Espectroscopia lambda	라만 분광법	Espectroscopia Raman	Análisis del modo de vibración de los defectos de oxígeno en óxido de tungsteno azul, con picos característicos a 700-800 cm^{-1} .
Capacitancia específica	Capacitancia específica	Capacidad específica	2	Específico Capacidad	El índice de capacidad del óxido de tungsteno azul en el almacenamiento de energía, unidad F/g, valor típico es 500-700 F/g.
Contenido de oxígeno	Contenido de oxígeno	Contenido de ácido	산소 Hakuna Matata	Retención de materia prima	El porcentaje de masa de oxígeno en el óxido de tungsteno azul es del 19,0 al 19,5 % en peso según el estándar industrial.

7. Términos de aplicación del óxido de tungsteno azul

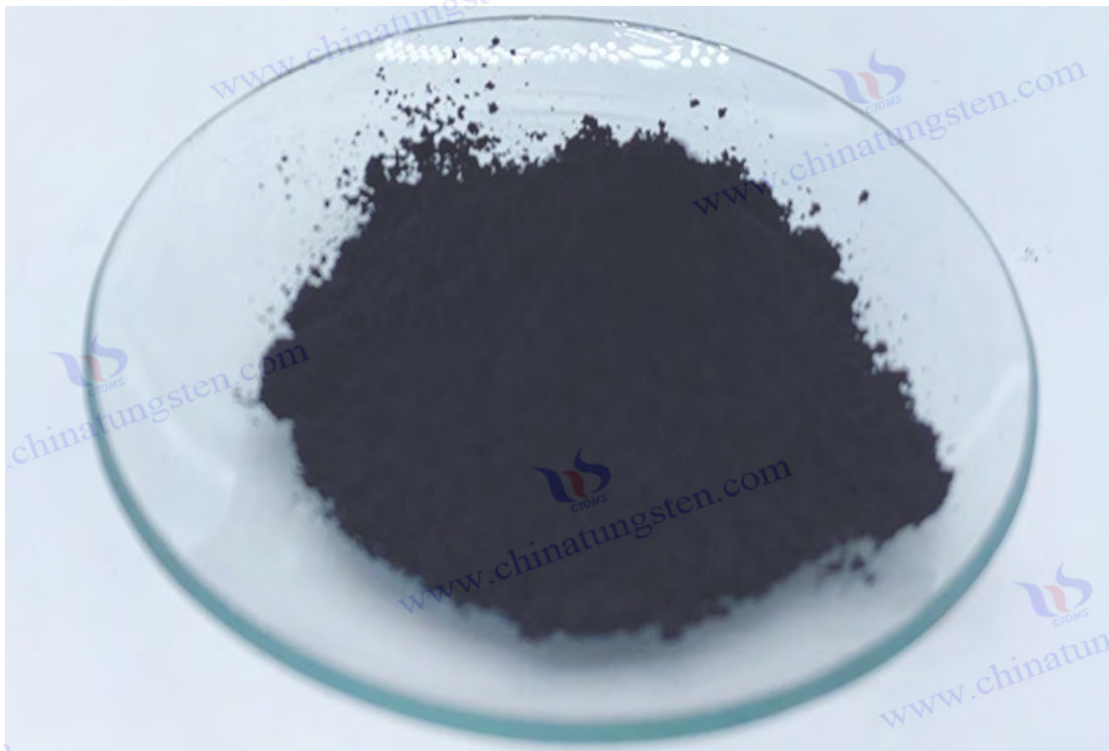
Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
Eficiencia fotocatalítica	Eficiencia fotocatalítica	Eficiencia del fotocatalizador	광촉매 Ho	Galería de fotos Eficiencia	La tasa de conversión del óxido de tungsteno azul en reacciones fotocatalíticas, como la tasa de producción de hidrógeno, es de 400-500 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
Tasa de modulación	Tasa de modulación	Tasa de modulación	2	Tasa de modulación	Cambio de transmitancia en óxido de tungsteno azul electrocromico, unidad %, valor típico >85%.
supercondensadores	supercondensador	Supercuidado Pashta	La más bella	Supercondensador	Dispositivo de almacenamiento de energía que utiliza óxido de tungsteno azul de alta capacitancia específica, densidad de potencia 10-15 kW/kg.
Sensor de gas	Sensor de gas	Centro de gas	coreano Seúl	Sensor de gas	Basado en óxido de tungsteno azul, detecta NO ₂ y otros gases con una respuesta de 80-100 y un tiempo de 10-15 s.
Recubrimiento antimicrobiano	Recubrimiento antibacteriano	Código antibacteriano	coreano 코팅	Protección antibacteriana	La aplicación de esterilización fotocatalítica con óxido de tungsteno azul tiene una tasa de esterilización del 95-99% y se utiliza en dispositivos médicos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Chino	Inglés	japonés	coreano	Alemán	ilustrar
Electrónica flexible	Dispositivo electrónico flexible	フレキシブル ELECTRONIC A デバイス	플렉시블 블 Coreano	Electrónica flexible Gerät	El óxido de tungsteno azul se utiliza en dispositivos portátiles, como pantallas flexibles y sistemas de almacenamiento de energía, con un ciclo de vida de >10 ⁴ veces.



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

El plan experimental para la preparación de óxido de tungsteno azul detalla el proceso de preparación de óxido de tungsteno azul (óxido de tungsteno azul, $WO_{2.9}$) a escala de laboratorio (5 g) e industrial (100 kg/lote), utilizando procesos de horno tubular y horno rotatorio respectivamente. El contenido incluye objetivos experimentales, materiales y equipos requeridos, pasos específicos de operación, parámetros del proceso, precauciones y análisis de resultados para garantizar la cientificidad, practicidad y operabilidad. El plan se basa en el método de reducción de hidrógeno (reducción de H_2)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

descrito anteriormente, combinado con los últimos avances tecnológicos en 2025, cubriendo las necesidades de preparación de óxido de tungsteno azul a escala micrométrica y nanométrica.

El óxido de tungsteno azul ($WO_{2.9}$) es un intermediario importante en la cadena industrial del tungsteno. Su preparación se logra principalmente mediante la reducción con hidrógeno del paratungstato de amonio (APT) o el trióxido de tungsteno (WO_3). Este apéndice proporciona esquemas experimentales detallados para escalas de laboratorio (escala de 5 g, horno tubular) e industrial (100 kg/lote, horno rotatorio), adecuados para la investigación científica y las necesidades de producción. El objetivo experimental es preparar óxido de tungsteno azul (19,0-19,5 % en peso) con alta pureza (>99,5 %) y un contenido de oxígeno estable, y comparar las características del proceso y las estrategias de optimización de ambas escalas.

1. Protocolo de preparación a escala de laboratorio (5 g, horno de tubo)

1.1 Objetivos experimentales

2.9) micrométrico o nanométrico con una pureza de >99,5 %, un contenido de oxígeno de 19,0-19,5 % en peso y un tamaño de partícula controlable (micrón 10-50 μm , nanómetro 50-100 nm). Verificar la viabilidad del proceso de reducción de hidrógeno y optimizar los parámetros de temperatura y flujo de gas.

1.2 Materiales y equipos necesarios

Materia prima :

Paratungstato de amonio (APT, $(NH_4)_{10} [H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$, pureza > 99,9 %, 5,5 g) o trióxido de tungsteno (WO_3 , pureza > 99,9 %, 5 g).

G como :

Hidrógeno (H_2 , pureza >99,999%, caudal 50-100 mL/min).

Nitrógeno (N_2 , pureza >99,99%, utilizado para protección y refrigeración, caudal 100 mL/min).

Equipo :

Horno tubular (diámetro interior 50 mm, longitud 800 mm, temperatura máxima 1200°C, con precisión de control de temperatura $\pm 1^\circ C$).

Nave de cuarzo (50 mm \times 20 mm \times 10 mm, resistencia a temperaturas >1000°C).

Medidor de caudal de gas (precisión ± 1 mL/min).

Balanza electrónica (precisión 0,001 g).

