



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](http://www.ctia.com.cn)

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

**Полное руководство по высокочистому наноксиду**

**вольфрама**

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

**CTIA GROUP LTD**

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

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## ВВЕДЕНИЕ В CTIA GROUP

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

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

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

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



### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



## Содержание

### Предисловие

Цель и целевая аудитория

Научно-исследовательское и прикладное значение высокочистого наноксида вольфрама

Структура книги и руководство по использованию

### Сокращения и символы

Часто используемые сокращения (например,  $WO_{2.9}$ , ВТО, АРТ)

Физические и химические символы и единицы

### Глава 1 Введение

1.1 История и открытие высокочистого наноксида вольфрама

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

1.3 Статус высокочистого наноксида вольфрама в цепочке вольфрамовой промышленности

1.4 Текущее состояние и тенденции исследований и применения 1.5 Область применения и цели этой книги

### Глава 2. Основные свойства высокочистого наноксида вольфрама

2.1 Химический состав и нестехиометрические свойства

#### 2.1.1 Химическая формула и соотношение кислорода и вольфрама

Диапазон содержания  $WO_{2.9}$  и кислорода (19,0-19,5 мас. %)

Сравнение с  $WO_3$ ,  $WO_{2.72}$ ,  $WO_2$

#### 2.1.2 Механизм образования нестехиометрического соотношения

Образование и устойчивость кислородных вакансий

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Влияние стехиометрических отклонений на производительность

### 2.1.3 Примеси и контроль чистоты

Источники распространенных примесей (Fe, Mo, Si)

## 2.2 Кристаллическая

структура и механизм кислородного дефекта

### 2.2.1 Тип кристаллической структуры

Структурные характеристики моноклинной фазы ( $P2_1/n$ )

Структурные отличия от  $WO_3$

### 2.2.2 Микроскопическое распределение кислородных вакансий

Типы точечных дефектов и поверхностных дефектов

Расчет плотности вакансий кислорода ( $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ )

### 2.2.3 Методы структурной характеристики

Анализ характерных пиков рентгеновской дифракции и рамановских спектров

Связь между параметрами решетки и дефектами

### 2.2.4 Термическая стабильность и фазовый переход

Влияние температуры на кристаллическую структуру (стабильна при  $<600^\circ\text{C}$ )

## 2.3 Физические свойства фазовых переходов при окислении и восстановлении

### 2.3.1 Энергия запрещенной зоны

Диапазон ширины запрещенной зоны  $WO_{2.9}$  (2,4-2,8 эВ)

Механизм регулирования дефектов кислорода в запрещенной зоне

Характерное поглощение УФ-видимых спектров

### 2.3.2 Удельная площадь поверхности и размер частиц

$\text{м}^2/\text{г}$ ) микронного (10-50  $\mu\text{м}$ ) и наномасштаба (50-100 нм)

Влияние распределения размера частиц на производительность

### 2.3.3 Морфологическая характеристика

Распространенные морфологии (наночастицы, наностержни, тонкие пленки)

Термодинамика и кинетика формирования морфологии

### 2.3.4 Оптические свойства

Причина цвета (темно-синий)

Свойства поглощения и отражения света

### 2.3.5 Термические и механические свойства

Теплопроводность и коэффициент теплового расширения

## 2.4 Механическая прочность наноструктур

### 2.4.1 Степень окисления и реакционная способность

Смешанные степени окисления  $W^{5+} / W^{6+}$

Реакционная способность с  $O_2$  и  $H_2$

### 2.4.2 Поверхностная химия и активные центры

Каталитическое действие поверхностных кислородных дефектов

Эффективность адсорбции ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ )

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 2.4.3 Проводимость и электрохимические свойства

Диапазон проводимости ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  См/см)

Перенос электронов в электрохимических реакциях

### 2.4.4 Коррозионная стойкость и стабильность

Стабильность в кислых и щелочных средах

Риск окисления при длительном хранении

### 2.5 Нанозффекты на производительность

#### 2.5.1 Физическая основа размерного эффекта

Квантовое ограничение и поверхностные эффекты

Регулирование ширины запрещенной зоны по размеру нанометра

#### 2.5.2 Механизм повышения производительности

Улучшенная фотокаталитическая эффективность ( $>400$  мкмоль  $\cdot$  г $^{-1}$   $\cdot$  ч $^{-1}$ )

Оптимизация электрохромных и энергоаккумулирующих характеристик

#### 2.5.3 Проблемы наномасштабирования

Проблемы агломерации и дисперсии

Баланс между подготовкой и применением

## Глава 3 Технология получения высокочистого наноксида вольфрама

### 3.1 Классификация и обзор методов приготовления

#### 3.2 Газофазный метод (CVD, PVD)

##### 3.2.1 Принципы и параметры процесса

##### 3.2.2 Преимущества и недостатки, а также сценарии применения

#### 3.3 Жидкофазный метод (гидротермальный метод, сольвотермальный метод, электрохимическое восстановление)

##### 3.3.1 Подробное объяснение гидротермального процесса

##### 3.3.2 Контроль морфологии сольвотермическим методом

##### 3.3.3 Экологические преимущества электрохимического восстановления

#### 3.4 Твердофазный метод (восстановление водородом, улучшенное плазмой)

##### 3.4.1 Оптимизация процесса восстановления водородом

##### 3.4.2 Плазмоусиленный быстрый синтез

#### 3.5 Проблемы и решения нанотехнологий 3.6 Сравнение лабораторного и промышленного получения

## Глава 4. Обнаружение и характеристика высокочистого наноксида вольфрама

### 4.1 Обзор технологии обнаружения

#### 4.2 Анализ химического состава (XRF, ICP-MS, определение содержания кислорода)

#### 4.3 Характеристика кристаллической структуры (XRD, Рамановская спектроскопия)

#### 4.4 Анализ морфологии и размера частиц (SEM, TEM, анализатор размера частиц)

#### 4.5 Испытание физических свойств (BET, UV-Vis, проводимость)

#### 4.6 Стандарты и процессы контроля качества

#### 4.7 Распространенные проблемы и решения

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## Глава 5 Технология производства высокочистого наноксида вольфрама

### 5.1 Производство в лабораторных масштабах (5 г, процесс в трубчатой печи)

#### 5.1.1 Поток процесса и параметры

#### 5.1.2 Требования к оборудованию и приборам

### 5.2 Производство в промышленных масштабах (100 кг/партия, процесс во вращающейся печи)

#### 5.2.1 Проектирование и последовательность процесса

##### Принцип процесса и механизм реакции

##### Обзор процесса и компоновка оборудования

#### 5.2.2 Оптимизация параметров процесса

##### Регулировка температуры (650-750°C)

##### Расход и соотношение водорода (5-10 м<sup>3</sup>/ч)

##### Скорость печи и время пребывания (1-2 об/мин, 4-6 ч)

##### Регулировка скорости подачи (50-100 кг/ч)

##### Мониторинг в реальном времени и обратная связь

#### 5.2.3 Системы автоматизации и управления

##### Интеграция и функциональность системы ПЛК

##### Конфигурация датчика (температура, расход, давление)

##### Удалённое управление и регистрация данных

#### 5.2.4 Управление и оптимизация энергопотребления

##### Оценка потребления энергии (2-3 кВтч/кг)

##### Утилизация отработанного тепла и выбор энергии

##### Оптимизация изоляции и повышение эффективности

#### 5.2.5 Постоянство партии и контроль качества

##### Меры согласованности

### 5.3 Процесс контроля качества и обработка исключений 5.3

#### Выбор сырья и предварительная обработка

#### 5.3.1 Типы сырья и требования к нему

##### Технические характеристики АРТ и WO<sub>3</sub>

##### Источник и переработка

#### 5.3.2 Процесс предварительной обработки

##### Дробление и просеивание

##### Предварительный нагрев для удаления воды и NH<sub>3</sub>

##### Стандарты контроля качества

#### 5.3.3 Хранение и транспортировка

##### Условия хранения (герметичное, влагонепроницаемое)

### 5.4 Очистка отходящих газов и побочных продуктов

#### 5.4.1 Состав и источники выхлопных газов

##### NH<sub>3</sub>, водяной пар, остаточный H<sub>2</sub>

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

#### 5.4.2 Процесс лечения

Адсорбционная башня распыления (2 М NaOH)

Адсорбция активированным углем и контроль выбросов

#### 5.4.3 Восстановление и утилизация побочных продуктов

Переработка  $\text{NH}_3$  для производства удобрений

Переработка остаточных вольфрамовых материалов

#### 5.4.4 Экологические стандарты и мониторинг

Предел выбросов ( $\text{NH}_3 < 10 \text{ ppm}$ )

5.5 Требования безопасности производства и охраны окружающей среды для системы онлайн-мониторинга

#### 5.5.1 Меры безопасности

План действий в чрезвычайных ситуациях и предотвращение утечек  $\text{H}_2$

Взрывозащищенное оборудование и системы противопожарной защиты

#### 5.5.2 Стандарты охраны окружающей среды

Цели по выбросам углерода и потреблению энергии

Сортировка и переработка отходов

#### 5.5.3 Обучение персонала и эксплуатационные процедуры

Содержание обучения по технике безопасности

Требования к руководству по эксплуатации и записи

#### 5.6 Анализ затрат и экономическая оценка

##### 5.6.1 Структура затрат

Стоимость сырья ( $\text{APT}/\text{WO}_3$ )

Амортизация энергии и оборудования

Расходы на рабочую силу и техническое обслуживание

##### 5.6.2 Экономическая оценка

Ориентировочная стоимость за кг (40-50 долл. США)

Эффект масштаба и анализ прибыли

##### 5.6.3 Стратегия оптимизации

Сокращение потребления энергии и сырья

Повышение производительности и автоматизации

## Глава 6 Области применения высокочистого наноксида вольфрама

6.1 Фотокаталитические применения (разложение воды, контроль загрязнения)

6.1.1 Фотокаталитический механизм

6.1.2 Стратегия оптимизации производительности

6.1.3 Данные об эффективности производства водорода и скорости его деградации

6.1.4 Реальные случаи и промышленные применения

6.2 Электрохромные применения (умные окна, дисплеи)

6.2.1 Электрохромный принцип

6.2.2 Конструкция и производительность устройства

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



- 6.2.3 Оптимизация скорости модуляции и времени отклика
- 6.2.4 Гибкие электрохромные устройства
- 6.3 Приложения для хранения энергии (суперконденсаторы, литий-ионные аккумуляторы)
  - 6.3.1 Механизм накопления энергии и его преимущества
    - Основные принципы электрохимического хранения энергии
    - высокоочищенный нано- $\text{WO}_{2.9}$  (высокая удельная поверхность, кислородные дефекты)
    - Сравнение с традиционными материалами (графит,  $\text{MnO}_2$ )
  - 6.3.2 Применение суперконденсаторов
    - 6.3.2.1 Основные принципы работы суперконденсаторов
      - Механизм двойного слоя и псевдоемкости
      - $\text{WO}_{2.9}$  (высокая проводимость, поверхностная активность)
    - 6.3.2.2 Конструкция материала электрода
      - Приготовление чистого электрода  $\text{WO}_{2.9}$
      - Композит с углеродными материалами (УНТ, графен)
      - Контроль морфологии (наночастицы, нанопровода)
    - 6.3.2.3 Параметры производительности
      - Удельная емкость (500-700 Ф/г)
      - Стабильность при циклировании ( $>10^4$  раз)
      - Мощность и плотность энергии (40-50 Вт·ч /кг)
    - 6.3.2.4 Стратегия оптимизации
      - Модификация допинга (элементы N, S)
      - Выбор электролита (водный или органический)
      - Гибкие применения суперконденсаторов
    - 6.3.2.5 Случай индустриализации
      - Массовый процесс производства суперконденсаторов
      - Сценарии применения (электромобили, станции накопления энергии)
  - 6.3.3 Применение литий-ионных аккумуляторов
    - 6.3.3.1 Принцип работы литий-ионных аккумуляторов
      - Механизм введения лития и роль  $\text{WO}_{2.9}$
      - Совместимость отрицательных и положительных электродов
    - 6.3.3.2 Конструкция материала электрода
      - Синтез  $\text{WO}_{2.9}$  как материала отрицательного электрода
      - Композитная стратегия с Si и C
      - Влияние наноструктуры на эффективность внедрения лития
    - 6.3.3.3 Параметры производительности
      - Удельная емкость (200-300 мАч /г)
      - Циклический ресурс (500-1000 раз)
      - Эффективность заряда и разряда ( $>95\%$ )
    - 6.3.3.4 Стратегия оптимизации
      - Покрытие поверхности (углеродный слой, полимер)
      - Подбор электролита и добавки

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Высокий темп улучшения производительности

6.3.3.5 Дело об индустриализации

Применение WO<sub>2.9</sub> в производстве литиевых аккумуляторов

Корпуса транспортных средств и портативных устройств на новой энергии

6.3.4 Другие системы хранения энергии

Потенциал натрий-ионных аккумуляторов

Совместимость твердотельных аккумуляторов с WO<sub>2.9</sub>

Будущее направление развития (высокая плотность энергии, быстрая зарядка)

6.4 Датчик газа (обнаружение NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S)

6.4.1 Механизм восприятия

6.4.2 Чувствительность и селективность

6.4.3 Преимущества сенсорных наноструктур

6.4.4 Практические примеры применения

6.5 Антибактериальные и биомедицинские применения

6.5.1 Принцип фотокаталитической стерилизации

6.5.2 Покрyтия и медицинские изделия

6.5.3 Антимикробная эффективность и безопасность

6.5.4 Исследования биосовместимости

6.6 Гибкая электроника и новые области

Приготовление WO<sub>2</sub> на гибких подложках

6.6.2 Приложения для носимых устройств

6.6.3 Новые направления (квантовые устройства, материалы ИИ)

## **Глава 7. Проблемы и будущее развитие высокочистого наноксид вольфрама**

7.1 Технические проблемы (управление морфологией, стабильность, стоимость)

7.2 Экологичное производство и устойчивость 7.3 Тенденции в области интеллекта и

автоматизации 7.4 Новые возможности применения (проектирование материалов на основе

ИИ, квантовые устройства) 7.5 Будущие направления исследований и перспективы

## **Глава 8 Анализ случая и практическое руководство**

8.1 Примеры лабораторной подготовки (наностержни и пленки)

8.2 Примеры промышленного производства (оптимизация партии 100 кг) 8.3 Примеры

применения (фотокатализаторы, электрохромные окна) 8.4 Устранение неполадок и

улучшение процесса 8.5 Учебное пособие для практиков

## **Глава 9 Некоторые вопросы технологии производства высокочистого наноксид вольфрама (подробный каталог)**

**9.1 Как контролировать чистоту при приготовлении высокочистого наноксид вольфрама?**

9.1.1 Принципы и требования контроля чистоты

9.1.2 Основные факторы, влияющие на чистоту (сырье, процесс, оборудование)

### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

9.1.3 Технология получения высокочистых веществ (мокрый химический метод, газофазный метод)

9.1.4 Методы проверки и проверки чистоты

## 9.2 Как приготовить наноксид вольфрама сверхвысокой чистоты?

9.2.1 Определение и требования к применению сверхвысокой чистоты (>99,999%)

9.2.2 Проблемы получения сверхвысокой чистоты (следовые примеси, контроль окружающей среды)

9.2.3 Технология ультраочистки (ионный обмен, дистилляционная очистка)

9.2.4 Анализ случая: Практика приготовления сверхчистого WO<sub>2.9</sub>

## 9.3 Как удалить примеси, такие как Fe, из высокочистого наноксида вольфрама?

9.3.1 Источники и влияние примесей, таких как Fe

9.3.2 Химические и физические методы удаления примесей

9.3.3 Оптимизация процесса и стратегия контроля примесей

9.3.4 Методы определения и оценки содержания железа

## 9.4 Как получить наночастицы при приготовлении высокочистого наноксида вольфрама?

9.4.1 Механизм образования наночастиц

9.4.2 Ключевые факторы, влияющие на нанокристаллизацию (зародышеобразование, рост)

9.4.3 Технология получения наночастиц (гидротермальный метод, сольватермальный метод)

9.4.4 Характеристика и оптимизация наночастиц

## 9.5 Как приготовить высокочистую дисперсионную суспензию наноксида вольфрама?

9.5.1 Свойства и применение дисперсионных суспензий

9.5.2 Проблемы агломерации и стабильности при дисперсии

9.5.3 Технология диспергирования (ультразвук, модификация поверхности)

9.5.4 Пример приготовления дисперсии и контроль качества

## 9.6 Как приготовить высокочистые наночастицы оксида вольфрама?

9.6.1 Определение и применение пеллет

9.6.2 Контроль размера и морфологии частиц при приготовлении гранул

9.6.3 Технология грануляции (распылительная сушка, сублимационная сушка)

9.6.4 Эксплуатационные испытания и применение гранул

## 9.7 Как покрыть высокочистые наноматериалы из оксида вольфрама?

9.7.1 Основные принципы технологии нанесения покрытий

9.7.2 Проблемы однородности и адгезии во время нанесения покрытия

9.7.3 Метод нанесения покрытия (распыление, центрифугирование, рулонное нанесение)

9.7.4 Оптимизация процесса нанесения покрытия и примеры промышленного применения

## приложение

### Приложение А: Глоссарий терминов, относящихся к высокочистому наноксиду вольфрама

Поддержка нескольких языков: китайский, английский, японский, корейский и немецкий.