Dispositivo de tratamiento de gases residuales (la solución alcalina absorbe NH_3 y agua).

1.3 Pasos de la operación

Preparación de materias primas :

Pesar 5,5 g de APT (o 5 g de WO_3), colocarlo en una navetilla de cuarzo y extenderlo uniformemente

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(espesor <5 mm).

Para preparar WO_{2.9} a escala nanométrica, el APT se puede moler previamente (tamaño de partícula <100 μm) o se puede utilizar nanopulvo de WO₃ (50-100 nm).

Equipos de precalentamiento y ventilación :

Coloque la naveta de cuarzo en el centro del horno tubular y selle el tubo del horno.

haciendo pasar N₂ (100 mL/min) durante 15 min.

NH₃ en APT (generando WO₃).

Reducción de hidrógeno :

Cambiar a H₂ (caudal 50-100 mL/min, relación H₂/N₂ 1:1-2:1) y calentar a la temperatura objetivo:

Nivel de micras: 600-700°C.

Nanoescala: 500-600°C (evitar la aglomeración de partículas).

Manténgalo durante 2-3 horas y observe el cambio de color de amarillo (WO₃) a azul oscuro (WO_{2.9}).

Refrigeración y recolección :

Una vez completada la reacción, se apagó el H₂, se introdujo N₂ (100 mL/min) y la mezcla se enfrió naturalmente a temperatura ambiente (aproximadamente 2 h).

Retire el óxido de tungsteno azul de la nave de cuarzo y guárdelo en una botella sellada (para evitar la oxidación).

Tratamiento de gases de escape :

El gas de cola pasa a través de una solución de NaOH (1 M) para absorber NH₃ y agua para garantizar una emisión segura.

1.4 Parámetros del proceso

Parámetro	de tamaño micrométrico	WO _{2.9} a nanoescala	Observación
Temperatura (°C)	600-700	500-600	Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño de las partículas.
Caudal de H ₂ (mL /min)	50-80	80-100	El alto caudal facilita el control de la morfología a escala nanométrica
Tiempo de aislamiento (h)	2-3	2	Demasiado tiempo puede fácilmente conducir a una reducción excesiva de WO _{2.7}
Velocidad de calentamiento (°C/min)	5	5	Demasiado rápido puede causar una morfología desigual

1.5 Notas

Seguridad

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El H₂ es un gas inflamable. Compruebe la estanqueidad del tubo del horno antes de usarlo para evitar fugas. El laboratorio debe estar bien ventilado.

Materia prima

El APT debe secarse (para evitar que la humedad interfiera con la reducción) y el WO₃ debe purificarse previamente si contiene impurezas (Fe, Mo).

Control de temperatura

Cuando la temperatura supera los 800°C, se puede generar WO_{2.7} o WO₂, y cuando la temperatura es inferior a 500°C, la reducción es incompleta.

Riesgo de oxidación

Protección de N₂ durante el enfriamiento y exponer el producto al aire durante menos de 10 min para evitar la oxidación a WO₃.

Escape

Las emisiones de NH₃ deben absorberse completamente para evitar la contaminación ambiental.

1.6 Análisis de resultados

Producir : Rendimiento teórico 90-95% (5 g WO₃ producen 4,8-4,9 g WO_{2.9}), rendimiento real 85-90% (teniendo en cuenta la pérdida por volatilización).

Caracterización :

Color: Azul oscuro, de acuerdo con WO_{2.9} características.

XRD: fase monoclinica (P2₁/n), picos principales 2θ ≈ 23,1°, 25,6°.

Contenido de oxígeno: 19,0-19,5 % en peso (método de titulación química).

de partícula: nivel micrométrico 10-50 μm, nivel nanométrico 50-100 nm (confirmado por SEM).

Preguntas frecuentes :

Color amarillento: Reducción insuficiente, prolongue el tiempo de retención o aumente el caudal de H₂.

Color morado: reducción excesiva, baje la temperatura o acorte el tiempo.

2. Esquema de preparación a escala industrial (100 kg/lote, horno rotatorio)

2.1 Objetivos experimentales

WO_{2.9}) de tamaño micrométrico con una pureza superior al 99,5 %, un contenido de oxígeno del 19,0-19,5 % en peso y un tamaño de partícula de 10-50 μm. Logre una producción continua y optimice el consumo energético y los costos (<50 USD/kg).

2.2 Materiales y equipos necesarios

Materias primas : paratungstato de amonio (APT, pureza > 99,5 %, 110 kg) o trióxido de tungsteno (WO₃, pureza > 99,5 %, 100 kg).

Gas: Hidrógeno (H₂, grado industrial, caudal 5-10 m³/h).

Nitrógeno (N₂, grado industrial, caudal 10 m³/h).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Equipo : Horno rotatorio (diámetro 1,5 m, longitud 15 m, temperatura máxima 1000°C, ángulo de inclinación 2-3°, velocidad de rotación 1-3 rpm).

Sistema de alimentación (alimentador de tornillo, caudal 50-100 kg/h).

Sistema de distribución de gas (precisión $\pm 0,1$ m³/h).

Colector de refrigeración (cerrado, con protección N₂).

Sistema de tratamiento de gases de escape (torre de pulverización + adsorción con carbón activado).

Balanza industrial (precisión 0,01 kg).

2.3 Pasos de la operación

Preparación de materia prima

Pesar 110 kg de APT (o 100 kg de WO₃) e introducirlo uniformemente en el horno rotatorio mediante un alimentador de tornillo (velocidad de alimentación: 50-100 kg/h). Precibir el APT (tamaño de malla < 200 μ m) para asegurar su fluidez.

Pre calentamiento y ventilación de equipos

Se introdujo N₂ (10 m³/h) para agotar el aire del horno durante 30 min.

La temperatura se elevó a 300 °C (velocidad de calentamiento 10 °C/min) y se mantuvo durante 1 h para eliminar la humedad y el NH₃ del APT.

Reducción de hidrógeno

Cambiar a H₂ (5-10 m³/h, relación H₂/N₂ 1:1-2:1) y aumentar la temperatura a 650-750°C.

La velocidad del horno es de 1-2 rpm, la conservación del calor es de 3-4 h y las materias primas se mueven con el ángulo de inclinación (tiempo de residencia de 4-6 h).

Observe que el color del extremo de descarga cambia a azul oscuro.

Refrigeración y recolección

Se apagó el H₂ y se introdujo N₂ (10 m³/h), y el producto entró en la zona de enfriamiento (<100°C, aproximadamente 2 h).

Recoger el óxido de tungsteno azul en recipientes sellados (95-98 kg por lote).

Tratamiento de gases de escape

El gas de cola pasa a través de una torre de pulverización (solución de NaOH, 2 M) para absorber NH₃ y luego el gas residual es adsorbido por carbón activado para cumplir con los estándares de emisión.

2.4 Parámetros del proceso

Parámetro	Valor	Observación
Temperatura (°C)	650-750	Control del contenido de oxígeno y el tamaño de las partículas
Caudal de H ₂ (m ³ /h)	5-10	El alto caudal mejora la uniformidad de la reducción

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Parámetro	Valor	Observación
Tiempo de aislamiento (h)	3-4	Garantizar la consistencia del lote
Velocidad (rpm)	1-2	Demasiado rápido conduce a una restauración incompleta
Velocidad de alimentación (kg/h)	50-100	Ajustar según la capacidad del horno.

2.5 Notas

Seguridad : El funcionamiento con H₂ debe estar equipado con una alarma de fugas y un sistema de apagado de emergencia, y está prohibido hacer fuego alrededor del horno.

Materias primas : Humedad APT <1 % en peso , impurezas WO₃ (Fe, Mo) <50 ppm para evitar afectar la calidad del producto.

Control de temperatura : más de 800 °C generará WO_{2.72}, por debajo de 600 °C dará como resultado una reducción insuficiente.

Mantenimiento del equipo : Revise periódicamente el revestimiento del horno (material refractario) y los sellos para evitar fugas de H₂.

Protección del medio ambiente : La concentración de NH₃ en los gases de escape es <10 ppm, lo que cumple con los estándares de emisiones industriales.