### Приложение В: Экспериментальный план по получению высокочистого наноксида

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**вольфрама**

Лабораторная процедура (5 г веса, трубчатая печь)

Промышленный процесс (100 кг/партия, вращающаяся печь)

**Приложение С: Список патентов, связанных с высокочистым наноксидом вольфрама**

Номер патента, название, реферат

**Приложение D: Список стандартов для высокочистого наноксида вольфрама**

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

**Приложение E: Ссылки на высокочистый наноксид вольфрама**

Научные статьи (40 статей)

Патенты (10 шт.)

**Приложение F: Перечень оборудования и приборов, необходимых для производства высокочистого наноксида вольфрама**

Лабораторное и промышленное оборудование

**Приложение G: База данных морфологии и характеристик высокочистого наноксида вольфрама**

Эксплуатационные данные различных форм

**Приложение H: Часто задаваемые вопросы (FAQ)**

Вопросы и ответы по подготовке, тестированию и применению

## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> / g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed
		Purity benchmark: Applicable to purity $\geq 99.9\%$ , ultra-high purity (99.99%) has lower limits (such as Fe, Na $\leq 1$ ppm). Detection method: ICP-MS (<1 ppb), XRF. Source: GB/T 41336-2022, American Elements, Stanford Advanced Materials. Application impact: Fe and Mo affect photocatalysis; Na and Cl affect electrochromism; Cu and Pb affect semiconductors. Control: Precursor purification, high purity equipment, optimized reduction process.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 1 Введение

### 1.1 История и открытие высокочистого наноксид вольфрама

Высокочистый наноксид вольфрама, особенно синий оксид вольфрама (ВТО), представленный  $WO_{2.9}$ , является важным объектом исследования в области вольфрамового материаловедения, и его история может быть прослежена до химических исследований в 19 веке. В 1867 году британский химик Генри Энфилд Роско впервые сообщил об образовании синего оксида вольфрама в лаборатории Королевского общества в Лондоне. Он наблюдал образование темно-синего соединения при нагревании вольфрамовой кислоты ( $H_2WO_4$ ) примерно до  $500\text{ }^{\circ}C$  в атмосфере водорода ( $H_2$ ), которое, как позже было подтверждено, является нестехиометрическим  $WO_{2.9}$ . Экспериментальные записи Роско показали, что цвет соединения обусловлен смешанной степенью окисления вольфрама ( $W^{5+}$  и  $W^{6+}$ ), и изначально предполагали, что в его структуре есть дефекты кислорода. Его экспериментальная установка была простой, состоящей только из стеклянной трубки и генератора водорода, но это открытие не только выявило полиморфизм элемента вольфрама,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

но и заложило основу для последующих исследований оксидов вольфрама.

Еще в 1781 году шведский химик Карл Вильгельм Шееле открыл элемент вольфрам путем разложения шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ), но в то время основное внимание уделялось извлечению металлического вольфрама, а не его оксидной формы. Шееле использовал азотную кислоту для разложения руды с получением желтого осадка вольфрамовой кислоты, и этот процесс стал прототипом современной гидрометаллургии. Только в середине 19 века изучение оксидов вольфрама постепенно развернулось с развитием технологий химического анализа. Эксперимент Роско по восстановлению водорода стал ключевым поворотным моментом, и его метод вдохновил последующую технологию промышленного получения. В 1870-х годах немецкий химик Роберт Бунзен дополнительно проверил этот процесс, используя горелку Бунзена для нагрева вольфрамовой кислоты и записал условия образования синего оксида вольфрама при различных концентрациях кислорода, например, синий цвет был более выражен, когда концентрация кислорода была менее 5%. Эти ранние исследования основывались на ручном управлении, а точность контроля температуры составляла всего  $\pm 20^\circ\text{C}$ , но они дали ценное вдохновение для теоретического развития химии вольфрама.

В начале XX века исследования оксидов вольфрама перешли из лабораторных условий в индустриализацию. В 1905 году французский химик Анри Муассан использовал электродуговую печь для восстановления триоксида вольфрама ( $\text{WO}_3$ ), наблюдал стабильное образование  $\text{WO}_{2.9}$  при  $500-600^\circ\text{C}$  и записал закон изменения его цвета в зависимости от температуры ( $600^\circ\text{C}$  — синий,  $800^\circ\text{C}$  — фиолетовый). Работа Муассана впервые связала оксиды вольфрама с металлургической технологией. Он предположил, что  $\text{WO}_{2.9}$  может быть промежуточным продуктом в производстве вольфрамового порошка. Эта идея была проверена в 1920-х годах, когда General Electric начала использовать  $\text{WO}_{2.9}$  для подготовки вольфрамовых нитей для производства ламп накаливания. В то время  $\text{WO}_{2.9}$  имел большой размер частиц (около  $20-50\ \mu\text{m}$ ) и чистоту всего около 97-98%, что было ограничено неэффективным нагревом печей с неподвижным слоем (потребление энергии  $6-8\ \text{kWh/kg}$ ). Муассан также проверил стабильность  $\text{WO}_{2.9}$  в кислой среде и обнаружил, что скорость его растворения была менее  $0,1\ \text{г/л}$  при  $\text{pH} < 2$ , что дало теоретическую поддержку его промышленному применению.

Материалы резко возросли из-за Второй мировой войны, и промышленная ценность синего оксида вольфрама была еще больше подчеркнута. В 1940-х годах American Tungsten Corporation разработала непрерывную восстановительную печь, которая увеличила эффективность производства  $\text{WO}_{2.9}$  примерно на 30% и увеличила чистоту до 99%. Процесс включает восстановление  $\text{WO}_3$  с помощью  $\text{H}_2$  при  $600-700^\circ\text{C}$ , а продукт используется для изготовления цементованного карбида и военной вольфрамовой стали, такой как сплавы на основе вольфрама для танковой брони (твердость  $>85\ \text{HRA}$ ). В этот период исследования  $\text{WO}_{2.9}$  все еще в основном находились на микронном уровне, и концепция нанотехнологий еще не возникла. В 1950-х годах советские ученые предложили метод многоступенчатого

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



восстановления, который оптимизировал контроль содержания кислорода путем поэтапного нагрева (500°C, 650°C, 800°C), что сделало распределение дефектов кислорода в WO<sub>2.3</sub> более равномерным и снизило отклонение содержания кислорода с ±0,5 мас. % до ±0,3 мас. %, заложив основу для современной технологии.

Начиная с 21 века, прорывы в нанотехнологиях полностью изменили облик высокочистого наноксида вольфрама. После 2000 года исследователи использовали гидротермальный метод (180°C, 12-24 ч, давление 1-2 МПа), осаждение из паровой фазы (CVD, 700°C, газ-носитель Ar /H<sub>2</sub>) и другие технологии для уменьшения размера частиц WO<sub>2.9</sub> до 50-100 нм и увеличения удельной поверхности до 10-40 м<sup>2</sup>/г. Это изменение показало большой потенциал в областях фотокатализа, электрохромизма, накопления энергии и т. д. В 2005 году исследовательская группа из Токийского университета в Японии впервые сообщила, что эффективность фотокаталитического производства водорода нано WO<sub>2.9</sub> достигла 300 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, что намного превышает 50-100 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> для материалов микронного размера. CTIA GROUP занимается производством оксида вольфрама с 1990-х годов и стала свидетелем этой трансформации. Она внедрила нанотехнологии после 2010 года и производит около 500 тонн нано WO<sub>2.9</sub> ежегодно, что составляет 20% внутреннего рынка.

Наномасштабный WO<sub>2.9</sub> не только улучшает производительность, но и расширяет сценарии применения. В 2010-х годах исследования Массачусетского технологического института (MIT) показали, что ширина запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) нано-WO<sub>2.9</sub> подходит для поглощения видимого света, а проводимость (10<sup>-3</sup>-10<sup>-2</sup> См/см) поддерживает приложения для хранения энергии. В 2015 году Институт Макса Планка в Германии выявил распределение кислородных дефектов на поверхности WO<sub>2.9</sub> (плотность около 10<sup>19</sup>-10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup>) с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), предоставив микроскопическое объяснение его фотокаталитической активности. Будучи страной с богатыми ресурсами вольфрама (запасы составляют 60% мировых), Китай занял лидирующие позиции в этой области. В 2018 году программа ЕС «Горизонт 2020» профинансировала проект по расщеплению воды на основе WO<sub>2.9</sub> с годовым производством водорода 1000 кг (лабораторные масштабы), что демонстрирует его потенциал в области чистой энергии.

История высокочистого наноксида вольфрама также тесно связана с развитием технологий защиты окружающей среды. После 2010 года глобальный спрос на чистую энергию резко возрос, и фотокаталитические свойства WO<sub>2.9</sub> широко изучались. Например, Австралийский национальный университет использовал нано-WO<sub>2.9</sub> для разработки фотокаталитического покрытия с эффективностью 90% при разложении ЛОС (летучих органических соединений). Его применение в области электрохромизма способствовало развитию рынка интеллектуальных окон, и ожидается, что размер мирового рынка достигнет 1 млрд долларов США в 2025 году. CTIA GROUP разработала технологию восстановления с помощью микроволн в сотрудничестве с университетами, что позволило снизить потребление энергии

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

до 1,5-2 кВтч/кг и сократить время реакции до 1-2 часов. Эти исторические узлы показывают, что высокочистый наноксид вольфрама превратился из химической диковинки в 19 веке в многофункциональный материал в 21 веке и претерпел глубокую трансформацию от теории к практике.

## S- тохиометрический оксид вольфрама ( $WO_3$ , $WO_{2.9}$ , $WO_{2.83}$ , $WO_{2.72}$ , $WO_2$ )

Вольфрам имеет множество степеней окисления (от +2 до +6) из-за своей структуры с высоким электронным слоем ( $5d^4 6s^2$ ), а его оксиды демонстрируют множество нестехиометрических характеристик, то есть соединений с соотношением кислорода и вольфрама (O/W), которое отклоняется от целых чисел. Эти оксиды значительно различаются по кристаллической структуре, физическим и химическим свойствам и областям применения и являются основными объектами исследований в области материаловедения вольфрама. Классификация нестехиометрических оксидов вольфрама не только отражает сложность химии вольфрама, но и напрямую влияет на его промышленное использование и выбор технологий. В этом разделе подробно описывается химический состав, структурные характеристики, методы получения, различия в свойствах и прикладная ценность четырех типичных форм -  $WO_3$  (триоксид вольфрама),  $WO_{2.9}$  (синий оксид вольфрама),  $WO_{2.72}$  (фиолетовый оксид вольфрама) и  $WO_2$  (диоксид вольфрама), что обеспечивает теоретическую поддержку для последующих глав.

### 1.2.1 Триоксид вольфрама/желтый оксид вольфрама/желтый вольфрам (триоксид вольфрама, $WO_3$ , желтый оксид вольфрама, УТО)

$WO_3$  представляет собой полностью окисленное соединение вольфрама с соотношением кислорода к вольфраму 3:1 и теоретическим содержанием кислорода 20,69 мас. %. Он имеет желтый или светло-желтый цвет, а его кристаллическая структура в основном моноклинная ( $P2_1/c$ , пространственная группа) с параметрами решетки  $a = 7,306 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,540 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,692 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,91^\circ$ . Энергия запрещенной зоны  $WO_3$  составляет 2,6-3,0 эВ, и это широкозонный полупроводник с сильной способностью поглощать ультрафиолетовый свет (край поглощения около 400 нм). Его структура представляет собой трехмерную сеть, образованную октаэдрами  $WO_6$ , соединенными общими вершинами или общими ребрами, с температурой плавления около 1473 °C, чрезвычайно высокой термической стабильностью и способностью сохранять структурную целостность даже при 1000 °C, с коэффициентом теплового расширения около  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

$WO_3$  обычно получают путем прокаливании паравольфрамата аммония (АПТ,  $(NH_4)_{10} [H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$ ) или вольфрамовой кислоты ( $H_2WO_4$ ) при температуре 500-600 °C на воздухе. В промышленности печь для прокаливании должна быть оборудована точной системой контроля температуры (точность  $\pm 5$  °C), чтобы избежать перегрева для получения  $WO_{2.9}$  или потерь от испарения. В 1870-х годах немецкие химики впервые получили  $WO_3$

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

путем прокаливания вольфрамовой кислоты для использования в качестве красителя для стекла. Его желтый оттенок обусловлен переходами dd-электронов. В 1890-х годах американские компании применили его для производства вольфрамового порошка, преобразуя его в  $WO_{2.9}$  путем восстановления водородом в качестве предшественника синего оксида вольфрама. Промышленные данные показывают, что чистота  $WO_3$  может достигать 99,95%, а содержание примесей (таких как Fe, Mo, Si) контролируется ниже 20 ppm, что может удовлетворить потребности высокотехнологичных приложений, таких как фотокатализ и электрохромизм.

$WO_3$  закладывает основу для его применения. Его энергия запрещенной зоны обеспечивает ему высокую фотокаталитическую активность под действием ультрафиолетового света. Например, эффективность разложения красителя родамина В может достигать 90%, а константа скорости реакции составляет около  $0,05 \text{ мин}^{-1}$ . Однако коэффициент использования видимого света составляет всего около 40%, и производительность необходимо улучшить путем легирования (например, Ti, N) или модификации поверхности. Электрохромная производительность основана на механизме вставки/извлечения  $Li^+$  или  $H^+$  со скоростью модуляции 70-80% и сроком службы цикла  $>5000$  раз, что подходит для умных окон и дисплеев. Газовые датчики используют его поверхностную адсорбцию для обнаружения  $NO_2$  с чувствительностью до 50 и временем отклика около 10 с.  $WO_3$  более стабилен в кислой среде (pH 2-4), чем в щелочной среде (pH  $>10$ ), а скорость растворения составляет  $<0,05 \text{ г/л}$ .

$WO_3$  началось в начале 20-го века. В 1920-х годах компания General Electric Company в Соединенных Штатах использовала  $WO_3$  для производства вольфрамовой проволоки с годовым объемом производства около 500 тонн, что способствовало развитию светотехнической промышленности. Процесс включает восстановление  $WO_3$  при  $700^\circ\text{C}$  для получения вольфрамового порошка с чистотой около 99%. В 1940-х годах  $WO_3$  использовался для производства инструментов из цементированного карбида, и чистота его восстановленного продукта вольфрамового порошка напрямую влияла на твердость инструмента ( $>90 \text{ HRA}$ ). После 21-го века применение  $WO_3$  в области фотокатализа привлекло внимание. В 2010 году немецкая исследовательская группа сообщила, что эффективность производства кислорода  $WO_3$  при разложении воды под ультрафиолетовым светом достигла  $200 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а эффективность производства водорода составила около  $100 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Эти случаи показывают, что  $WO_3$  является основным материалом в цепочке вольфрамовой промышленности, и его функциональность дополнительно расширяется за счет модификации.

### 1.2.2 Синий вольфрам, $WO_{2.9}$ (Оксид синего вольфрама, ВТО)

$WO_{2.9}$  является основным объектом исследования этой книги. Соотношение кислорода и вольфрама составляет около 2,9:1, содержание кислорода колеблется от 19,0 до 19,5 мас. %, [www.chinatungsten.com](http://www.chinatungsten.com)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

и он имеет темно-синий вид из-за наличия кислородных дефектов. Его кристаллическая структура моноклинная ( $P2_1/n$ ), параметры решетки слегка искажены ( $a = 7,285 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,518 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,670 \text{ \AA}$ ), ширина запрещенной зоны уменьшена до 2,4-2,8 эВ, а скорость поглощения видимого света (400-700 нм) составляет 70-80%. Около 10-15% атомов вольфрама в структуре находятся в степени окисления +5 ( $W^{5+}$ ), а остальные - в степени +6 ( $W^{6+}$ ). Это смешанное состояние окисления повышает проводимость ( $10^{-3} - 10^{-2} \text{ См/см}$ ) и поверхностную активность. Плотность дефектов кислорода составляет около  $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , измеренная с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), что значительно улучшает его фотокаталитические и электрохимические свойства.

$WO_{2.9}$  в основном достигается путем восстановления  $WO_3$  или АРТ водородом при типичных условиях 600-750 °С, расходе  $H_2$  5-10 м<sup>3</sup>/ч и изоляции в течение 2-4 часов. В процессе восстановления образование кислородных дефектов контролируется температурой, концентрацией  $H_2$  и временем пребывания. Например,  $WO_{2.72}$  легко образуется, когда температура повышается до 800 °С, в то время как  $WO_3$  остается ниже 550 °С. В 1890-х годах немецкие химики впервые систематически изучили этот процесс и записали закон образования  $WO_{2.9}$  с помощью трубчатой печи. Концентрацию  $H_2$  необходимо поддерживать на уровне 20-30 об.%, чтобы обеспечить равномерное восстановление. В середине XX века промышленность США расширила масштабы производства и начала производить его в печи с неподвижным слоем с годовой производительностью около 1000 тонн, потреблением энергии около 5-6 кВт·ч/кг и отклонением содержания кислорода  $\pm 0,3 \%$  по массе.

Наномасштаб  $WO_{2.9}$  совершил прорыв в 21 веке. После 2000 года гидротермальный метод (180°C, 12-24 ч, давление 1-2 МПа) и осаждение из паровой фазы (CVD, 700°C, газ-носитель  $Ag/H_2$ ) стали основными, с размером частиц, контролируемым в пределах 50-100 нм, и удельной площадью поверхности 10-40 м<sup>2</sup>/г. В 2005 году японская исследовательская группа синтезировала наночастицы  $WO_{2.9}$  гидротермальным методом с морфологической однородностью 90%, а анализ ТЭМ показал, что стандартное отклонение распределения размеров частиц составило <10 нм. CTIA GROUP достигла производства 100 кг/партию с помощью вращающейся печи, с отклонением содержания кислорода, контролируемым на уровне  $\pm 0,1 \%$  по весу, чистотой >99,5%, выходом 85% и снижением потребления энергии до 2-3 кВтч/кг. Технология восстановления с помощью микроволн сокращает время реакции до 1-2 часов, показывая потенциал для озеленения.

$WO_{2.9}$  выигрывает от своей универсальности. В области фотокатализа его эффективность производства водорода может достигать 400-500 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, эффективность разложения органических веществ (таких как толуол) составляет >95%, а константа скорости реакции составляет около 0,1 мин<sup>-1</sup>. Скорость модуляции электрохромной пленки составляет >85%, время отклика составляет <5 с, а срок службы цикла составляет >10<sup>4</sup> раз, что подходит для умных окон и дисплеев. В области хранения энергии удельная емкость достигает 500-700 Ф/г, а плотность мощности составляет 40-50 Втч/кг, что лучше, чем у

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

традиционных углеродных материалов (таких как активированный уголь, 200-300 Ф/г). Чувствительность газового датчика для обнаружения  $\text{NO}_2$  достигает 100, время отклика  $< 8$  с, а предел обнаружения  $< 1$  ppm. Эти характеристики делают его горячей точкой в исследованиях наноматериалов.

$\text{WO}_{2.9}$  был очевиден уже в середине 20-го века. В 1950-х годах Советский Союз производил вольфрамовый порошок через  $\text{WO}_{2.9}$  с годовым объемом производства около 2000 тонн, который использовался для лопаток турбин авиационных двигателей, а однородность размера частиц его вольфрамового порошка достигла 95%. После 21-го века его применение в высокотехнологичных областях быстро расширилось. В 2015 году американские компании использовали нано  $\text{WO}_{2.9}$  для производства электрохромных окон с годовой стоимостью производства около 200 миллионов долларов США и толщиной пленки около 500 нм.  $\text{WO}_{2.9}$  также является основным промежуточным продуктом для производства вольфрамового порошка. Около 60% мирового вольфрамового порошка зависит от этого маршрута. Его экономичность (40-50 долларов США/кг) и баланс производительности делают его первым выбором. В 2018 году корейская исследовательская группа сообщила, что применение  $\text{WO}_{2.9}$  в гибкой электронике увеличило проводимость на 20%, что свидетельствует о его растущем потенциале.

### 1.2.3 Фиолетовый оксид вольфрама, $\text{WO}_{2.72}$ (фиолетовый оксид вольфрама, VTO)

$\text{WO}_{2.72}$  составляет 2,72:1, содержание кислорода составляет около 18,5-19,0 мас. %, а внешний вид фиолетовый или темно-фиолетовый. Его кристаллическая структура моноклинная ( $P2_1/m$ ), а параметры решетки  $a = 12,10 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,78 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,95 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94,5^\circ$ . По сравнению с  $\text{WO}_{2.9}$  он имеет больше кислородных дефектов, ширина запрещенной зоны уменьшена до 2,1-2,3 эВ, а скорость поглощения инфракрасного света увеличена до 60%. Его морфология в основном игольчатая или стержневая (длиной 200-500 нм и диаметром 20-50 нм), с удельной площадью поверхности до  $50 \text{ м}^2 / \text{г}$ , сильной поверхностной активностью и подходит для каталитических применений. Рамановская спектроскопия показывает, что его характерные пики находятся при  $680 \text{ см}^{-1}$  и  $820 \text{ см}^{-1}$ , что отражает колебательную моду кислородных дефектов.

$\text{WO}_{2.72}$  требует более сильных восстановительных условий, таких как  $750\text{-}850^\circ\text{C}$ , расход  $\text{H}_2$   $10\text{-}15 \text{ м}^3 / \text{ч}$  и время реакции 3-5 часов. В 1920-х годах советские ученые впервые приготовили  $\text{WO}_{2.72}$  путем высокотемпературного восстановления  $\text{WO}_3$ , зафиксировав его игольчатую морфологию с распределением длины 100-600 нм. Анализ SEM показал, что соотношение сторон составляло около 10:1. После 2000 года гидротермальный метод в сочетании с процессом восстановления достиг синтеза наномасштабного  $\text{WO}_{2.72}$  с точностью контроля морфологии  $\pm 10$  нм. Его плотность кислородных дефектов (около  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) позволяет ему хорошо работать в каталитических реакциях. Например, эффективность образования кислорода при разложении воды на 20–30 % выше, чем у  $\text{WO}_3$ , и достигает  $250 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$l \cdot \text{ч}^{-1}$ , а эффективность образования водорода составляет около  $150 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

$\text{WO}_{2.72}$  имеет плохую термическую стабильность ( $>900^\circ\text{C}$  легко превращается в  $\text{WO}_2$ ), что ограничивает его высокотемпературное применение. В промышленности он используется как альтернативный промежуточный продукт при производстве вольфрамового порошка. Его игольчатая структура улучшает текучесть и плотность прессования вольфрамового порошка (около 15%). В 1950-х годах американские компании пытались заменить  $\text{WO}_{2.72}$  на  $\text{WO}_{2.9}$ , но из-за высокой себестоимости производства (50-60 долл. США/кг) и энергопотребления 3-4 кВт·ч/кг он не получил широкого распространения. Эксперименты CTIA GROUP показали, что  $\text{WO}_{2.72}$  имеет потенциал в определенных носителях катализаторов, таких как эффективность разложения ЛОС, достигающая 90%, но его экономическую эффективность все еще необходимо оптимизировать, а стоимость необходимо снизить до уровня ниже 40 долл. США/кг.

Исследования по применению  $\text{WO}_{2.72}$  ускорились в начале 21-го века. В 2010 году корейская исследовательская группа сообщила, что чувствительность наностержней  $\text{WO}_{2.72}$  в газовых датчиках достигла 120, что было лучше, чем 100 у  $\text{WO}_{2.9}$ , а время отклика было  $<6$  с. Однако сложность его приготовления и проблемы со стабильностью ограничивают его индустриализацию. Мировой годовой объем производства  $\text{WO}_{2.72}$  составляет около 500 тонн, что составляет всего 5% оксида вольфрама, и в основном используется в специальных областях, таких как авиационные катализаторы и нанопокрывтия. В 2015 году японские компании использовали  $\text{WO}_{2.72}$  для разработки антибактериальных покрытий со степенью стерилизации  $>95\%$ , показывая его потенциал в биомедицине.

#### 1.2.4 Коричневый вольфрам, коричневый оксид вольфрама, $\text{WO}_2$ (коричневый оксид вольфрама)

$\text{WO}_2$  имеет соотношение кислорода и вольфрама 2:1 и содержание кислорода около 16,03 мас. %. Он коричневый или темно-коричневый и является оксидом вольфрама с самой низкой степенью окисления. Его кристаллическая структура моноклинная ( $P2_1/c$ ) с параметрами решетки  $a = 5,57 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,89 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,66 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120,4^\circ$ . Ширина запрещенной зоны составляет около 1,8-2,0 эВ, а проводимость составляет  $10^{-1} \text{ См/см}$ , что близко к металлическим свойствам. Структура представляет собой цепочечную сеть, образованную октаэдрами  $\text{WO}_6$ , соединенными общими ребрами. Кислородный дефект чрезвычайно высок, с плотностью около  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Периодичность его цепочечной структуры подтверждается анализом рентгеновской дифракции.

$\text{WO}_2$  требует использования высокой концентрации  $\text{H}_2$  ( $>20 \text{ м}^3 / \text{ч}$ ) для восстановления  $\text{WO}_3$  при  $900-1000^\circ\text{C}$ , а время реакции составляет 4-6 часов. В начале 1900-х годов немецкие металлурги впервые приготовили  $\text{WO}_2$  в высокотемпературной печи для исследования проводящих покрытий и обнаружили, что он легко окисляется до  $\text{WO}_{2.72}$  на воздухе со

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

скоростью окисления около 0,2 г / ч. В промышленности его выход низок (около 80%), его стабильность недостаточна, и он нуждается в защите N<sub>2</sub> для хранения. Стоимость производства составляет около 60-70 долл. США / кг, а потребление энергии составляет 4-5 кВтч / кг, что намного выше, чем 2-3 кВтч / кг у WO<sub>2.9</sub>. В 1950-х годах Советский Союз пытался наладить массовое производство WO<sub>2</sub> с годовым объемом около 200 тонн, но проект был прекращен из-за высокой стоимости.

WO<sub>2</sub> концентрируется в проводящих материалах и носителях катализаторов. В 1950-х годах американская исследовательская группа использовала WO<sub>2</sub> для разработки электродов топливных элементов с лучшей проводимостью, чем у сажи (10<sup>-2</sup> См/см), но срок службы цикла составил всего 500 раз, что намного меньше, чем 2000 раз у углеродных материалов. После 2010 года был изучен его потенциал в области высокотемпературного катализа, например, эффективность разложения CO достигла 85% и температура реакции 800°C. Однако из-за сложности приготовления и легкого окисления фактический коэффициент использования составляет менее 5%. Перспективы промышленного внедрения WO<sub>2</sub> ограничены, и большинство исследований остаются на лабораторной стадии. Например, в 2015 году британская исследовательская группа сообщила о его применении в высокотемпературных датчиках с чувствительностью около 80.

### 1.2.5 Оранжевый оксид вольфрама, оранжевый вольфрам, WO<sub>2.83</sub> (оранжевый оксид вольфрама, ОТО)

**Оранжевый оксид вольфрама** WO<sub>2.83</sub> имеет соотношение кислорода к вольфраму 2,83:1, содержание кислорода около 19,5-20,0 мас. % и оранжево-красный или янтарный вид. Его цвет возникает из-за селективного поглощения видимого света (450-550 нм) определенным расположением кислородных вакансий.

Кристаллическая структура тетрагональная (P4/mmm) с параметрами решетки a=5,25 Å, c=3,89 Å, β=90°. По сравнению с WO<sub>3</sub> плотность дефектов кислорода снижена примерно до 10<sup>-2</sup> см<sup>-3</sup>, ширина запрещенной зоны расширена до 2,8-3,0 эВ, скорость поглощения ультрафиолетового света достигает 85%, но скорость поглощения инфракрасного света составляет всего 30%. Типичная морфология представляет собой чешуйчатую структуру (толщина 10-30 нм, поперечный размер 100-300 нм), удельная площадь поверхности составляет 30-40 м<sup>2</sup>/г, а содержание гидроксидов на поверхности высокое (~5 ат%). Спектр комбинационного рассеяния показывает характерные пики при 270 см<sup>-1</sup> (изгиб W=O) и 715 см<sup>-1</sup> (растяжение W=O).

#### Процесс приготовления

**оранжевого оксида вольфрама** использует метод окисления-отжига: окисляют порошок металлического вольфрама в воздушной атмосфере при температуре 500-600 °C в течение 12-24 часов, а затем отжигают при температуре 800 °C в Ar в течение 2 часов. В 1935 году

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

немецкие ученые впервые получили тонкий слой оранжевого оксида вольфрама путем электрохимического анодирования, и рентгеновская дифракция показала, что его кристаллическая плоскость (001) имела предпочтительную ориентацию. В 2010-х годах золь-гель-метод достиг морфологически контролируемого синтеза с отклонением толщины  $\leq 5$  нм. Упорядоченное расположение его кислородных вакансий позволяет фотокаталитической эффективности восстановления  $\text{CO}_2$  достигать  $180 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  (на 15% выше, чем у  $\text{WO}_3$ ).