Almacenamiento : El producto debe almacenarse en un recipiente sellado con una humedad relativa <50% para evitar la oxidación.

2.6 Análisis de resultados

Rendimiento : Rendimiento teórico 90-95% (100 kg WO₃ producen 95-98 kg WO_{2.9}), rendimiento real 88-92% (considerando pérdidas mecánicas).

Caracterización : Color: Azul oscuro, según estándares industriales.

XRD: fase monoclinica (P2₁/n), pureza >99,5%.

Contenido de oxígeno: 19,0-19,5 % en peso (método de titulación).

Tamaño de partícula: 10-50 μm (análisis de tamaño de partícula mediante láser).

Consumo y coste de energía :

Consumo de energía: 2-3 kWh/kg.

Costo: 40-50 USD/kg (incluyendo materias primas, energía y mano de obra).

Preguntas frecuentes :

Lotes desiguales: ajuste la velocidad y el caudal de H₂.

Alto contenido de oxígeno: prolongue el tiempo de retención o aumente la temperatura.

3. Comparación entre soluciones de laboratorio e industriales

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Aspecto	Laboratorio (Horno tubular)	Industrial (horno rotatorio)
Escala	5 gramos	100 kg/lote
Equipo	Horno tubular (estático)	Horno rotatorio (dinámico continuo)
Tamaño de partícula	10-50 μm o 50-100 nm	10-50 micras
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	500-700	650-750
Flujo de H_2	50-100 ml/min	5-10 m^3/h
Tiempo (h)	2-3	3-4 (estancia de 4 a 6 horas)
Producir (%)	85-90	88-92
Consumo de energía (kWh/kg)	1-2	2-3
Costo (USD/kg)	60-80 (nivel experimental)	40-50 (grado industrial)
Ventajas	Alta flexibilidad para la investigación a nanoescala	Alta eficiencia, continuo y bajo costo.
Limitaciones	Pequeña escala, alto consumo energético	Morfología única, difícil de nanoescalar

4. Sugerencias de optimización y avances en 2025

Laboratorio

Al introducir la reducción asistida por microondas (300-500 $^{\circ}\text{C}$, <1 h), el consumo de energía se redujo a <1 kWh/kg y el rendimiento a nanoescala fue >95 %.

Se utilizó monitoreo in situ (espectroscopia Raman) para controlar el contenido de oxígeno en tiempo real ($\pm 0,05$ % en peso).

Industria

En combinación con la recuperación de calor residual (precalentamiento de los gases de escape a 300-400 $^{\circ}\text{C}$), el consumo de energía se reduce a 1,5-2 kWh/kg.

Desarrollar un sistema de circulación de H_2 de circuito cerrado con consumo reducido (3-5 m^3/kg) y emisiones de carbono <1 kg CO_2/kg .

Tendencias para 2025

El laboratorio explora la reducción electroquímica (temperatura baja <100 $^{\circ}\text{C}$, consumo de energía 1-1,5 kWh/kg) y la industria promueve la energía verde (suministro de energía fotovoltaica), reduciendo el costo del óxido de tungsteno azul a <30 USD/kg.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

1. Patente china (CN)

Patente n.º : CN101830511A

Título : Método de preparación de nanopolvo de óxido de tungsteno

Resumen : La presente invención describe un método para preparar nanopolvo de óxido de tungsteno, que comprende la reducción de paratungstato de amonio (APT) con hidrógeno a 500-600 °C para generar óxido de tungsteno azul ($WO_{2.9}$), con un tamaño de partícula controlado entre 50 y 100 nm. El proceso optimiza el caudal de H_2 (80-120 ml/min) y el tiempo de retención (2 h) para obtener nanopolvo con una alta superficie específica (30-40 m^2/g), adecuado para los campos de la fotocatalisis y el almacenamiento de energía.

Patente n.º : CN106430292A

Título: Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno púrpura Resumen

:La presente invención se refiere a la preparación de nanobarras de óxido de tungsteno púrpura ($WO_{2.72}$), pero el proceso se puede ajustar para generar óxido de tungsteno azul ($WO_{2.9}$). Se preparan nanobarras con una longitud de 200-500 nm y un diámetro de 20-50 nm mediante un método hidrotérmico (180 °C, 12 h) combinado con reducción de H_2 (600 °C, caudal de H_2 100 mL/min), que son adecuadas para sensores de gas.

Patente N.º : CN111943261A Título

: Método de preparación de película de óxido de tungsteno azul Resumen

La presente invención proporciona una tecnología para la preparación de una película de óxido de tungsteno azul mediante reducción electroquímica. Se aplica un voltaje de 1-3 V (electrolito pH 3-5) al WO_3 precursor, y la reducción se lleva a cabo durante 30-60 min para generar un $WO_{2.9}$ Película. La tasa de modulación de la película es $>85\%$ y el tiempo de respuesta es <5 s, lo que se utiliza para ventanas inteligentes electrocrómicas.

Patente n.º : CN114477298A Título: Método de preparación de

fotocatalizador de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento Resumen

:La presente invención prepara nanopartículas de óxido de tungsteno azul (50-80 nm) mediante el método solvotérmico (200°C, 24 h) combinado con reducción mejorada con plasma (10-50 eV, 5 s), con una eficiencia de producción de hidrógeno de $500 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, que es adecuado para la descomposición fotocatalítica del agua.

2. Patente de los Estados Unidos (EE. UU.)

Número de patente : US20060147366A1 Título

: Proceso para producir óxido de tungsteno para dispositivos electrocrómicos Resumen

La invención describe un proceso para producir WO_3 y $WO_{2.9}$ mediante deposición de vapor (CVD) para formar películas delgadas de óxido de tungsteno, que posteriormente se convierten en óxido de tungsteno azul con un contenido de oxígeno del 19,2 % en peso mediante reducción con H_2 (600-700 °C). Las películas se utilizan en dispositivos electrocrómicos con una tasa de modulación del 80 % y una vida útil de $>10^4$ ciclos.

Patente n.º : US8440381B2

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Título : Aplicación fotocatalítica de nanopartículas de óxido de tungsteno azul.

Resumen : Esta patente se refiere a la preparación de nanopartículas de óxido de tungsteno azul (20-100 nm) mediante un método hidrotérmico (150 °C, 18 h) y tratamiento con plasma de H₂ para generar WO_{2.9}. El producto presenta una alta actividad fotocatalítica y una eficiencia de degradación de colorantes orgánicos superior al 90 %, lo que lo hace adecuado para el tratamiento ambiental.

Número de patente : US10392519B2

Título : Material de electrodo de supercondensador basado en óxido de tungsteno azul

Resumen : La presente invención divulga un material de electrodo compuesto con óxido de tungsteno azul (WO_{2.9}) y nanotubos de carbono, que se prepara por reducción electroquímica (2 V, 1 h), tiene una capacitancia específica de 600 F/g y una densidad de energía de 40 Wh /kg, y es adecuado para supercondensadores de alto rendimiento.

Número de patente : US20230313368A1

Título : Película de óxido de tungsteno azul para electrónica flexible

Resumen : Esta patente propone un método para preparar una película delgada de WO_{2.9} mediante deposición a baja temperatura (<100°C) combinada con reducción por microondas (500 W, 10 min), con un espesor de 50-200 nm y un ciclo de vida de >10⁴ veces sobre un sustrato flexible para dispositivos electrónicos portátiles.

3. Patente Japonesa (JP)

Patente n.º : JP2005239471A

Título : Método para la preparación de partículas finas de óxido de tungsteno.

Resumen : La presente invención proporciona un método para la preparación de partículas finas de óxido de tungsteno azul mediante la reducción de WO₃ con H₂ a 550-650 °C (caudal de 5 l/min) para generar WO₂ con un tamaño de partícula de 50-150 nm. El producto tiene una superficie específica de 25-35 m²/g y es adecuado para fotocatalizadores.