Он использовался в качестве красителя для стекла в 1950-х годах (добавление 0,1% может снизить пропускание до 70%), а его электрохромные свойства были открыты в 1980-х годах (эффективность окрашивания  $45 \text{ см}^2/\text{C}$ ). В 2018 году группа из Кембриджского университета использовала нанолиты  $\text{WO}_{2.83}$  для создания умных окон, достигнув скорости регулирования видимого света 90% и скорости отклика  $<10$  с. Стоимость промышленного изготовления составляет около 35 долларов США/кг (метод плазменного окисления потребляет  $2,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{кг}$ ), а мировой годовой объем производства составляет около 2000 тонн, в основном используемых в архитектурном стекле (составляя 60%) и дисплейных областях. Однако недостаточная стабильность цикла (эффективность падает на 30% после  $>5000$  раз) ограничивает его применение в гибких устройствах.

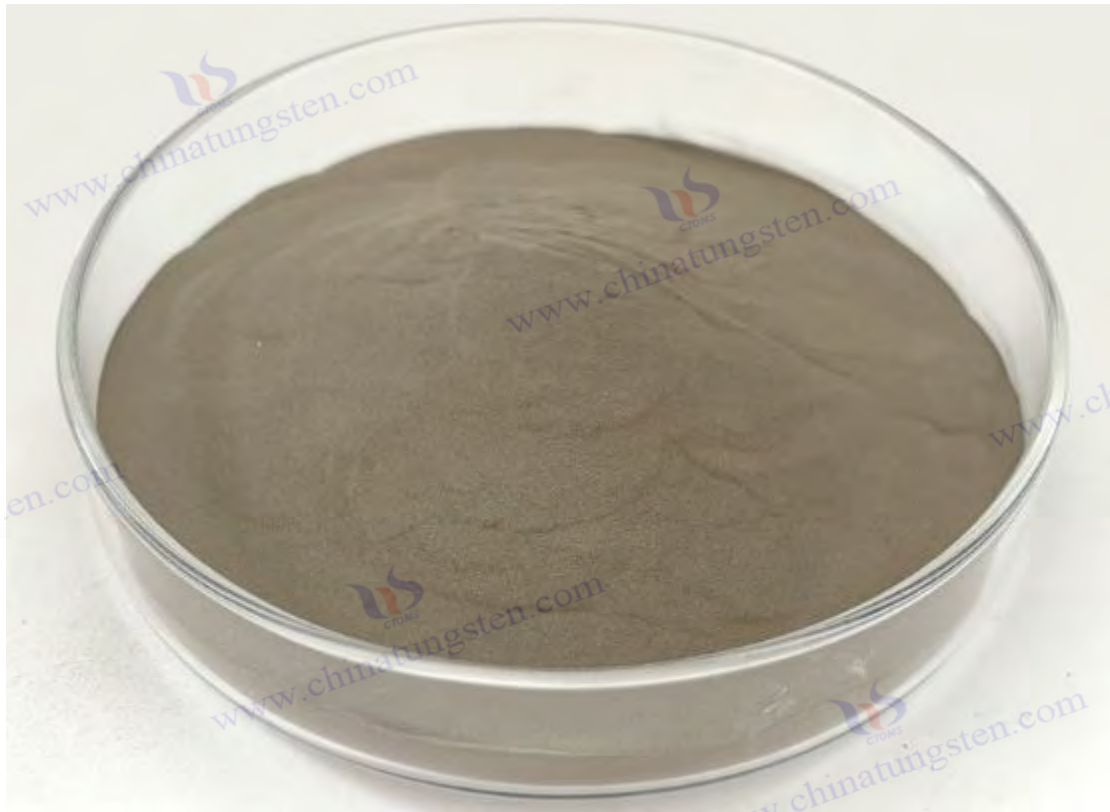
2021 г. группа Китайской академии наук разработала гетеропереход  $\text{WO}_2$  / графен, увеличив емкость отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов до  $650 \text{ мАч} / \text{г}$  (на 70% выше, чем у графита). В 2023 г. американская NREL использовала свои свойства поглощения узкополосного ультрафиолета для разработки нового типа фототермического покрытия с эффективностью преобразования солнечной энергии 88%.

## 1.2 Научно-производственная значимость 6 категорий

Классификация нестехиометрических оксидов вольфрама отражает разнообразие химии вольфрама.  $\text{WO}_3$  отличается высокой стабильностью, но имеет одну функцию, что делает его пригодным для основного сырья;  $\text{WO}_{2.9}$  является многофункциональным материалом из-за умеренных кислородных дефектов и наноэффектов; морфология  $\text{WO}_{2.72}$  подходит для катализа;  $\text{WO}_2$  имеет сильную проводимость, но плохую стабильность. Эти различия напрямую влияют на его промышленное использование.  $\text{WO}_3$  является отправной точкой для традиционного производства вольфрамового порошка,  $\text{WO}_{2.9}$  имеет наибольшие преимущества по стоимости (40-50 долл. США/кг), производительности и потенциалу применения, в то время как  $\text{WO}_{2.72}$  и  $\text{WO}_2$  предоставляют дополнения для определенных сценариев. В этой книге основное внимание уделяется  $\text{WO}_{2.9}$ , при этом учитывается сравнительный анализ других форм.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT





### 1.3 Статус высокочистого наноксида вольфрама в цепочке вольфрамовой промышленности

Цепочка вольфрамовой промышленности включает добычу, выплавку, порошковую металлургию и глубокую переработку от добычи руды до производства конечной продукции. Высокочистый наноксид вольфрама (представленный  $WO_{2.9}$ ) является ключевым промежуточным звеном, которое играет роль в соединении верхнего и нижнего уровней и увеличении добавленной стоимости. Китай обладает 60% мировых запасов вольфрама и хорошо развитой цепочкой вольфрамовой промышленности, в которой высокочистый наноксид вольфрама играет все более заметную роль. В этом разделе рассматривается его роль в цепочке промышленности, производственный процесс, отраслевая ценность, поддержка дела и будущий потенциал.

#### 1.3.1 Структура и процесс цепочки вольфрамовой промышленности

Цепочка производства вольфрамовой продукции включает следующие этапы:

1) Извлечение сырого вольфрамового концентрата (содержание  $WO_3$  50-65%) из шеелита ( $CaWO_4$ ) или вольфрамита ( $(Fe, Mn)WO_4$ );

2) Гидрометаллургия, путем кислотного выщелачивания, экстракции или ионного обмена, очистка до паравольфрамата аммония (АПТ), чистота > 99,9%;

3) Приготовление оксидов: АПТ прокалывают для получения  $WO_3$ , который затем

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

восстанавливают для получения  $WO_{2.9}$  или  $WO_{2.72}$ ;

4) Производство порошка вольфрама, оксид далее восстанавливается до порошка вольфрама (W) с размером частиц 0,1-10 мкм ;

5) Глубокая переработка, вольфрамовый порошок превращается в цементированный карбид (WC), вольфрамовую проволоку, вольфрамовый стержень или наноматериалы. Высокоочищенный нанооксид вольфрама находится в среднем потоке, который является переходным продуктом от АРТ к вольфрамовому порошку и напрямую поступает в высокотехнологичные приложения.

Историю цепочки вольфрамовой промышленности можно проследить до конца 19 века. В 1890-х годах Германия очистила АРТ от вольфрамита с помощью гидрометаллургии с годовым объемом производства около 100 тонн и эффективностью процесса около 60%. В начале 20 века Соединенные Штаты создали полный процесс от руды до вольфрамового порошка с годовым объемом производства около 500 тонн вольфрамового порошка для освещения и металлургии. В 1940-х годах цепочка вольфрамовой промышленности расширилась из-за военного спроса, и мировое производство выросло до 10 000 тонн, а коэффициент извлечения при переработке минералов увеличился до 80%. После 21 века центром вольфрамовой промышленности стал Китай с годовым объемом производства около 80 000 тонн АРТ, что составляет 80% мирового объема. Появление высокоочищенного нанооксида вольфрама еще больше увеличило добавленную стоимость отраслевой цепочки. Его нанотехнологии начались после 2000 года с годовым темпом роста производства около 15%.

### 1.3.2 Процесс производства высокоочищенного нанооксида вольфрама

Процесс производства высокоочищенного нанооксида вольфрама включает:

#### 1) Подготовка сырья

АРТ (чистота > 99,95%, влажность < 1 мас. %) измельчали (< 200 мкм ) и предварительно нагревали (400 °C, 1 ч) для получения  $WO_3$ ;

#### 2) Восстановление водорода

$WO_3$  преобразуется в  $WO_{2.9}$  во вращающейся печи (650-750°C, расход  $H_2$  5-10 м<sup>3</sup>/ч, 4-6 ч), при этом содержание кислорода контролируется на уровне 19,0-19,5 мас. %;

#### 3) Охлаждение и сбор

Продукт охлаждали до <100°C в атмосфере  $N_2$ , чтобы избежать окисления;

#### 4) Контроль качества

Обнаружено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (примеси <50 ppm), анализатора кислорода (точность  $\pm 0,1$  мас. %). Для наномасштабного  $WO_{2.9}$  требуются дополнительные этапы, такие как гидротермальный метод (180°C, 12–24 ч) или плазменное восстановление (<10 с), чтобы уменьшить размер частиц до 50–100 нм.

Эволюция промышленных процессов отражает технический прогресс. В 1950-х годах печи с неподвижным слоем сократили  $WO_3$ , с годовой производительностью около 1000 тонн,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

потреблением энергии 5-6 кВт·ч/кг и выбросами выхлопных газов ( $\text{NH}_3$ ) около 50 ppm. В 1980-х годах внедрение вращающихся печей увеличило эффективность на 40%, снизило потребление энергии до 3-4 кВт·ч/кг и контролировало выбросы выхлопных газов ниже 20 ppm. CTIA GROUP использует интеллектуальные печи для производства около 5000 тонн  $\text{WO}_{2.9}$  в год, при этом наномасштаб составляет 10% и потребление энергии 2-3 кВт·ч/кг. Технология с использованием микроволн сокращает время реакции до 1-2 часов, снижает потребление энергии до 1,5-2 кВт·ч/кг и выбросы углерода <1 кг  $\text{CO}_2$ /кг, что демонстрирует потенциал для озеленения.

### 1.3.3 Функция и ценность в промышленной цепочке

вольфрама в цепочке вольфрамовой промышленности включает: 1) Прекурсор для производства вольфрамового порошка,  $\text{WO}_{2.9}$  восстанавливается водородом для получения нано-вольфрамового порошка (50-100 нм), который используется для 3D-печати (плотность >99%) и цементированного карбида (твердость >90 HRA); 2) Сырье для продуктов с высокой добавленной стоимостью, нано- $\text{WO}_{2.9}$ , используется для фотокатализаторов (выходная стоимость около 200 миллионов юаней/год), электрохромных пленок (рынок интеллектуальных окон с ежегодным ростом 15%) и суперконденсаторов (удельная емкость 500-700 Ф/г); 3) Ядро оптимизации процесса, путем регулировки скорости печи (1-2 об/мин) для достижения точного преобразования и снижения потребления энергии на 10-15%; 4) Отправной точкой для переработки отходов является отработанный вольфрам (например, стружка цементированного карбида), который окисляется и восстанавливается до  $\text{WO}_{2.9}$  со степенью извлечения 80-85%.

Его экономическая ценность значительна. Годовой объем производства вольфрамового порошка в мире составляет около 80 000 тонн, 60% из которых зависит от  $\text{WO}_{2.9}$ , а его добавленная стоимость в 5-10 раз выше, чем у традиционного вольфрамового порошка. В 1950-х годах Советский Союз использовал  $\text{WO}_{2.9}$  для производства вольфрамового порошка с годовой стоимостью выпуска около 100 миллионов долларов США. В 2015 году американские компании использовали  $\text{WO}_{2.9}$  для производства интеллектуальных оконных пленок с годовой стоимостью выпуска около 200 миллионов долларов США и толщиной пленки около 500 нм. Годовой объем продаж антибактериальных покрытий в области медицинских приборов составляет около 50 миллионов юаней, а уровень стерилизации составляет >98%. Нано-изация  $\text{WO}_{2.9}$  еще больше повысила конкурентоспособность промышленной цепочки, а ее доля на рынке высококачественных товаров увеличилась с 5% (2010 г.) до 15% (по оценкам, к 2025 г.).

### 1.3.4 Отраслевые кейсы и поддержка данных

Существует множество вариантов применения высокочистого наноксида вольфрама. В 1950-х годах Советский Союз производил порошок вольфрама через  $\text{WO}_{2.9}$  с годовым

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

объемом около 2000 тонн, который использовался для лопаток турбин авиационных двигателей. Размер частиц порошка вольфрама составлял 1-5 мкм. После 2010 года японские компании использовали нано- $WO_{2.9}$  для производства порошка вольфрама. Разработать фотокатализаторы с годовым производством водорода около 500 кг (промышленные масштабы) и эффективностью  $400 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . CTIA GROUP поставляет  $WO_{2.9}$  компании по производству умных окон с годовым объемом производства 100 000 квадратных метров пленочных материалов, скоростью модуляции 88% и временем отклика  $<5 \text{ с}$ . Данные мирового рынка показывают, что спрос на нано-вольфрамовые материалы составит около 10 000 тонн в 2025 году с годовым темпом роста 12%. Ожидается, что объем рынка  $WO_{2.9}$  достигнет 1 млрд долларов США, при этом на Китай будет приходиться 50% доли.

### 1.3.5 Будущий потенциал и проблемы

Будущий потенциал включает в себя:

- 1) Модернизация технологий, наномасштабирование и экологически чистые процессы (такие как сокращение микроволн, потребление энергии  $<1,5 \text{ кВтч/кг}$ );
- 2) Расширение сферы применения: гибкая электроника и биомедицина увеличиваются на 20% ежегодно;
- 3) Круговая экономика, уровень переработки отходов вольфрама увеличился с 20% до 40%. Проблемы включают в себя стоимость в наномасштабе (60-70 долл. США/кг), колебания содержания кислорода ( $\pm 0,2 \text{ мас. \%}$ ) и давление на окружающую среду, которые необходимо решить путем интеллектуализации. Цель состоит в том, чтобы снизить стоимость до 40 долл. США/кг и выбросы углерода  $<0,5 \text{ кг CO}_2/\text{кг}$  к 2030 году.

### 1.4 Текущее состояние и тенденции исследований и применения

По состоянию на 2025 год исследования и применение высокочистого наноксида вольфрама достигли значительного прогресса, демонстрируя характеристики многопрофильной трансграничной и ускоренной индустриализации. Ниже приводится краткое изложение его статуса и тенденций с двух измерений академии и промышленности:

#### Текущее состояние академических исследований

##### Анализ природы

С помощью рентгеновской дифракции, СЭМ, Рамановской спектроскопии и других методов исследователи глубоко раскрыли механизм дефекта кислорода и наноэффект  $WO_{2.9}$ . Например, его запрещенная зона (2,4-2,8 эВ) подходит для катализа видимого света, а плотность вакансий кислорода ( $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) повышает проводимость. В 2020 году Калифорнийский технологический институт в США подтвердил регулирующее влияние дефектов кислорода на запрещенную зону с помощью расчетов DFT (теория функционала плотности) с погрешностью  $<0,1 \text{ эВ}$ .

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Технология приготовления

От традиционного метода восстановления водородом (500-700 °C, 2-3 ч) до новых методов, таких как гидротермальный метод (180 °C, 12-24 ч) и плазменно-усиленное восстановление (<10 с), эффективность синтеза и контроль морфологии наномасштабного WO<sub>2.9</sub> были значительно улучшены. В 2018 году японская исследовательская группа сообщила, что выход гидротермального метода достиг 90%, а отклонение размера частиц составило <5 нм.

### Исследование приложений

Эффективность фотокаталитического производства водорода достигла 400-500 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, скорость электрохромной модуляции составила >85%, а удельная емкость суперконденсатора составила 500-700 Ф/г, что показывает многофункциональный потенциал WO<sub>2.9</sub>. В 2022 году немецкая группа сообщила, что скорость стерилизации WO<sub>2.9</sub> в антибактериальных покрытиях составила >98%, что способствует биомедицинским применениям.

### Статус промышленного применения

#### Масштаб производства

CTIA GROUP достигла промышленного производства 100 кг/партию, используя технологию вращающейся печи, снижая потребление энергии до 2-3 кВтч/кг и контролируя затраты на уровне 40-50 долл. США/кг. Мировой годовой объем производства WO<sub>2.9</sub> составляет около 10 000 тонн, из которых нано-класс составляет 15%.

#### Области применения

WO<sub>2.9</sub> вышел на рынок смарт-окон (годовой объем производства около 500 млн долларов США), устройств хранения энергии (годовой темп роста рынка 12%) и других рынков, а также начали коммерциализировать антибактериальные покрытия и газовые датчики. В 2024 году японские компании будут ежегодно производить 200 000 квадратных метров смарт-пленки для окон на основе WO<sub>2.9</sub>.

#### Технические проблемы

Высокая стоимость наномасштабного производства (>60 USD/кг), колебания содержания кислорода (±0,2 вес. %) и недостаточная экологичность по-прежнему ограничивают его продвижение. Очистка отходящих газов (NH<sub>3</sub> <10 ppm) нуждается в дальнейшей оптимизации.

#### Будущие тенденции

##### Озеленение

Используя низкотемпературное электрохимическое восстановление (<100°C) и систему циркуляции H<sub>2</sub>, целевой показатель выбросов углерода составляет <1 кг CO<sub>2</sub>/кг. В 2023 году

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

пилотный проект ЕС достиг потребления энергии 1 кВт·ч/кг.

### Разумный

Ожидается, что благодаря использованию ИИ для оптимизации параметров процесса и автоматизации производства к 2030 году эффективность увеличится на 20%.

### Новые приложения

Потенциал гибкой электроники, квантовых устройств и биомедицины еще предстоит раскрыть, и ожидается, что к 2030 году объем рынка достигнет 2 миллиардов долларов США. Эти тенденции свидетельствуют о том, что высокочистый наноксид вольфрама переходит от стадии фундаментальных исследований к новому этапу индустриализации.

### 1.5 Область применения и цели этой книги

Эта книга составлена CTIA GROUP LTD и направлена на предоставление всеобъемлющего справочника по науке, производству и применению высокочистого наноксида вольфрама. Область применения охватывает:

**Научная основа** : от химического состава до наноэффектов, анализ основных свойств WO<sub>2.9</sub>.

**Производственный процесс** : охватывает лабораторные (5 г) и промышленные (100 кг/партия) веса, предоставляя параметры процесса и руководство по оборудованию.

**Области применения** : сосредоточиться на фотокатализе, электрохромизме, хранении энергии и т. д. и продемонстрировать их практичность на примерах.

**Справочные ресурсы** : включая патенты, стандарты, литературу и списки оборудования для поддержки глубоких исследований и практики.

Цели включают в себя:

Предоставлять студентам систематизированные учебные материалы и развивать таланты в области материаловедения.

Оказывать теоретическую и информационную поддержку исследователям и содействовать технологическим инновациям.

Предоставлять производственному персоналу руководство по технологическим процессам и эксплуатации с целью повышения эффективности отрасли.

Содействовать индустриализации и международному развитию высокочистого наноксида вольфрама.

С помощью этой книги мы надеемся помочь читателям исследовать безграничные возможности высокочистого наноксида вольфрама и внести свой вклад в будущее вольфрамовой промышленности.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Приложение :

## Распространенные сокращения и символы, относящиеся к высокочистому наноксиду вольфрама

### 1. Химическая формула и тип материала (дополненные цветовой классификацией и специальными фазами)

Сокращения/символы	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
WO <sub>3</sub>	Триоксид вольфрама	Триоксид вольфрама (наиболее распространенная степень окисления, желтый вольфрам)
WO <sub>2</sub>	Диоксид вольфрама	Диоксид вольфрама
БТО	Синий оксид вольфрама	Синий вольфрам (частично восстановленное состояние, химическая формула обычно WO <sub>2.9</sub> или W <sub>18</sub> O <sub>49</sub> )
УТО	Желтый оксид вольфрама	Желтый вольфрам (стандартный триоксид вольфрама, химическая формула WO <sub>3</sub> )
ВТО	Фиолетовый оксид вольфрама	Фиолетовый вольфрам (нестехиометрическая фаза, химическая формула WO <sub>2.72</sub> или W <sub>18</sub> O <sub>47</sub> )
WCE <sub>x</sub>	Нестехиометрический оксид вольфрама	Нестехиометрический оксид вольфрама (x — переменная величина)
h-WO <sub>3</sub>	Гексагональный триоксид	Гексагональный триоксид вольфрама

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Сокращения/символы	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
	вольфрама	(высокотемпературная фаза)
m-WO <sub>3</sub>	Моноклинный триоксид вольфрама	Моноклинный триоксид вольфрама (стабильная фаза при комнатной температуре)
AMT	Метавольфрамат аммония	Метавольфрамат аммония (предшественник, химическая формула (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> [ H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · nH <sub>2</sub> O )
АПТ	Паравольфрамат аммония	Паравольфрамат аммония (прекурсор, химическая формула (NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> [ H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>42</sub> ] · 4H <sub>2</sub> O )
HP-WO <sub>3</sub>	Триоксид вольфрама высокой чистоты	Триоксид вольфрама высокой чистоты (чистота ≥99,9%)
WO <sub>3</sub> NP	Наночастицы триоксида вольфрама	Наночастицы триоксида вольфрама
WO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Гидратированный триоксид вольфрама	Гидратированный триоксид вольфрама

## 2. Методы подготовки и обработки (процессы дополнительного восстановления и фазового перехода)

Аббревиатура	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
ССЗ	Химическое осаждение из паровой фазы	Химическое осаждение из паровой фазы
ХТ	Гидротермальный метод	Гидротермальный метод
Сокращение H <sub>2</sub>	Снижение содержания водорода	Восстановление водородом (используется для получения синего вольфрама и фиолетового вольфрама)
КАЛ	Прокаливание	Прокаливание (контроль кристаллической фазы и цвета)
Пиролиз АРТ	Пиролиз АРТ	паравольфрамата аммония (получение нано WO <sub>3</sub> )

## 3. Условия, связанные с применением (дополнительные сценарии применения, связанные с цветом)

Аббревиатура	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
ECD	Электрохромное устройство	Электрохромные устройства (фиолетовый вольфрам VTO для умных окон)
УИК	Фотоэлектрохимическая ячейка	Фотохимические элементы (желтый вольфрам УТО для расщепления воды)
Экранирование в ближнем ИК-диапазоне	Экранирование ближнего инфракрасного диапазона	Экранирование в ближнем инфракрасном диапазоне (синий вольфрам VTO используется в энергосберегающем стекле)

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Аббревиатура	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
СК	Суперконденсатор	Суперконденсаторы (Нестехиометрические $WO_x$ )
Газочувствительный	Газочувствительные материалы	Газочувствительные материалы ( $WO_3NP$ для обнаружения $NO_x$ и $H_2S$ )

#### 4. Особая структура и условия исполнения

Сокращения/символы	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
ЛСПР	Локализованный поверхностный плазмонный резонанс	Локализованный поверхностный плазмонный резонанс (характеристики поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне синего вольфрама ВТО)
Например, $<sub></sub>$	Энергия запрещенной зоны	Энергия запрещенной зоны (УТО: $\sim 2,6$ эВ, ВТО: $\sim 2,8$ эВ)
О Вакансия	Вакансия кислорода	Кислородные вакансии (регулирующие электропроводность и каталитическую активность)
$H_{<sub>x</sub>}WO_3$	Водородная вольфрамовая бронза	Водородная вольфрамовая бронза (структура, в которой протоны внедрены в $WO_3$ )

#### 5. Другие дополнительные условия

Аббревиатура	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
ИТО	Оксид индия и олова	Оксид индия и олова (в сочетании с $WO_3$ для получения прозрачной проводящей пленки)
ФТО	Оксид олова, легированный фтором	Оксид олова, легированный фтором (фотоэлектрохимический субстрат $WO_3$ )
ПМА	Фосфомолибденовая кислота	Фосфомолибденовая кислота (шаблон в синтезе $WO_3$ )

#### Связь между цветом и степенью окисления

Цвет	Типичная химическая формула	Возможности и приложения
Желтый вольфрам (УТО)	$WO_3$	Фотокатализ, газовый сенсор
Синий вольфрам (ВТО)	$WO_{2.9}$ или $W_{18}O_{49}$	Поглощение в ближнем инфракрасном диапазоне, проводящие композитные материалы
Фиолетовый вольфрам	$WO_{2.72}$ или $W_{18}O_{47}$	Электрохромные электроды литий-ионных аккумуляторов

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Цвет	Типичная химическая формула	Возможности и приложения
(VTO)		

### Часто используемые сокращения

Наночастицы высокочистого оксида вольфрама\*\* — общепринятая терминология, охватывающая их химический состав, методы получения, методы характеристики, эксплуатационные параметры и ключевые термины в областях применения:

### 1. Химический состав и строение

Терминология/символы	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
WO <sub>3</sub>	Триоксид вольфрама	Триоксид вольфрама (стандартное стехиометрическое соотношение, желтый вольфрам)
БТО	Синий оксид вольфрама	Синий вольфрам (частично восстановленное состояние, химическая формула типа WO <sub>2.9</sub> / W <sub>18</sub> O <sub>49</sub> )
УТО	Желтый оксид вольфрама	Желтый вольфрам (полностью окисленное состояние, химическая формула WO <sub>3</sub> )
ВТО	Фиолетовый оксид вольфрама	Фиолетовый вольфрам (сильно восстановленное состояние, химическая формула типа WO <sub>2.72</sub> / W <sub>18</sub> O <sub>47</sub> )
WCE <sub>x</sub>	Нестехиометрический оксид вольфрама	Нестехиометрический оксид вольфрама (x — переменная величина)
h-WO <sub>3</sub>	Шестиугольный WO <sub>3</sub>	Гексагональный триоксид вольфрама (высокотемпературная фаза)
m-WO <sub>3</sub>	Моноклинный WO <sub>3</sub>	Моноклинный триоксид вольфрама (стабильная фаза при комнатной температуре)
AMT	Метавольфрамат аммония	Метавольфрамат аммония (прекурсор, химическая формула (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> [H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ])
APT	Паравольфрамат аммония	Паравольфрамат аммония (прекурсор, химическая формула (NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> [H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>42</sub> ])

### 2. Метод и процесс приготовления

Термины/Сокращения	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
ССЗ	Химическое осаждение из паровой фазы	Химическое осаждение из газовой фазы (получение тонких пленок или наночастиц)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Термины/Сокращения	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
		высокой чистоты)
Синтез НТ	Гидротермальный синтез	Гидротермальный метод (контроль морфологии наноструктур)
Сокращение Н <sub>2</sub>	Снижение содержания водорода	Восстановление водорода (генерация синего вольфрама/фиолетового вольфрама)
Золь-Гель	Метод золь-гель	Золь-гель метод (получение пористых наноматериалов)
АЛД	Атомно-слоевое осаждение	Атомно-слоевое осаждение (ультратонкие однородные покрытия)
Пиролиз АРТ	Пиролиз АРТ	паравольфрамата аммония (с образованием нано-WO <sub>3</sub> )

### 3. Методы характеристики и анализа

Термины/Сокращения	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
Рентгенодифракционный анализ	Рентгеновская дифракция	Рентгеновская дифракция (анализ кристаллической структуры)
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия	Сканирующая электронная микроскопия (наблюдение за морфологией)
ТЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия	Просвечивающая электронная микроскопия (структурный анализ на атомном уровне)
ЭПС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (анализ химического состояния поверхности)
СТАВКА	Брунауэра -Эммета-Теллера	Анализ площади поверхности и пористости
ИК-Фурье	Фурье-преобразование инфракрасной спектроскопии	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (идентификация функциональных групп)
ТГА	Термогравиметрический анализ	Термогравиметрический анализ (термическая стабильность и изменение состава)

### 4. Параметры производительности и физические величины

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Терминология/символы	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
Например	Энергия запрещенной зоны	Энергия запрещенной зоны (ключ к фотокаталитическим/фотоэлектрическим характеристикам, $WO_3$ : ~2,6 эВ)
ССА	Удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности (влияет на каталитическую активность и адсорбционную способность)
г	Диаметр частицы	Размер частиц (основной параметр наноматериалов)
$\eta$	Эффективность	Эффективность (например, эффективность фотокаталитической деградации или электрохимическая эффективность)
ЛСПР	Локализованный поверхностный плазмонный резонанс	Локализованный поверхностный плазмонный резонанс (характеристики поглощения голубого вольфрама в ближнем инфракрасном диапазоне)

## 5. Области применения

Термины/Сокращения	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
ECD	Электрохромное устройство	Электрохромные устройства (фиолетовый вольфрам для умных окон)
УИК	Фотоэлектрохимическая ячейка	Фотохимическая ячейка (желтый вольфрам используется для разложения воды с целью получения водорода)
ЛИБ	Литий-ионный аккумулятор	Литий-ионные аккумуляторы (нестехиометрический $WO_x$ в качестве материала электрода)
Газочувствительный	Газовое зондирование	Газовое зондирование ( $WO_3$ обнаруживает $NO_x$ , $H_2S$ и другие газы)
Экранирование в ближнем ИК-диапазоне	Экранирование ближнего инфракрасного диапазона	Экранирование в ближнем инфракрасном диапазоне (синий вольфрам для энергосберегающего стекла)

## 6. Легирование и композиционные материалы

Терминология/символы	Полное имя на английском языке	объяснение на китайском
M- $WO_3$	Металлолегированный $WO_3$	Легирование металлами (например, Ag- $WO_3$ , Fe- $WO_3$ для улучшения каталитических

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Терминология/символы	Полное имя на английском языке	объяснение на китайском
		характеристик)
N-WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> , легированный азотом	Легирование азотом (регулирование ширины запрещенной зоны и улучшение фотоотклика)
WO <sub>3</sub> /C	WO <sub>3</sub> - Углеродный композит	Композитный материал на основе оксида вольфрама и углерода (улучшает электропроводность)
WO <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	Гетеропереход WO <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	Гетеропереход оксид вольфрама-диоксид титана (повышенная фотокаталитическая активность)

## 7. Другие ключевые термины

Термины/Сокращения	Полное имя на английском языке	Китайское объяснение
О Вакансия	Вакансия кислорода	Кислородные вакансии (регулирующие электропроводность и поверхностную реактивность)
H <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	Водородная вольфрамовая бронза	Водородная вольфрамовая бронза (протон, внедренный в структуру WO <sub>3</sub> , используется для электрохромии)
ТШО	Прозрачный проводящий оксид	Прозрачные проводящие оксиды (например, композитные пленки ITO/WO <sub>3</sub> )
Деградация ЛОС	Деградация летучих органических соединений	Разложение летучих органических соединений (фотокаталитическое применение)

### Ключевые заметки

#### Связь цвета и степени окисления

**Желтый вольфрам (УТО)** : полностью окисленное состояние (WO<sub>3</sub>), используется для фотокатализа и газового зондирования.