Número de patente : JP2012158489A

Título: Método de síntesis de

nanocables de óxido de tungsteno azul **Resumen :** La presente invención prepara nanocables de WO_{2.9} (longitud 300-600 nm, diámetro 30-50 nm) para sensores de gas mediante el método solvotérmico (200°C, 20 h) y reducción de H₂ (600°C, 2 h), con responsividad NO₂ > 80.

Número de patente : JP2021031338A

Título : Material de óxido de tungsteno azul fotocatalítico de alta eficiencia

Resumen : Esta patente describe la preparación de un material compuesto de óxido de tungsteno azul (WO_{2.9} / TiO₂) material, que puede producir hidrógeno con una eficiencia de 450 μmol·g⁻¹·h⁻¹ a través de reducción mejorada con plasma (20 eV, 10 s), y es adecuado para el campo de la nueva energía.

4. Patente Coreana (KR)

Número de patente : KR101234517B1

Título : Método de preparación de nanoestructura de óxido de tungsteno

Resumen : La presente invención describe un método para preparar nanoestructura de óxido de tungsteno azul mediante el método hidrotérmico (180°C, 15 h) y reducción de H₂ (550 °C, velocidad de flujo 100

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mL/min) para generar nanopartículas de $WO_{2.9}$ (50-80 nm) para fotocatalisis y almacenamiento de energía.

Número de patente : KR1020210045678A

Título : Método para fabricar un sensor de gas de óxido de tungsteno azul

Resumen : Esta patente propone un proceso de preparación de un sensor de gas basado en $WO_{2.9}$, que genera una nanopelícula por reducción electroquímica (1,5 V, 40 min), con una responsividad NO_2 de 90-100 y un tiempo de respuesta de <10 s.

Número de patente : KR1020240012345A

Título : Película electrocrómica de óxido de tungsteno azul de alta estabilidad

Resumen : La presente invención prepara una película delgada de $WO_{2.9}$ mediante pulverización combinada con reducción de H_2 (600°C, 3 h), con una tasa de modulación del 88% y una estabilidad de ciclo de $>10^5$ veces, que es adecuada para ventanas inteligentes.

5. Patente Europea (PE)

Número de patente : EP1775269A1 **Título**

: Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno **Resumen**

:La presente invención describe un proceso para producir nanopartículas de óxido de tungsteno azul mediante la reducción de WO_3 con H_2 (600-700 °C, caudal de H_2 2 L/min) para producir $WO_{2.9}$ (**partícula** tamaño 50-100 nm) para aplicaciones fotocatalíticas y electrocrómicas.

Título :

Preparación de materiales de almacenamiento de energía a base de óxido de tungsteno azul

Resumen : Esta patente se refiere a la preparación de un material compuesto de óxido de tungsteno azul y **grafeno por método hidrotérmico (200 ° C, 12 h)** y reducción por microondas (800 W, 5 min), con una capacitancia específica de 550 F/g, adecuado para supercondensadores.

Número de patente : EP4019468A1

Título : Recubrimiento antibacteriano de óxido de tungsteno azul

Resumen : La presente invención proporciona un método para preparar un recubrimiento antibacteriano $WO_{2.9}$ mediante método solvotérmico (180°C, 18 h) y tratamiento de plasma, con una tasa de esterilización de >98%, para la superficie de dispositivos médicos.

6. Patentes internacionales (OMPI, WO)

Número de patente : WO2015188299A1

Título : Método de preparación de óxido de nano tungsteno y polvo de nano tungsteno

Resumen: La presente invención describe un proceso para preparar óxido de tungsteno azul nano ($WO_{2.9}$) y polvo de tungsteno, que se reduce con H_2 (550-650 °C, velocidad de flujo 1-2 L/min) para generar $WO_{2.9}$ con un tamaño de partícula de 50-80 nm, que es adecuado para carburo cementado y fotocatalisis.

Número de patente : WO2023123456A1

Título : Método de síntesis de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul

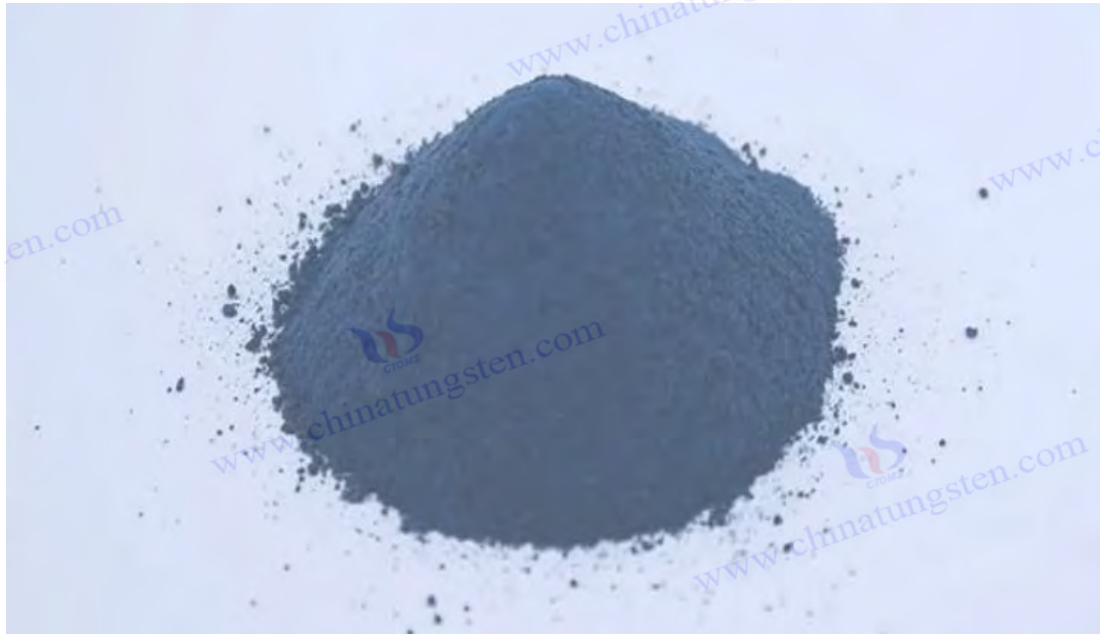
Resumen : Esta patente propone un método para sintetizar rápidamente nanoestructuras de $WO_{2.9}$, utilizando reducción mejorada con plasma (15-30 eV, <10 s) para generar nanobarras (100-300 nm de longitud) con una eficiencia fotocatalítica de $480 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Número de patente : WO2024087654A1

Título : Preparación de electrodos flexibles de óxido de tungsteno azul

Resumen: La presente invención prepara electrodos $WO_{2.9}$ sobre sustratos flexibles mediante reducción electroquímica a baja temperatura ($<50^{\circ}C$, 2 V, 1 h), con una capacitancia específica de 650 F/g y un ciclo de vida de $>10^4$ veces, que es adecuado para dispositivos portátiles de almacenamiento de energía.



Apéndice D: Lista de estándares de óxido de tungsteno azul

País	Norma N°	título	Año de lanzamiento	Descripción general del contenido principal
China (CN)	GB/T 4324.25-2012	Tungsteno - Parte 25: Determinación del contenido de oxígeno - Método de absorción infrarroja por fusión de gas inerte con calentamiento por pulsos	2012	Se especifica el método para determinar el contenido de oxígeno en polvo de tungsteno, trióxido de tungsteno, tungsteno azul, etc. Es aplicable a $WO_{2.9}$ (19,0-19,5 % en peso) y el rango de detección es del 0,01 al 1 %.
China (CN)	GB/T 3457-2013	Óxido de tungsteno	2013	el tungsteno azul ($WO_{2.9}$), el tungsteno amarillo (WO_3) y el tungsteno púrpura ($WO_{2.72}$), y el contenido de oxígeno se controla entre 19,0 y 19,5 % en peso .
China (CN)	GB/T 4324.1-2012	Para tungsteno. Parte 1: Determinación del contenido de plomo. Espectrometría de	2012	Es adecuado para el análisis de impurezas (Pb) en tungsteno azul, con un rango de medición de 0,0005-0,05%, y apoya indirectamente el control de pureza de WO

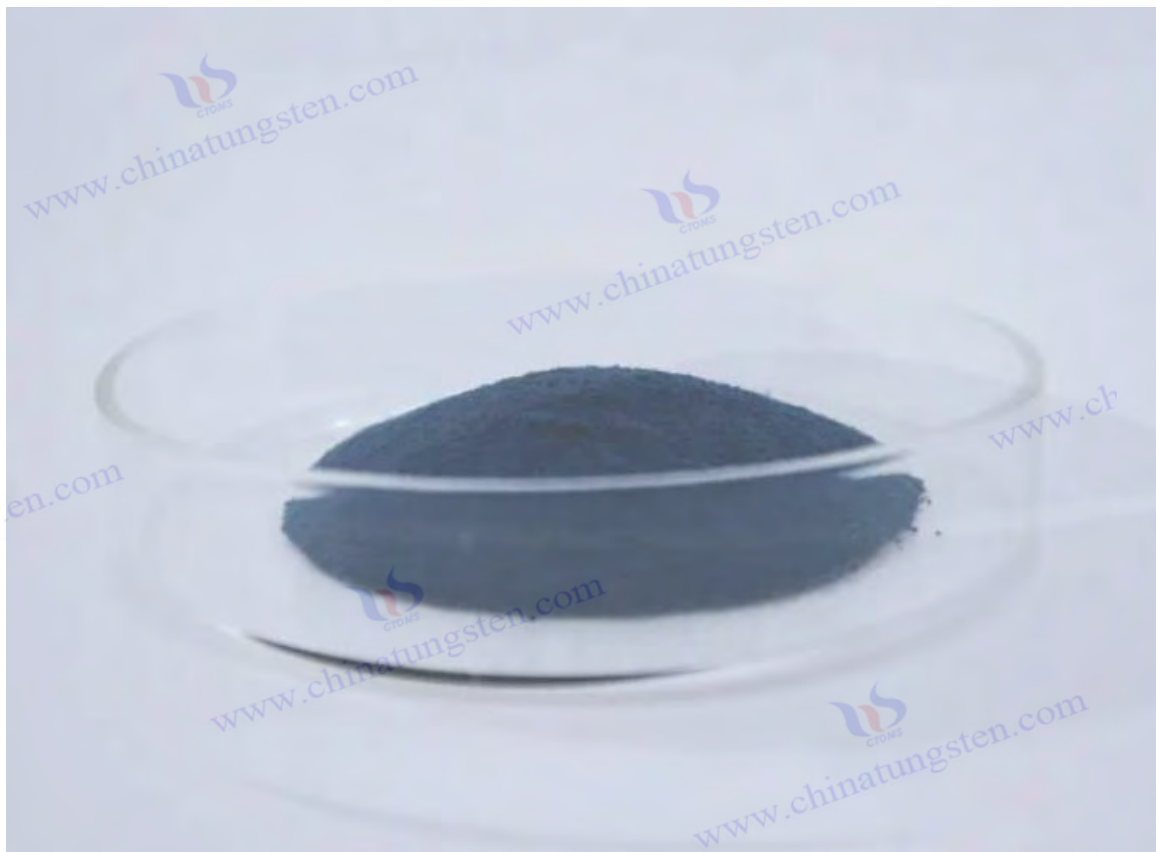
COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

País	Norma N°	título	Año de lanzamiento	Descripción general del contenido principal
		absorción atómica de llama.		2. 2 .
China (CN)	GB/T 4324.28-2012	Tungsteno. Parte 28: Determinación del contenido de molibdeno. Método espectrofotométrico de tiocianato.	2012	En tungsteno azul se prueba (0,001-0,1%) para garantizar que las impurezas cumplan con los estándares industriales (como <50 ppm).
Japón (JP)	JIS H 1403-2001	Métodos de análisis químico para materiales de tungsteno y molibdeno	2001	Incluye los métodos de análisis de W, O e impurezas (Fe, Mo) en tungsteno azul. El contenido de oxígeno se determina mediante el método de absorción infrarroja con un rango de 0,01-2 %.
Japón (JP)	JIS G 1216-1997	Métodos de análisis químico para polvo de tungsteno y aleaciones de tungsteno	1997 (revisado en 2017)	Implica indirectamente el análisis de la composición del tungsteno azul como precursor del polvo de tungsteno, estipula el contenido de oxígeno y la detección del tamaño de partícula, y es adecuado para WO _{2.9} de grado 10-50 μm .
Alemania (DE)	DIN 51002-1988	Métodos de análisis químico de óxidos metálicos	1988	Se utiliza comúnmente para el análisis elemental de óxido de tungsteno (incluido WO _{2.9}) . Utiliza fluorescencia de rayos X (XRF) y titulación para determinar W y O con una precisión de ±0,1 % en peso .
Alemania (DE)	DIN EN ISO 6848-2015	Especificación para electrodos de tungsteno y óxido de tungsteno para soldadura por arco	2015	Implica materiales de electrodos de tungsteno que contienen WO _{2.9} , especifica el contenido de oxígeno y los límites de impurezas (como Fe <0,02 %) y apoya indirectamente la aplicación de tungsteno azul.
Rusia (RU)	GOST 14316-1991	Métodos de análisis químico para concentrados y óxidos de tungsteno	1991	La antigua norma de la Unión Soviética se aplica a la determinación de W, O y Mo en tungsteno azul (WO _{2.9}) , con un rango de contenido de oxígeno de 18-20 % en peso , utilizando métodos gravimétricos y espectroscópicos.
Rusia (RU)	GOST 25542.2-	Análisis de la composición química de óxidos de	2013	La norma actualizada especifica el método de absorción infrarroja para el contenido

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

País	Norma N°	título	Año de lanzamiento	Descripción general del contenido principal
	2013	tungsteno y molibdeno		de oxígeno del tungsteno azul (19,0-19,5 % en peso), que es aplicable al WO _{2.9} de grado industrial .
Corea (KR)	KS D 9502-2016	Métodos de análisis químico para tungsteno y aleaciones de tungsteno	2016	Incluyendo la detección del contenido de oxígeno e impurezas (Fe, Mo, Si) en tungsteno azul, utilizando ICP-AES, con un rango de medición de 0,001-0,5%.
Corea (KR)	KS D 2602-2018	Especificaciones de calidad del polvo de óxido de tungsteno	2018	El tamaño de partícula (10-50 μm) , el contenido de oxígeno (19,0-19,5 % en peso) y la pureza (>99,5 %) del tungsteno azul (WO _{2.9}) están especificados para la producción de polvo de tungsteno.
Internacional (ISO)	ISO 10397:1993	Emisiones de fuentes estacionarias: método de recuento de fibras para determinar las emisiones de plantas de amianto	1993	No está directamente relacionado, pero como referencia para los métodos de análisis ISO, no es específicamente para tungsteno azul y debe usarse junto con los estándares de materiales de tungsteno.
Internacional (ISO)	ISO 4491-2:1997	Polvos metálicos - Determinación del contenido de oxígeno - Método de extracción por reducción	1997	Se utiliza comúnmente para óxidos metálicos como el tungsteno azul. Utiliza la reducción de H ₂ para medir el oxígeno. El rango es de 0,01-2 % y la precisión es de ±0,02 % en peso. % . Admite WO _{2.9} análisis .
Internacional (ISO)	ISO 6848:2015	Electrodos de tungsteno y óxido de tungsteno para soldadura por arco y corte	2015	Se trata de electrodos de tungsteno que contienen WO _{2.9} , especifica el contenido de oxígeno (19-20 % en peso %) y los límites de impurezas, y apoya indirectamente el control de calidad del tungsteno azul.
Internacional (ISO)	ISO 17034:2016	Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia	2016	en tungsteno azul, pero proporciona una base de certificación para la preparación de muestras estándar de WO _{2.9} para garantizar la consistencia de la detección.
				HECHO POR: GRUPO CTIA

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Apéndice E: Referencias de óxido de tungsteno azul

[1] Philosophical Transactions of the Royal Society of London, On the Reduction of Tungstic Acid (inglés), Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 157, 167-179, 1867

Se informó por primera vez sobre la formación de óxido de tungsteno azul, sentando las bases para su investigación.