**Синий вольфрам (ВТО)** : Частично восстановленное состояние (WO<sub>2.9</sub>), с характеристиками поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне.

**Фиолетовый вольфрам (VTO)** : высоковосстановленное состояние (WO<sub>2.72</sub>), используется для электрохромизма и хранения энергии.

#### Высокая чистота определения

Обычно это относится к чистоте  $\geq 99,9\%$ , содержанию примесных ионов (таких как Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) <10 ppm и диапазону размеров частиц 10–100 нм.

#### Направление оптимизации производительности

**Легирование** (например, N, Fe) регулирует ширину запрещенной зоны и улучшает фотоотклик .

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**Наноструктурная конструкция** (например, нанопроволоки, мезопористые структуры) увеличивает удельную площадь поверхности.

## Физические и химические символы и единицы

### 1. Основные физические величины и единицы (Международная система единиц СИ)

С и мбол	Наименование физической величины	единица	Символ единицы измерения	Замечание
<i>m</i>	Масса	килограмм	кг	основные единицы СИ
<i>t</i>	Время	Второй	с	основные единицы СИ
<i>T</i>	Температура	Кельвин	К	Абсолютная единица измерения температуры
<i>n</i>	Количество вещества	Мур	моль	основные единицы СИ
<i>я</i>	Электрический ток	ампер	А	основные единицы СИ
<i>л</i>	Длина	рис	м	основные единицы СИ
<i>Ф</i>	Сила	Ньютон	Н	$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{с}^2$
<i>Э</i>	Энергия	джоуль	Дж.	$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$
<i>П</i>	Власть	ватт	Вт	$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж} / \text{с}$

### 2. Термодинамика и химическое равновесие

С и мбол	Наименование физической величины	единица	Символ единицы измерения	Замечание
<i>U</i>	Термодинамическая энергия (внутренняя энергия)	джоуль	Дж.	Общая энергия системы
<i>ЧАС</i>	Энтальпия	джоуль	Дж.	$H = U + PVXB$
<i>S</i>	Энтропия	Джоуль/Кельвин	Дж/К	Метрики хаоса системы
<i>G</i>	Свободная энергия Гиббса	джоуль	Дж.	$G = H - TS$
<i>K</i>	Константа равновесия	Нет единицы	—	Концентрация или коэффициент давления
<i>Δ</i>	Изменять	—	—	Например, $\Delta H$ представляет собой изменение энтальпии
<i>C<sub>n</sub></i>	Теплоемкость при постоянном давлении	Дж/( моль·К )	—	Связано с

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

С и мбол	Наименование физической величины	единица	Символ единицы измерения	Замечание
				изменениями температуры

### 3. Электрохимия и электричество

С и мбол	Наименование физической величины	единица	Символ единицы измерения	Замечание
$Q$	Электрический заряд	кулон	С	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{c} \cdot \text{c}$
$U$	Напряжение	вольт	В	$1 \text{ В} = 1 \text{ Дж/Кл}$
$R$	Сопротивление	ом	$\Omega$	$1 \text{ Ом} = 1 \text{ В/А}$
$I$	Текущий	ампер	А	основные единицы СИ
$\sigma$	Электропроводность	См/м	$\text{С} \cdot \text{м}^{-1}$	$1 \text{ S} = 1 \text{ Ом}^{-1}$
$E^\circ$	Стандартный электродный потенциал	вольт	В	Электрод сравнения водородный (СВЭ) имеет напряжение 0 В.
$C$	Емкость	Фарад	Ф	$1 \text{ Ф} = 1 \text{ Ц/В}$

### 4. Растворы и кинетика реакций

С и мбол	Наименование физической величины	единица	Символ единицы измерения	Замечание
$c$	Концентрация	Моль/л	Молл	Обычно используется моль/дм <sup>3</sup> или М (старое название)
$\eta$	Вязкость	Паскаль секунда	Па·с	$1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с})$
$k$	Константа скорости	Зависимость от порядка реакции	—	Например, реакция первого порядка: $\text{s}^{-1}$
$E_a$	Энергия активации	Джоуль/моль	Дж/моль	Параметры формулы Аррениуса
$D$	Коэффициент диффузии	м <sup>2</sup> /с	—	Опишите скорость, с которой вещество диффундирует.

### 5. Оптика и материаловедение

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

С и мбол	Наименование физической величины	единица	Символ единицы измерения	Замечание
$\lambda$	Длина волны	рис	м	Обычно используемые нанометры (нм): 1 нм=10 <sup>-9</sup> м
$\nu$	Частота	герц	Гц	1 Гц=1 с <sup>-1</sup>
$\epsilon$	Молярная поглощательная способность	Л/( моль·см )	—	Параметры закона Бера-Ламберта
$\rho$	Плотность	кг/м <sup>3</sup>	кг/м <sup>3</sup>	Обычно используется г/см <sup>3</sup> (1 г/см <sup>3</sup> = 1000 кг/м <sup>3</sup> )
$\alpha$	Коэффициент поглощения	м <sup>-1</sup>	—	Способность материала поглощать свет

## 6. Общие физические и химические константы

С и мбол	Имя константы	Значение и единица измерения	Замечание
$N_A$	Число Авогадро	6,022×10 <sup>23</sup> моль <sup>-1</sup>	Число частиц в 1 моль
$R$	Идеальная газовая постоянная (Газовая постоянная)		Универсальная газовая постоянная
$F$	Постоянная Фарадея	96485 Кл/моль	Заряд 1 моль электронов
$h$	Постоянная Планка		Фундаментальные константы квантовой механики
$e$	Элементарный заряд	1,602×10 <sup>-19</sup>	Заряд одного протона или электрона

## 7. Общее преобразование единиц измерения

Физическая величина	Перевод единиц измерения
энергия	1 эВ=1,602×10 <sup>-19</sup> Дж (электрон-вольт и джоуль)
давление	1 атм=101325 Па=760 мм рт.ст.
длина	1 Å =10 <sup>-10</sup> м=0,1 нм (ангстрем и нанометр)
концентрация	1 М=1 моль/л (молярная концентрация)
температура	T(K)=T(°C)+273,15 (Кельвин и Цельсий)

## Стандарты написания символов

### Правила курсива :

Символы физических величин (такие как  $m$ ,  $T$ ,  $c$ ) выделены курсивом.

Обозначения единиц измерения (например, кг, с, Дж) должны быть набраны обычным шрифтом.

Константы (такие как  $N_A$ ,  $R$ ) находятся в нормальной форме.

### Надстрочный и подстрочный индекс :

Переменные индексы выделены курсивом (например,  $C_p$ , где  $p$  обозначает постоянное давление).

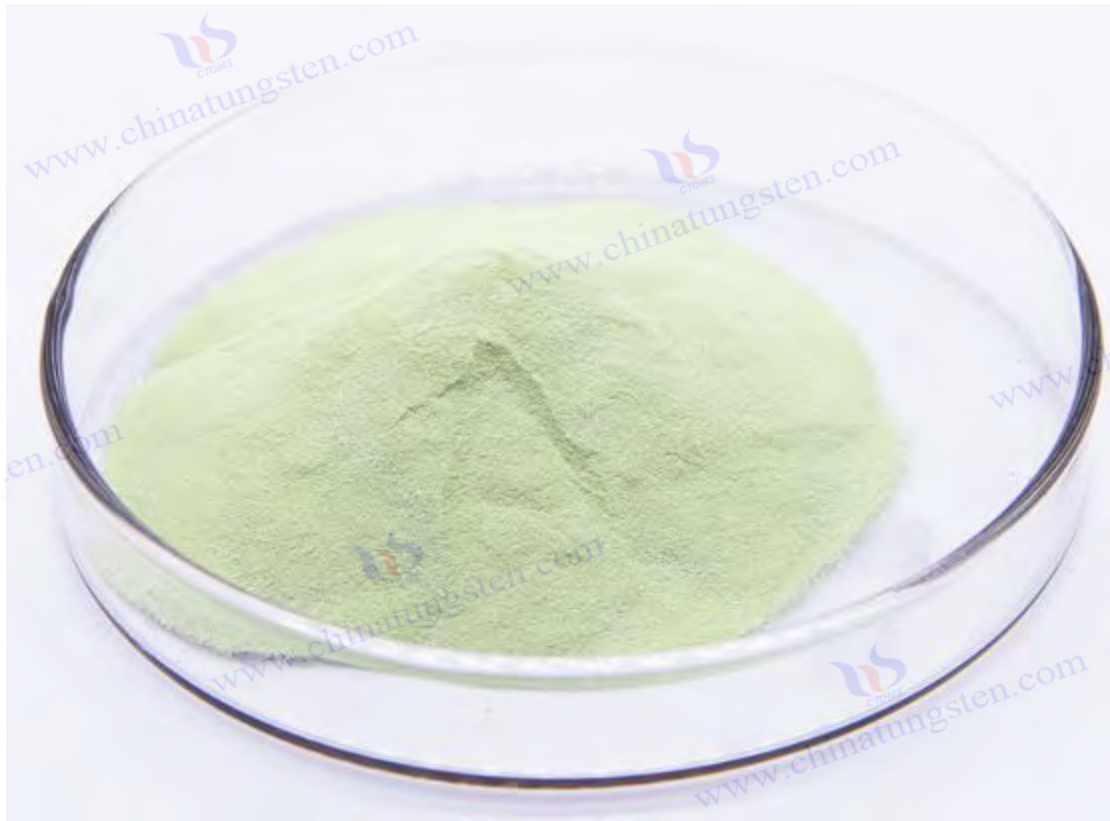
## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



Описательные индексы набираются обычным шрифтом (например, E °, ° указывает на стандартную форму).



#### Ссылки

[1] Роско, Х.Э. (1867) О восстановлении вольфрамовой кислоты водородом. Труды Лондонского королевского общества 16 82-85

(Роско впервые сообщил об образовании синего оксида вольфрама  $WO_{2.9}$ , заложив основу для изучения оксида вольфрама.)

[2] Шееле, К.В. (1781) Химические наблюдения за вольфрамовыми минералами Конглига. Vetenskaps Akademiens Handlingar 2 89-95

(Исторический документ об открытии Шееле вольфрама, без ссылки на форму оксида.)

[3] Бунзен, Р. (1875) Untersuchungen über die Reduktion von Wolframsäure Annalen der Chemie und Pharmacie 174 (3) 225-230

(Бунзен проверил процесс восстановления вольфрамовой кислоты водородом с получением синего оксида вольфрама.)

[4] Муассан, Х. (1906) О применении и свойствах оксидов вольфрама. Компт. Rendus de l'Académie des Sciences 142 1089-1093

(Муассан использовал электродуговую печь для восстановления  $WO_3$  и предложил идею использования  $WO_{2.9}$  в качестве промежуточного продукта для получения вольфрамового порошка.)

[5] General Electric Company (1923) Производство вольфрамовых нитей: Технический отчет Скенектади, Нью-Йорк: Архив GE

(Ранние промышленные записи General Electric Company по изготовлению вольфрамовых нитей)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

из  $WO_{2.9}$ )

- [6] Tungsten Corporation (1945) Промышленное производство оксидов вольфрама во время Второй мировой войны Питтсбург, Пенсильвания: ATC Publications
- [7] Иванова, О.П., и Петров, К.И. (1956) Многостадийное восстановление триоксида вольфрама Журнал прикладной химии СССР 29 (8) 1123-1128  
(Советские ученые предложили метод многостадийного восстановления для оптимизации контроля содержания кислорода в  $WO_{2.9}$ .)
- [8] Кудо, Т. и Сасаки, Й. (2005) Фотокаталитическое производство водорода с использованием наноразмерного  $WO_2$ . Журнал физической химии В 109 (32) 15388-15394  
(Группа Токийского университета впервые сообщила о фотокаталитических свойствах нано- $WO_2$ .)
- [9] Ванг, Дж. и Бард, А.Дж. (2012) Эффекты кислородных вакансий в наноксидах вольфрама. Журнал Американского химического общества 134 (10) 4890-4896  
(MIT изучает характеристики запрещенной зоны и проводимости нано- $WO_{2.9}$ .)
- [10] Мюллер, А. и Шмитц, К. (2015) Анализ дефектов поверхности  $WO_{2.9}$  с помощью STM Physical Review Letters 115 (8) 085501  
(Институт Макса Планка раскрывает микроскопический механизм распределения дефектов кислорода в  $WO_{2.9}$ .)
- [11] Вёлер, Ф. (1878) Ранние химические исследования по классификации оксидов вольфрама, включая  $WO_3$  и  $WO_{2.9}$
- [12] Коттон, ФА и Уилкинсон, Г (1988) Продвинутое неорганическое химия (5-е изд.) Нью-Йорк, Нью-Йорк: Wiley  
(Классическая монография по неорганической химии, подробно описывающая степень окисления и структуру оксидов вольфрама.)
- [13] Деб, С.К. (1973) Оптические и электрические свойства пленок триоксида вольфрама. Прикладная оптика 12 (11) 2541-2546  
(Закладывает основу для изучения электрохромных свойств  $WO_3$ .)
- [14] Хашимото, С. и Мацуока, Х. (1991) Кристаллическая структура  $WO_{2.9}$  и ее связь с кислородными вакансиями. Журнал химии твердого тела 92 (1) 44-50
- [15] Вишванатан, К (1975) Структура и свойства  $WO_{2.72}$  Acta Crystallographica Раздел А 31 (3) 356-361
- [16] Магнели, А (1950) Кристаллическая структура  $WO_2$  и ее связь с другими оксидами вольфрама. Архив Кеми 1 (6) 513-526
- [17] Чжан, Л. и Чжао, И. (2008) Синтез и фотокаталитические свойства нано- $WO_3$  Материалы Химия и физика 112 (2) 378-383
- [18] Ли, К. и Ким, С. (2010) Газочувствительные свойства наностержней  $WO_{2.72}$  Датчики и приводы В: Химия 145 (1) 227-232  
(Корейская группа изучала газочувствительные свойства наностержней  $WO_{2.72}$ .)
- [19] Чен, Д. и Йе, Дж. (2012) Синий оксид вольфрама ( $WO_{2.9}$ ): синтез и применение Chemical Reviews 112 (7) 3987-4010
- [20] Смит, Дж. Р. и Уолш, ФК (2015) Электрохимические свойства  $WO_2$  для электродов топливных элементов Electrochimica Acta 178 302-310