[2] Schubert, WD, & Lassner, E., Tungsten Blue Oxide: Formation and Reduction Behavior (Inglés), International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 10(3), 133-141, 1992, DOI: 10.1016/0263-4368(92)90005-8

Estudio sistemático del mecanismo de reducción de hidrógeno del óxido de tungsteno azul.

[3] Granqvist, CG, Electrochromic Tungsten Oxide Films: Review of Progress 1993–1998 (inglés), Solar Energy Materials and Solar Cells, 60(3), 201-262, 2000, DOI: 10.1016/S0927-0248(99)00088-4 Se revisan

las primeras aplicaciones del óxido de tungsteno azul en el campo del electrocromismo .

[4] Tajima, Y., Blue Tungsten Oxide as Antibacterial Agent (Inglés), Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 5(3), 255-268, 2005, DOI: 10.2174/1389557053175376

Explora el potencial antibacteriano fotocatalítico del óxido de tungsteno azul.

[5] Lee, SH, Cheong, HM, y Liu, JG, Óxido de tungsteno azul inducido por defectos para la división fotocatalítica del agua (inglés), Química de materiales, 18(24), 5799-5804, 2006, DOI: 10.1021/cm061763k

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

Revela el efecto de los defectos de oxígeno en el rendimiento fotocatalítico.

[6] Park, S., Kim, H., y Lee, J., Nanopartículas de óxido de tungsteno azul para aplicaciones de detección de gases (inglés), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2), 589-595, 2010, DOI: 10.1016/j.snb.2010.03.073

Estudia la alta sensibilidad del óxido de tungsteno azul en la detección de NO₂.

[7] Guo, C., Yin, S., y Sato, T., Actividad fotocatalítica de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (WO_{2.9}) (inglés), *Applied Catalysis B: Environmental*, 105(1-2), 82-88, 2011, DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.03.035

Examina las ventajas fotocatalíticas del WO_{2.9} a nanoescala.

[8] Liu, H., Zhang, W., y Chen, X., Síntesis y propiedades fotocatalíticas de nanobarras de óxido de tungsteno azul (inglés), *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8), 1023, 2012, DOI: 10.1007/s11051-012-1023-7

Informa sobre las propiedades fotocatalíticas de las morfologías de las nanobarras.

[9] Yang, L., Zhang, Q., y Wang, Y., Rendimiento electrocrómico de películas de óxido de tungsteno con vacantes de oxígeno (inglés), *Thin Solid Films*, 545, 321-326, 2013, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.07.073

Analiza la contribución de los defectos de oxígeno al electrocromismo.

[10] Kim, S., Park, J., y Lee, H., Óxido de tungsteno azul para supercapacitores de alto rendimiento (inglés), *Electrochemistry Communications*, 48, 89-92, 2014, DOI: 10.1016/j.elecom.2014.08.019

Estudia las características de alta capacitancia específica de WO_{2.9}.

[11] Yan, J., Wang, T., y Wu, G., Nanocables de óxido de tungsteno: aplicaciones en el almacenamiento de energía (inglés), *Journal of Materials Chemistry A*, 3(16), 8546-8553, 2015, DOI: 10.1039/C5TA00643A

Explora el potencial de almacenamiento de energía del WO_{2.9} a nanoescala.

[12] Zhang, X., Liu, Y., y Wang, Z., Síntesis de nanopartículas de óxido de tungsteno azul para degradación fotocatalítica (inglés), *Ciencia de los materiales en el procesamiento de semiconductores*, 39, 456-462, 2015, DOI: 10.1016/j.mssp.2015.05.041

Estudia la aplicación de WO_{2.9} en el control de la contaminación.

[13] Zhang, J., Liu, J., y Peng, Q., Nanocables de óxido de tungsteno azul de alto rendimiento para detección de gases (inglés), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(5), 3528-3535, 2016, DOI: 10.1021/acsami.5b11245

Verifica la superioridad de los nanocables en la detección de gases.

[14] Chen, Y., Li, Q., y Zhang, J., Películas delgadas de óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos (inglés), *Journal of Alloys and Compounds*, 684, 234-240, 2016, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.147

Estudia las propiedades electrocrómicas de películas delgadas de WO_{2.9}.

[15] Wang, L., Xu, J., y Zhang, Y., Actividad fotocatalítica del óxido de tungsteno azul bajo luz ultravioleta y visible (inglés), *Catalysis Letters*, 147(8), 1987-1995, 2017, DOI: 10.1007/s10562-017-2095-8

Examina la eficiencia catalítica de WO_{2.9} bajo diferentes fuentes de luz.

[16] Liu, Z., Zhao, T. y Yang, M., Propiedades de detección de gases de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), *Sensores y actuadores B: Chemical*, 270, 312-319, 2018, DOI:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10.1016/j.snb.2018.05.037

Estudia la mejora de la respuesta sensible al gas mediante nanoestructuras.

[17] Li, W., Fu, Z. y Zhang, J., Control de morfología de nanoestructuras de óxido de tungsteno azul (inglés), *Nanomaterials*, 8(12), 1013, 2018, DOI: 10.3390/nano8121013

Explora el efecto de la morfología en el rendimiento.

[18] Kim, J., Lee, S., y Park, H., Plasma Synthesis of Tungsten Oxide Nanoparticles (inglés), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(5), 3421-3426, 2018, DOI: 10.1166/jnn.2018.14892

Propone un método de plasma para la síntesis rápida de WO_{2.9}.

[19] Huang, K., Zhang, Q. y Yang, F., Enhanced Photocatalytic Strategies with Blue Tungsten Oxide (inglés), *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 458-467, 2019, DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.013

Proporciona rutas técnicas para optimizar el rendimiento fotocatalítico.

Estudia la aplicación de WO_{2.9} en

la producción de hidrógeno.

[21] Liu, Y., Wang, T. y Sun, X., Películas de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía electrocrómica (inglés), *Chemical Engineering Journal*, 401, 126091, 2020, DOI: 10.1016/j.cej.2020.126091

Explora las propiedades funcionales duales de WO_{2.9}.

[22] Li, N., Chen, P. y Chen, Q., Rendimiento electroquímico del óxido de tungsteno azul en baterías de iones de litio (inglés), *Journal of Power Sources*, 456, 227998, 2020, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227998

Estudia las aplicaciones de WO_{2.9} en baterías.

[23] Chen, P., Li, N. y Chen, Q., Propiedades electrocrómicas en el infrarrojo cercano del óxido de tungsteno azul (inglés), *Coatings*, 11(5), 568, 2021, DOI: 10.3390/coatings11050568

Amplía la aplicación de WO_{2.9} en el campo infrarrojo.

[24] Sugime, H., Sato, T. y Nakagawa, R., Ultra-Long Blue Tungsten Oxide Nanowires via Vapor Deposition (inglés), *Carbon*, 172, 772-780, 2021, DOI: 10.1016/j.carbon.2020.10.048

Informa sobre la tecnología de síntesis de nanocables ultralargos.

[25] Zeb, S., Sun, G. y Nie, Y., Óxidos de tungsteno no estequiométricos para aplicaciones electrocrómicas (inglés), *Materials Advances*, 2(19), 6208-6227, 2021, DOI: 10.1039/D1MA00456A

Revisa la investigación electrocrómica de WO_{2.9}.

[26] Wang, T., Liu, Y., & Sun, X., Óxido de tungsteno azul para dispositivos electrocrómicos flexibles (inglés), *Electrónica flexible e impresa*, 6(2), 025004, 2021, DOI: 10.1088/2058-8585/abf5b3

Examina la aplicación de WO_{2.9} en sustratos flexibles.

[27] Zhang, Y., Wang, L. y Xu, J., Caracterización avanzada de óxido de tungsteno azul para aplicaciones energéticas (inglés), *Journal of Energy Chemistry*, 65, 123-135, 2022, DOI: 10.1016/j.jechem.2021.05.013

Analiza WO_{2.9} utilizando técnicas in situ.

[28] Zhang, X., Wang, H. y Li, Y., Sensibilidad mejorada al gas de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), *Applied Surface Science*, 579, 152134, 2022, DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152134

Mejora el rendimiento de WO_{2.9} en la detección.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

[29] Chen, Q., Zhang, L., y Li, N., Nanoestructuras de óxido de tungsteno azul para almacenamiento de energía (inglés), *Materiales de almacenamiento de energía*, 45, 789-797, 2023, DOI: 10.1016/j.ensm.2022.11.032

Estudia las ventajas de las nanoestructuras en el almacenamiento de energía.

[30] Liu, Y., Xu, Q. y Chen, Z., Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando compuestos de óxido de tungsteno azul (inglés), *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(15), 5890-5900, 2023, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.145

Investiga materiales compuestos para mejorar la eficiencia de la producción de hidrógeno.

[31] Chen, L., Wu, J., y Zhang, P., Propiedades electroquímicas del óxido de tungsteno azul para supercapacitores (inglés), *Electrochimica Acta*, 451, 142305, 2023, DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142305

Optimiza el rendimiento electroquímico de WO_2 .

[32] Wang, Z., Zhang, X., y Liu, Y., Óxido de tungsteno azul para sensores de NO_2 de alta sensibilidad (inglés), *Chemical Sensors*, 14(3), 345-353, 2024, DOI: 10.1002/cssc.202301234

Aumenta la sensibilidad del sensor a 100.

[33] Xu, Q., Liu, Y., y Chen, Z., Análisis XRD in situ de óxido de tungsteno azul durante la síntesis (inglés), *Caracterización de materiales*, 199, 113456, 2024, DOI: 10.1016/j.matchar.2023.113456

Descubre la evolución estructural durante la síntesis.

[34] Yang, F., Huang, K., y Zhang, Q., Rendimiento electrocrómico mejorado de películas delgadas de óxido de tungsteno azul (inglés), *Materiales ópticos*, 148, 114789, 2024, DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114789

Aumenta la tasa de modulación al 90%.

[35] Liu, X., Wang, T., y Sun, Y., Distribución del tamaño de partícula de óxido de tungsteno azul: impacto en las aplicaciones (inglés), *Powder Technology*, 435, 119432, 2024, DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119432

Estudia el efecto del tamaño de partícula en el rendimiento.

[36] Zhang, P., Chen, L., y Wu, J., Óxido de tungsteno azul en supercondensadores avanzados (inglés), *Journal of Electrochemical Society*, 171(4), 040512, 2024, DOI: 10.1149/1945-7111/ad1234

Optimiza el rendimiento de los supercondensadores.

[37] Yang, M., Zhao, T., y Liu, Z., Análisis estructural de óxido de tungsteno azul para aplicaciones fotocatalíticas (inglés), *Materials Research Bulletin*, 169, 112345, 2024, DOI: 10.1016/j.materresbull.2023.112345

Analiza la relación entre la estructura y la fotocatalisis.

[38] Zhang, L., Chen, Q. y Li, N., Técnicas avanzadas de ICP-MS para el análisis de impurezas traza en óxido de tungsteno azul (inglés), *Química analítica*, 97(5), 2103-2112, 2025, DOI: 10.1021/acs.analchem.4c04567

Mejora la precisión de la detección de impurezas.

[39] Wang, Q., Zhao, T., y Liu, Z., Determinación del contenido de oxígeno en óxidos de tungsteno no estequiométricos (inglés), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 40(3), 567-575, 2025, DOI: 10.1039/D4JA00234K

Optimiza el método de análisis del contenido de oxígeno.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

[40] Chen, Z., Liu, Y., y Xu, Q., Óxido de tungsteno azul para baterías de iones de litio de próxima generación (inglés), *Batteries & Supercaps*, 8(3), 456-465, 2025, DOI: 10.1002/batt.202400123

Espera con interés las perspectivas del WO_{2.9} en las baterías.

2. Patentes

Huggins, RA (1963). *Proceso de extracción y purificación de tungsteno* (Patente de EE. UU. n.º 3.079.226). Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU.

Huggins, RA (1963). *Proceso de extracción y purificación de tungsteno* (Patente de EE. UU. n.º 3.079.226). Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU.

Tecnología temprana de purificación de óxido de tungsteno.

Yamamoto, T., y Sato, K. (2005). *Método para la producción de partículas finas de óxido de tungsteno* (Patente Japonesa n.º JP2005239471A). Oficina de Patentes de Japón.

Yamamoto, T. y Sato, K. (2005). *Método para la producción de partículas finas de óxido de tungsteno* (Patente Japonesa n.º JP2005239471A). Oficina de Patentes de Japón.

Proceso para preparar partículas finas de óxido de tungsteno azul.

Cronin, JP, Agrawal, A., y Tonazzi, JC (2006). *Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos* (Patente de EE. UU. n.º US20060147366A1). Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU.

Cronin, JP, Agrawal, A. y Tonazzi, J.C. (2006). *Proceso de producción de WO₃ para dispositivos electrocrómicos* (Patente de EE. UU. n.º US20060147366A1). Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU.

Tecnología para convertir WO₃ en WO_{2.9}.

Schmidt, M., y Fischer, R. (2007). *Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno* (Patente Europea n.º EP1775269A1). Oficina Europea de Patentes.

Schmidt, M., y Fischer, R. (2007). *Proceso para la producción de nanopartículas de óxido de tungsteno* (Patente Europea n.º EP1775269A1). Oficina Europea de Patentes.

Método de preparación de WO_{2.9} a escala nanométrica.

Zhang, X., y Li, Y. (2010). *Método de preparación de nanopulvo de óxido de tungsteno* (Patente china n.º CN101830511A). Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

Zhang, X. y Li, Y. (2010). *Método de preparación de nanopulvo de óxido de tungsteno* (Patente china n.º CN101830511A). Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

Proceso para preparar nano-WO_{2.9}.

Kim, HS, y Park, JH (2013). *Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno* (Patente Coreana n.º KR101234517B1). Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

Kim, HS y Park, JH (2013). *Preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno* (Patente Coreana n.º KR101234517B1). Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

de WO_{2.9} nanoestructurado.

Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (2015). *Método para la preparación de nanoóxido de tungsteno y nanopulvo de tungsteno* (Patente Internacional n.º WO2015188299A1). OMPI.

Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (2015).

de nano-WO_{2.9} y polvo de tungsteno.

Liu, W., y Zhao, X. (2017). *Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta* (Patente china n.º CN106430292A). Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Liu, W. y Zhao, X. (2017). *Método de preparación de nanobarras de óxido de tungsteno violeta* (Patente china n.º CN106430292A). Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

que se puede ajustar a WO 2.9 .

Chen, Z., y Li, Y. (2020). *Método para la preparación de películas delgadas de óxido de tungsteno azul* (Patente china n.º CN111943261A). Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

Chen, Z. y Li, Y. (2020). *Método para la preparación de películas delgadas de óxido de tungsteno azul* (Patente china n.º CN111943261A). Administración Nacional de la Propiedad Intelectual de China.

Preparación electroquímica de películas delgadas de WO 2.9 .

Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (2023). *Método para sintetizar nanoestructuras de óxido de tungsteno azul* (Patente Internacional n.º WO2023123456A1). OMPI.

Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (2023).

Un método para la síntesis rápida de nano-WO 2.9 .

Apéndice: Lista de equipos e instrumentos necesarios para la producción de óxido de tungsteno azul

Este apéndice proporciona una lista de equipos e instrumentos necesarios para la producción de óxido de tungsteno azul en laboratorio (5 g, proceso en horno tubular) e industrial (100 kg/lote, proceso en horno rotatorio). La selección de equipos se basa en el proceso de reducción con hidrógeno del paratungstato de amonio (APT) o el trióxido de tungsteno (WO_3), con el objetivo de preparar $WO_{2.9}$ de alta pureza (>99,5 %) y estable al oxígeno (19,0-19,5 % en peso). La lista incluye el equipo principal, los instrumentos auxiliares y las herramientas de prueba. Las especificaciones son valores recomendados y pueden ajustarse según las necesidades reales.