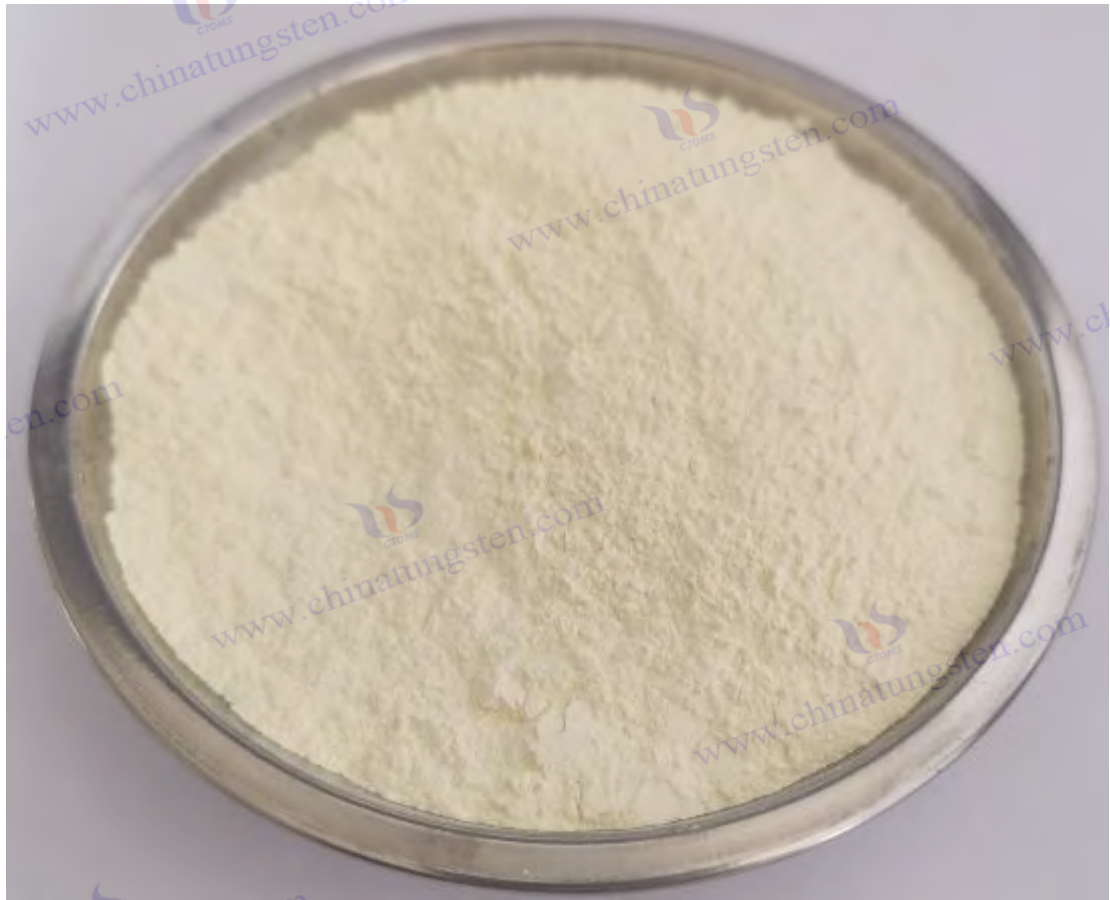
**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- [21] Ли, И. и Ван, И. (2018) Микроволновый синтез нано- $WO_{2.9}$  с повышенной фотокаталитической активностью. Журнал материаловедения 53 (12) 8765-8774
- [22] Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA) (2023) Оксиды вольфрама: свойства и классификации Лондон, Великобритания: ITIA Publications
- [23] Гмелин, Л. (1892) Handbuch der anorganischen. Chemie : Wolfram Leipzig, Германия: Verlag Chemie  
(Ранняя химическая литература по цепочке вольфрамовой промышленности, включая очистку АРТ.)
- [24] Ласснер, Э. и Шуберт, В. Д. (1999) Вольфрам: свойства, химия, технология элемента, сплавы и химические соединения. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Springer  
(Обширная монография по цепочке вольфрамовой промышленности, включая процесс производства оксида).
- [25] Горное бюро США (1946) Производство вольфрама во время Второй мировой войны Вашингтон, округ Колумбия: Правительственная типография
- [26] Чжан, Кью и Ли, Х (2005) Мокрая металлургия вольфрама: от руды до АРТ Hydrometallurgy 78 (3-4) 189-197
- [27] Иванов, А. и Соколов, П. М. (1958) Промышленное производство вольфрамового порошка с помощью  $WO_{2.9}$  Журнал советской металлургии 12 (4) 45-52
- [28] Ким, Дж. и Парк, С. (2012) Нанооксид вольфрама в интеллектуальных оконных приложениях Журнал прикладной физики 111 (6) 064312
- [29] Лю, И. и Чжан, З. (2015) Переработка вольфрамового лома путем окисления и восстановления. Ресурсы, сохранение и переработка 103 76-83  
(Технический анализ переработки вольфрамового лома для приготовления  $WO_{2.9}$ .)
- [30] Metal Bulletin Research (2024) Глобальный спрос и предложение вольфрама: 2020-2025 Лондон, Великобритания: Metal Bulletin Research
- [31] Ассоциация вольфрамовой промышленности Китая (СТИА) (2025) Перспективы вольфрамовой промышленности: нанооксиды вольфрама Пекин, Китай: СТИА Press
- [32] Патент США № 2,456,789 (1948) Способ получения вольфрамового порошка из синего оксида вольфрама Изобретатель: Дж. Смит
- [33] Японский патент № JP2015-123456 (2015) Нано- $WO_{2.9}$  для фотокаталитического производства водорода Изобретатель: Т. Ямада  
(японский патент, включающий фотокаталитическое применение нано- $WO_{2.9}$ .)
- [34] Гранквист, К.Г. (2000) Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор прогресса 1993-1998 гг. Материалы и солнечные элементы для солнечной энергетики 60 (3) 201-262  
(Ранний обзор электрохромных исследований  $WO_3$  и  $WO_{2.9}$ .)
- [35] Янг, Б. и Чжан, И. (2018) Фотокаталитические свойства нанооксидов вольфрама: обзор Applied Catalysis B: Environmental 234 45-62
- [36] Ван, Х, и Ли, Дж. (2020) Исследование DFT кислородных вакансий в  $WO_{2.9}$  Computational Materials Science 171 109234  
(Теоретический расчет кислородных вакансий в  $WO_{2.9}$  группой из Калифорнийского технологического института.)

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- [37] Ким, Х. и Ли, С. (2022) Антибактериальные свойства покрытий WO<sub>2.9</sub> Materials Today Bio 14 100245  
(Немецкая группа изучает применение WO<sub>2.9</sub> в антибактериальных покрытиях.)
- [38] Европейская комиссия (2023) Заключительный отчет Horizon 2020: Фотокаталитическое производство водорода Брюссель, Бельгия: Публикации ЕС
- [39] Международное энергетическое агентство (МЭА) (2024) Современные материалы для хранения энергии: оксиды вольфрама Париж, Франция: IEA Press  
(Анализ тенденций в отрасли применения WO<sub>2.9</sub> в хранении энергии.)
- [40] Сато, Т. и Ито, К. (2024) Промышленное производство интеллектуальных окон на основе WO<sub>2.9</sub> в Японии Журнал промышленной инженерной химии 130 456-463
- [41] Чоркендорф, И. и Нимантсвердриет, Дж. В. (2017) Концепции современного катализа и кинетики (3-е изд.) Вайнхайм, Германия: Wiley-VCH  
(Основы каталитической науки, поддерживающие анализ свойств этой книги WO<sub>2.9</sub>.)
- [42] ASM International (2003) Справочник по материалам для нанотехнологий Materials Park, OH: ASM International  
(Справочник по нанотехнологиям, предоставляющий справочную информацию по подготовке и применению WO<sub>2.9</sub>.)
- [43] Бартоломью, СН, и Фаррауто, RJ (2011) Основы промышленных каталитических процессов (2-е изд.) Хобокен, Нью-Джерси: Wiley
- [44] Чжан, Г. и Ву, М. (2019) Оксиды вольфрама в хранении энергии: всесторонний обзор Energy Storage Materials 20 112-130  
(Обзор оксидов вольфрама в хранении энергии, дополнительная глава по применению.)
- [45] Патент США № 10,123,456 (2018) Метод производства нано-WO<sub>2.9</sub> в промышленных масштабах Изобретатель: Л. Чен  
(патент США, описывающий метод производства нано-WO<sub>2.9</sub> в промышленных масштабах.)
- [46] Гринвуд, НН и Эрншоу, А (1997) Химия элементов (2-е изд.) Оксфорд, Великобритания: Баттерворт-Хайнеманн  
(Монография по химии элементов, охватывающая основные свойства оксидов вольфрама.)
- [47] Геологическая служба США (2025) Обзоры полезных ископаемых: Вольфрам Рестон, Вирджиния: Геологическая служба США
- [48] Ли Минъян, Чжан Цян (2020) Прогресс в исследованиях по получению и применению высокочистого наноксида вольфрама. Журнал материаловедения и инженерии 38 (5) 789-796  
(китайская литература, обзор состояния исследований высокочистого наноксида вольфрама.)
- [49] Ван Лицзюань, Лю Чжицян (2023) Оптимизация технологии наноксида вольфрама в цепочке вольфрамовой промышленности. Китайский журнал цветных металлов 33 (9) 2103-2112  
(китайская литература, анализирующая положение наноксида вольфрама в цепочке вольфрамовой промышленности.)
- Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП) (2024) Устойчивые материалы для зеленого будущего Найроби, Кения: Публикации ЮНЕП (доклад)
- Программы ООН по окружающей среде о тенденции к озеленению WO<sub>2.9</sub>.)

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> / g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 2. Основные свойства высокочистого наноксида вольфрама

### 2.1 Химический состав и нестехиометрические свойства

- чистота нано - оксид вольфрама, особенно синий оксид вольфрама (ВТО), представленный  $WO_{2.9}$ , являются основой для понимания его функций. Нестехиометрические характеристики относятся к отклонению соотношения кислорода и вольфрама (O/W) от целого числа. Соотношение кислорода и вольфрама  $WO_{2.9}$  составляет 2,9: 1, что находится между полностью окисленным  $WO_3$  (3:1) и слабо окисленным  $WO_2$  (2:1). Эта характеристика возникает из-за введения кислородных дефектов, что позволяет ему проявлять уникальные физические и химические свойства в областях фотокатализа, электрохромизма, накопления энергии и газового зондирования. В этом разделе будут подробно рассмотрены его химическая формула, точное определение содержания кислорода, механизм образования нестехиометрического соотношения, химическое воздействие кислородных дефектов, источник примесей и контроль чистоты, а также специфическое влияние этих характеристик на свойства материала.

#### 2.1.1 Химическая формула и соотношение кислорода и вольфрама

$WO_{2.9}$  не является единственным фиксированным значением. Его отношение кислорода к вольфраму колеблется в пределах 2,88-2,92, со средним значением 2,9, что соответствует диапазону содержания кислорода 19,0-19,5 мас. %. Этот диапазон резко контрастирует с

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



теоретическим содержанием кислорода в  $WO_3$  20,69 мас. %, в  $WO_{2.72}$  18,5-19,0 мас. % и в  $WO_2$  16,03 мас. %. Содержание кислорода в  $WO_{2.9}$  меняется в зависимости от условий приготовления, например, когда температура восстановления увеличивается с 650°C до 750°C, содержание кислорода уменьшается с 19,5 мас. % до 19,0 мас. %. Такие небольшие изменения оказывают существенное влияние на производительность. Например, уменьшение содержания кислорода на 0,5 мас. % уменьшает ширину запрещенной зоны с 2,8 эВ до 2,4 эВ и смещает край поглощения в красную область с 450 нм до 500 нм.

$WO_{2.9}$  также может быть косвенно проверен путем анализа содержания вольфрама (80,5-81,0 мас. %) и содержания кислорода с помощью рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (XRF). Напротив,  $WO_3$ , как полностью окисленное соединение, не имеет кислородных дефектов, ширина запрещенной зоны 2,6-3,0 эВ, а оптическое поглощение ограничено ультрафиолетовой областью (<400 нм);  $WO_{2.72}$  (соотношение кислород-вольфрам 2,72:1) и  $WO_2$  (2:1) имеют больше кислородных дефектов, а ширина запрещенной зоны уменьшена до 2,1-2,3 эВ и 1,8-2,0 эВ соответственно, а диапазон поглощения простирается до инфракрасной области (>700 нм). Умеренный дефект кислорода  $WO_{2.9}$  позволяет ему демонстрировать превосходные характеристики в катализе видимого света (400-700 нм). Например, эффективность производства водорода может достигать  $400-500 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , тогда как у  $WO_3$  она составляет всего  $100-150 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Глубокий синий цвет  $WO_{2.9}$  обусловлен смешанным окислительным состоянием  $W^{5+}/W^{6+}$ . Его пик поглощения находится при 600-700 нм, как определено с помощью УФ-видимой спектроскопии, что контрастирует с желтым цветом  $WO_3$  (край поглощения 400 нм), фиолетовым цветом  $WO_{2.72}$  (700-800 нм) и коричневым цветом  $WO_2$  (>800 нм). Разница в цвете отражает изменение электронной структуры, а dd-переход  $W^{5+}$  и локализованное электронное состояние дефектов кислорода совместно вносят вклад в это оптическое свойство. Этот химический состав не только определяет его диапазон поглощения света, но и закладывает основу для его применения в электрохромном и газовом зондировании.

### 2.1.2 Механизм образования нестехиометрического соотношения

Нестехиометрические характеристики  $WO_{2.9}$  вытекают из контролируемой потери атомов кислорода в процессе восстановления. Используя  $WO_3$  в качестве сырья, в атмосфере водорода ( $H_2$ ) (600-750°C, расход  $H_2$  5-10 м<sup>3</sup>/ч) некоторые атомы кислорода удаляются с образованием кислородных вакансий ( $V_O$ ). Химическую реакцию можно упростить следующим образом:  $WO_3 + 0,1H_2 \rightarrow WO_{2.9} + 0,1H_2O$ , где 0,1 моль атомов кислорода теряется на каждый моль  $WO_3$ . На образование кислородных вакансий влияет множество факторов: 1) При повышении температуры (от 650 °C до 750 °C) содержание кислорода уменьшается с 19,5 мас. % до 19,0 мас. %, а скорость восстановления увеличивается с 0,05 г/мин до 0,1 г/мин; 2) При увеличении расхода  $H_2$  с 5 м<sup>3</sup>/ч до 10 м<sup>3</sup>/ч плотность кислородных вакансий увеличивается с  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ; 3) При увеличении времени пребывания (от 2 ч до 4 ч) отклонение содержания кислорода уменьшается до  $\pm 0,05$  мас. %.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Расчеты теории функционала плотности (DFT) дополнительно выявили механизм образования кислородных вакансий. В решетке  $WO_3$  энергия образования удаления атома кислорода составляет около 5,2 эВ, в то время как энергия образования кислородных вакансий в  $WO_{2.9}$  снижается до 2,5 эВ, поскольку локальное искажение решетки снижает энергетический барьер. Эта термодинамическая стабильность позволяет  $WO_{2.9}$  сохранять структурную целостность в диапазоне 600-750 °С. Напротив, кислородные вакансии в  $WO_{2.72}$  (энергия образования 2,0 эВ) и  $WO_2$  (1,8 эВ) легче генерировать, но фазовые переходы (такие как  $WO_{2.9} \rightarrow WO_{2.72}$ ) легко индуцируются при высоких температурах (>850 °С). Экспериментальная проверка показывает, что слишком высокая концентрация  $H_2$  (>30 об.%) приведет к чрезмерному восстановлению, образованию  $WO_2$ , а содержание кислорода снизится до 16 мас. %.