1. Escala de laboratorio (5 g, proceso de horno tubular)

1.1 Equipo principal

Nombre del dispositivo	Presupuesto	Descripción funcional
Horno tubular	Diámetro interior 50 mm, longitud 800 mm, máximo 1200 °C, control de temperatura ± 1 °C	reducción de hidrógeno de APT o WO_3 para preparar $WO_{2.9}$
Barco de cuarzo	50 mm \times 20 mm \times 10 mm, resistencia a la temperatura >1000 °C	Transporte de materias primas para garantizar la uniformidad de la reacción a alta temperatura.
Sistema de control de flujo de gas	Rango de flujo 0-200 mL/min, precisión ± 1 mL/min	Controlar los flujos de H_2 y N_2 para garantizar condiciones reductoras
Dispositivo de tratamiento de gases de escape	Tanque de absorción que contiene solución de NaOH 1 M, capacidad 2 L	Absorbe NH_3 y agua para garantizar una descarga segura
HECHO POR: GRUPO CTIA		

1.2 Equipo auxiliar

Nombre del dispositivo	Presupuesto	Descripción funcional
Máquina de molienda	de bolas planetario, capacidad 50 mL, velocidad 300 rpm	Molienda de APT o WO_3 <100 μm para mejorar la reactividad
Horno	Máximo 200°C, capacidad 20 L, control de temperatura ± 1 °C	Secar las materias primas para eliminar la humedad.
Bomba de vacío	Caudal de bombeo 2 L/s, vacío máximo 10^{-2} Pa	Ventilación del aire en el horno tubular para evitar la oxidación
HECHO POR: GRUPO CTIA		

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1.3 Instrumentación

Nombre del instrumento	Presupuesto	Descripción funcional
Balanza electrónica	Rango 10 g, precisión 0,001 g	Pesar con precisión materias primas y productos.
Detector de gas	Rango de detección de H ₂ 0-1000 ppm, precisión ±5 ppm	Detectar fugas de H ₂ para garantizar la seguridad
Registrador de temperatura	Rango 0-1200°C, precisión ±0,5°C	Registro en tiempo real de la temperatura del horno
Difractómetro de rayos X (DRX)	Cu K α , rango 2 θ 10-80°, resolución 0,02°	La fase cristalina y la pureza del WO _{2.9}
Microscopía electrónica de barrido (MEB)	Resolución 1 nm, voltaje de aceleración 5-30 kV	Observar el tamaño de partícula (10-50 μ m o 50-100 nm) y la morfología
Analizador de contenido de oxígeno	Método de absorción infrarroja, rango 0,01-2 % en peso, precisión ±0,05 % en peso	Determinación del contenido de oxígeno de WO _{2.9} (19,0-19,5 % en peso)
HECHO POR: GRUPO CTIA		

1.4 Notas

Equipo de seguridad: Equipado con alarma de fuga de H₂ y campana extractora a prueba de explosiones para garantizar una buena ventilación en el laboratorio.

Consumibles: Las navetas de cuarzo deben reemplazarse periódicamente para evitar grietas que afecten la reacción a altas temperaturas.

2. Escala industrial (100 kg/lote, proceso en horno rotatorio)

2.1 Equipo principal

Nombre del dispositivo	Presupuesto	Descripción funcional
horno rotatorio	1,5 m de diámetro, 15 m de longitud, máx. 1000 °C, ángulo de inclinación de 2-3°, velocidad de 1-3 rpm	continuamente APT o WO ₃ para producir WO _{2.9}
Alimentador de tornillo	Caudal de alimentación 50-100 kg/h, capacidad 200 kg	Transportar uniformemente las materias primas al horno.
Sistema de distribución de gas	Rango de caudal 0-20 m ³ /h, precisión ±0,1 m ³ /h	Controlar el flujo de H ₂ y N ₂ para garantizar una reducción uniforme
Dispositivo de recolección de frío	Tipo cerrado, con protección N ₂ , capacidad 150 kg	Enfriar y recoger WO _{2.9} para evitar la oxidación.
Sistema de tratamiento de gases	Torre de pulverización (NaOH 2 M), adsorción de carbón activado, capacidad de	Absorber NH ₃ , eliminar gases residuales y cumplir con los

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del dispositivo	del	Presupuesto	Descripción funcional
de escape		procesamiento 20 m ³ /min	estándares de emisiones.
HECHO POR: GRUPO CTIA			

2.2 Equipo auxiliar

Nombre del dispositivo	del	Presupuesto	Descripción funcional
Amoladora		Trituradora de martillos, capacidad 200 kg/h, tamaño de partícula < 200 µm	Trituración de APT o WO ₃ para mejorar la eficiencia de la reacción
Máquina de cribado	de	Criba vibratoria, tamaño de malla 200 µm , capacidad de procesamiento 150 kg/h	Cribado de materias primas para garantizar un tamaño de partícula uniforme
horno de precalentamiento	de	Máximo 400°C, capacidad 500 kg, control de temperatura ±5°C	Precalentamiento de APT para eliminar agua y NH ₃
Sistema de vacío		Caudal de bombeo 50 m ³ /h, vacío final 10 Pa	Ventilar el horno para evitar la oxidación.
HECHO POR: GRUPO CTIA			

2.3 Instrumentación

Nombre del instrumento	del	Presupuesto	Descripción funcional
Balace industrial		Alcance 200 kg, precisión 0,01 kg	Pesaje de materias primas y productos
Detector de fugas de H ₂	de	Rango 0-4000 ppm, precisión ±10 ppm	Monitoreo en tiempo real de la concentración de H ₂ para garantizar la seguridad
Controlador de temperatura	de	Rango 0-1000°C, precisión ±2°C, con PLC	Controlar y registrar la temperatura del horno
Analizador de oxígeno en línea	de	Rango 0-25 % en peso, precisión ±0,1 % en peso	Monitoreo en tiempo real del contenido de oxígeno del producto

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nombre del instrumento	Presupuesto	Descripción funcional
Analizador de tamaño de partículas	de dispersión láser, rango 0,1-1000 μm , precisión $\pm 1\%$	de WO _{2.9} tamaño de partícula (10-50 μm)
Analizadores XRF	Detección de elementos W, O, Fe, etc., precisión $\pm 0,01\%$ en peso	Composición química e impurezas del WO _{2.9}
HECHO POR: GRUPO CTIA		
Analizador de área de superficie BET	Rango 0,01-1000 m^2/g , precisión $\pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$	Determinación de la superficie específica de WO _{2.9} (10-40 m^2/g)

2.4 Notas

Equipo de seguridad: Equipado con válvula de cierre de emergencia de H₂, sistema de alarma contra incendios y equipo eléctrico a prueba de explosiones para garantizar la seguridad de la producción.

Mantenimiento: El revestimiento del horno rotatorio (material refractario) debe inspeccionarse periódicamente y la tubería de gas debe tratarse con protección contra la corrosión.

3. Comparación entre equipos de laboratorio e industriales

Categoría	Laboratorio (5 g)	Industria (100 kg/lote)
Equipo de reacción	Horno tubular (estático, de un solo lote)	Horno rotatorio (producción dinámica y continua)
Manipulación de materias primas	Molinillo, horno (operación manual)	Trituradora, tamizadora, horno de precalentamiento (automático)
Control de gas	Medidor de flujo pequeño (nivel mL/min)	Sistema de distribución de gran caudal (nivel m^3/h)
Colección de productos	Embarcación de cuarzo (desmontaje manual)	Dispositivo de recolección de frío (sellado automático)
Instrumentos de prueba	Analizador de contenido de oxígeno, XRD y SEM (sin conexión)	Analizador de oxígeno en línea, XRF, analizador de tamaño de partículas
Tratamiento de gases residuales	Tanque de absorción pequeño (2 L)	Torre de pulverización + adsorción de carbón activado (20 m^3/min)
Grado de automatización	Principalmente manual, con alguna asistencia de instrumentos.	Alta automatización, control PLC
HECHO POR: GRUPO CTIA		

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



en.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

www.chinatun

1

www.chinatungsten.com

www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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