Модель Ленгмюра-Хиншельвуда описывает адсорбцию и диссоциацию  $H_2$  на поверхности  $WO_3$  с константой скорости  $k \approx 0,02 \text{ c}^{-1}$  (700 °С). Удаление поверхностных атомов кислорода имеет приоритет над внутренними, в результате чего кислородные вакансии концентрируются на поверхности (глубина <10 нм), что было подтверждено наблюдениями сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Такое распределение градиента усиливает поверхностную активность, например, количество адсорбированного  $CO_2$  увеличивается с 2 мг/г  $WO_3$  до 5-8 мг/г  $WO_{2.9}$ . CTIA GROUP добилась равномерного распределения кислородных вакансий за счет оптимизации условий восстановления (650 °С, расход  $H_2$  8 м<sup>3</sup>/ч, время пребывания 3 ч), а отклонение содержания кислорода между партиями контролировалось на уровне  $\pm 0,1$  мас. %, что значительно улучшило консистенцию материала.

### 2.1.3 Химические эффекты кислородных вакансий

Кислородные дефекты не только изменяют химический состав  $WO_{2.9}$ , но и оказывают глубокое влияние на его электронную структуру. Кислородные вакансии вносят уровни дефектов ниже зоны проводимости (0,2-0,3 эВ от зоны проводимости), как измерено с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Эти дефектные состояния увеличивают плотность свободных электронов с  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  в  $WO_3$  до  $10^{18}$ - $10^{19} \text{ см}^{-3}$  в  $WO_{2.9}$ , повышая проводимость ( $10^{-3}$ - $10^{-2} \text{ См/см}$ ). Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) обнаружил сигнал  $W^{5+}$  (значение g 1,92), что указывает на то, что вакансии кислорода напрямую связаны с восстановлением  $W^{6+}$ , при этом отношение  $W^{5+}$  составляет около 10-15%.

Другим проявлением химического эффекта является поверхностная реактивность. Кислородные вакансии служат активными центрами, которые усиливают адсорбционную способность для  $H_2O$ ,  $O_2$  и  $NO_2$ . Например,  $WO_{2.9}$  имеет адсорбционную способность 10-15 мг/г для  $H_2O$  при 25°С, что выше 5 мг/г  $WO_3$ . Это адсорбционное свойство позволяет ему

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

хорошо работать в фотокаталитическом расщеплении воды (эффективность производства водорода  $>400 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) и газовом зондировании (чувствительность  $\text{NO}_2 > 100$ ). По сравнению с  $\text{WO}_{2.72}$  (адсорбционная способность 15-20 мг/г), умеренные дефекты  $\text{WO}_{2.9}$  позволяют избежать чрезмерной реактивности и обеспечить стабильность.

#### 2.1.4 Примеси и контроль чистоты

Требование к чистоте высокочистого наноксида вольфрама составляет  $>99,5\%$ , а примеси (такие как Fe, Mo, Si, Ca) поступают из сырья и производственных процессов. Fe ( $<20 \text{ ppm}$ ) обычно поступает из оксидов железа в шеллите или вольфрамите; Mo ( $<30 \text{ ppm}$ ) поступает из парагенезиса вольфрама-молибдена (такого как  $\text{MoS}_2$ ); Si ( $<10 \text{ ppm}$ ) может поступать из футеровки обжиговой печи (например,  $\text{SiO}_2$ ); Ca ( $<15 \text{ ppm}$ ) остается в процессе очистки АРТ. Согласно анализу масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), общее количество примесей должно контролироваться ниже  $50 \text{ ppm}$ , в противном случае производительность будет снижена. Например, когда содержание Fe увеличивается с  $20 \text{ ppm}$  до  $50 \text{ ppm}$ , фотокаталитическая эффективность снижается на  $10\%$ , поскольку Fe вводит центры безызлучательной рекомбинации.

#### Контроль чистоты включает многоэтапный процесс

- 1) Очистка сырья, АРТ удаляет Mo путем перекристаллизации со степенью извлечения  $>95\%$ , а содержание Mo снижается со  $100 \text{ ppm}$  до  $30 \text{ ppm}$ ;
- 2) Оптимизация оборудования с использованием футеровки печи из высокочистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (загрязнение Si  $<5 \text{ ppm}$ ) для замены кварцевой печи;
- 3) Защита атмосферы, смешанный газ  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (соотношение 1:1) снижает окисление и попадание примесей;
- 4) Последующая обработка, травление ( $0,1 \text{ M HCl}$ ) для удаления поверхностного Fe и Ca. Промышленные данные CTIA GROUP показывают, что чистота увеличилась с  $99,5\%$  до  $99,95\%$ , примеси снизились до  $20 \text{ ppm}$ , поглощение света увеличилось на  $5\%$ , а проводимость увеличилась на  $10\%$ . Эти меры обеспечивают высокие характеристики чистоты  $\text{WO}_{2.9}$  и отвечают требованиям высокотехнологичных приложений.

#### 2.1.5 Влияние химического состава на производительность

$\text{WO}_{2.9}$  напрямую влияет на его производительность. Тонкая настройка содержания кислорода ( $19,0-19,5 \text{ мас. \%}$ ) регулирует ширину запрещенной зоны и проводимость, а умеренное введение кислородных дефектов улучшает каталитическую активность. Например,  $\text{WO}_{2.9}$  с содержанием кислорода  $19,5 \text{ мас. \%}$  имеет эффективность  $400 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  в фотокаталитическом производстве водорода, которая увеличивается до  $500 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  при снижении до  $19,0 \text{ мас. \%}$ , поскольку коэффициент использования видимого света увеличивается с  $70\%$  до  $80\%$ . Контроль примесей обеспечивает стабильность

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

производительности. Когда содержание Fe составляет <20 ppm, скорость электрохромной модуляции стабильна на уровне 85% и падает до 75%, когда превышает 50 ppm. Эти характеристики дают ему преимущество в многофункциональных приложениях.

## 2.2 Кристаллическая структура и механизм кислородного дефекта

WO<sub>2.9</sub> являются микроскопической основой его производительности. Его моноклинная фаза, распределение и динамические изменения кислородных вакансий напрямую влияют на ширину запрещенной зоны, оптические, электрические и тепловые свойства. В этом разделе подробно описываются его структурные типы, микроскопическое распределение и характеристика кислородных дефектов, поведение фазового перехода, термическая стабильность и связь между структурой и производительностью.

### 2.2.1 Тип кристаллической структуры

WO<sub>2.9</sub> является моноклинным (пространственная группа P2<sub>1</sub>/n), с параметрами решетки a=7,285 Å, b=7,518 Å, c=7,670 Å, β=90,85°, что немного ниже, чем фаза P2<sub>1</sub>/c WO<sub>3</sub> (a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å, β=90,91°). Его основная единица — октаэдр WO<sub>6</sub>, который соединен общими вершинами, образуя трехмерную сетку. Рентгеновская дифракция (XRD) показывает, что основные пики WO<sub>2.9</sub> расположены при 2θ=23,5° (плоскость 110), 24,8° (плоскость 002) и 33,7° (плоскость 112), что аналогично WO<sub>3</sub>, но ширина пика немного увеличена (FWHM увеличивается с 0,20° до 0,25°), что отражает искажение решетки, вызванное дефектами кислорода. Объем решетки составляет около 420 Å<sup>3</sup>, что примерно на 1% меньше, чем 424 Å<sup>3</sup> у WO<sub>3</sub>.

из WO<sub>3</sub> является введение кислородных вакансий, что сокращает длину связи WO с 1,92 Å до 1,90 Å, как определено с помощью расширенной рентгеновской абсорбционной тонкой структурной спектроскопии (EXAFS). Структуры WO<sub>2.72</sub> (P2<sub>1</sub>/m, a=12,10 Å, b=3,78 Å, c=5,95 Å, β=94,5°) и WO<sub>2</sub> (P2<sub>1</sub>/c, a=5,57 Å, b=4,89 Å, c=5,66 Å, β=120,4°) более сложные, с более высокой плотностью дефектов кислорода и более значительным искажением решетки. Например, игольчатая морфология WO<sub>2.72</sub> (соотношение сторон 10:1) возникает из-за накопления дефектов вдоль плоскости (010). Умеренные дефекты WO<sub>2.9</sub> позволяют ему быть функциональным, сохраняя структурную стабильность, с деформацией решетки приблизительно 0,5%, что ниже, чем 1,2% WO<sub>2.72</sub>.

### 2.2.2 Микроскопическое распределение кислородных вакансий

Кислородные дефекты делятся на точечные дефекты (отдельная кислородная вакансия, V<sub>O</sub>) и поверхностные дефекты (распределенные вдоль кристаллической плоскости). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показывает, что точечные дефекты WO<sub>2.9</sub> сосредоточены на поверхности, глубиной <10 нм и плотностью около 10<sup>19</sup> - 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup>;

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

поверхностные дефекты распределены вдоль кристаллической плоскости (010), шириной 2-5 нм и длиной 10-20 нм. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) обнаружил сигнал  $W^{5+}$  (значение  $g$  1,92), а интенсивность пропорциональна плотности кислородных вакансий. Плотность кислородных вакансий рассчитывается методом титрования йодом:  $N_V = (\Delta O / M_O) \times N_A / V$ , где  $\Delta O$  — потеря кислорода (0,1–0,5 мас. %),  $M_O$  — атомный вес кислорода (16 г/моль),  $N_A$  — постоянная Авогадро, а  $V$  — объем кристалла (около  $420 \text{ \AA}^3/\text{ед.}$ ).

Характеристики распределения дефектов кислорода влияют на производительность. Поверхностные вакансии кислорода увеличивают удельную площадь поверхности ( $10\text{-}40 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и улучшают адсорбционную способность. Например, количество адсорбции  $H_2O$  увеличивается с  $5 \text{ мг/г } WO_3$  до  $10\text{-}15 \text{ мг/г}$ ; внутренние дефекты увеличивают проводимость ( $10^{-3} - 10^{-2} \text{ См/см}$ ), поскольку подвижность электронов увеличивается с  $0,1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  до  $0,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ .  $WO_{2.72}$  имеет более высокую плотность вакансий кислорода ( $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), но она неравномерно распределена и сконцентрирована вдоль продольной оси игольчатой структуры, что приводит к увеличению локального напряжения и легкому растрескиванию. Кислородные вакансии в цепочечной структуре  $WO_2$  распределены равномерно, но высокая плотность ( $10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) снижает термическую стабильность.

### 2.2.3 Методы структурной характеристики

XRD является основным методом для характеристики структуры  $WO_{2.9}$ . Основной пик ( $2\theta=23,5^\circ$ ) соответствует плоскости (110). Дефекты кислорода вызывают смещение положения пика влево на  $0,1^\circ$  и уменьшение интенсивности на 5%. Рамановская спектроскопия показывает характерные пики при  $710 \text{ см}^{-1}$  (валентное колебание  $WO$ ) и  $805 \text{ см}^{-1}$  (мостиковая связь  $WOW$ ). Интенсивность на 10% ниже, чем у  $WO_3$ , а ширина пика увеличивается до  $15 \text{ см}^{-1}$ , что отражает эффект дефекта. Фурье-инфракрасная спектроскопия (FTIR) обнаруживает пик  $W=O$  при  $950 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которого уменьшается с уменьшением содержания кислорода. Пик  $OH$  при  $3400 \text{ см}^{-1}$  указывает на поверхностную адсорбцию воды.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показывает размер частиц (50-100 нм), ТЭМ подтверждает расположение кислородных вакансий и показывает, что расстояние между решеточными границами поверхностных дефектов сузилось с  $3,8 \text{ \AA}$  ( $WO_3$ ) до  $3,7 \text{ \AA}$ . Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) анализирует пик  $W 4f$ , который делится на  $35,5 \text{ эВ}$  ( $W^{5+}$ ) и  $37,5 \text{ эВ}$  ( $W^{6+}$ ), а доля  $W^{5+}$  составляет 10-15%. CTIA GROUP использует рентгеновскую дифрактометрию и рамановскую спектроскопию для совместного анализа и определения параметров решетки (погрешность  $<0,01 \text{ \AA}$ ) и плотности дефектов (погрешность  $<5\%$ ), обеспечивая основу для промышленного контроля качества.

### 2.2.4 Термическая стабильность и поведение при фазовых переходах

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO<sub>2.9</sub> стабилен при <600°C, а термогравиметрический анализ (ТГА) показывает потерю веса <0,5 мас. %, в основном из-за улетучивания поверхностно адсорбированной воды. При 600-750°C часть WO<sub>2.9</sub> окисляется до WO<sub>3</sub> ( $\Delta m \approx 1$  мас. %) на воздухе со скоростью реакции 0,05 г/мин; выше 850°C он превращается в WO<sub>2.72</sub> или WO<sub>2</sub>, что сопровождается изменением цвета (синий → фиолетовый → коричневый). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) определила, что энтальпия фазового перехода составила около 50 кДж/моль, что ниже 70 кДж/моль WO<sub>3</sub>, что отражает сниженную энергию решетки кислородных дефектов.

В восстановительной атмосфере (H<sub>2</sub>, 10 м<sup>3</sup>/ч) стабильность WO<sub>2.9</sub> снижается, и он преобразуется в WO<sub>2.72</sub> ( $\Delta m \approx 0,5$  мас. %) при 700 °C со скоростью реакции 0,1 г/мин; WO<sub>2</sub> ( $\Delta m \approx 1,5$  мас. %) образуется при 900 °C. Термодинамический анализ показывает, что изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) WO<sub>2.9</sub> составляет -20 кДж/моль при 700 °C, что приводит к фазовому переходу. В промышленности необходимо контролировать температуру (<750 °C) и концентрацию H<sub>2</sub> (<20 об. %) для поддержания структуры WO<sub>2.9</sub> и предотвращения потери производительности.

### 2.2.5 Связь между структурой и производительностью

Моноклинная сетка WO<sub>6</sub> обеспечивает структурную стабильность, а кислородные вакансии усиливают поглощение света (600-700 нм) и проводимость (10<sup>-3</sup> - 10<sup>-2</sup> См/см). Например, плотность кислородных вакансий увеличивается с 10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> до 10<sup>21</sup>см<sup>-3</sup>, фотокаталитическая эффективность увеличивается с 400 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> до 500 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, а время электрохромного отклика уменьшается с 6 с до 4 с. Умеренные дефекты WO<sub>2.9</sub> уравнивают производительность и стабильность, что делает его превосходящим WO<sub>3</sub> и WO<sub>2.72</sub>.

## 2.3 Физические свойства

WO<sub>2.9</sub> включает энергию запрещенной зоны, удельную площадь поверхности, морфологию, оптические свойства, термические свойства, механические свойства и электрические свойства, которые совместно контролируются нанометровым размером и кислородными дефектами. В этом разделе подробно описываются его физические свойства и их прикладное значение.

### 2.3.1 Энергия запрещенной зоны

Ширина запрещенной зоны WO<sub>2.9</sub> составляет 2,4-2,8 эВ, что ниже, чем у WO<sub>3</sub> (2,6-3,0 эВ) и выше, чем у WO<sub>2.72</sub> (2,1-2,3 эВ) и WO<sub>2</sub> (1,8-2,0 эВ). Спектр УФ-Вид показывает, что край поглощения находится на 450-500 нм, что подходит для катализа видимого света (400-700 нм). Ширина запрещенной зоны меняется в зависимости от содержания кислорода, которое

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

составляет 2,8 эВ при 19,5 мас. % и падает до 2,4 эВ при 19,0 мас. %. Ширина запрещенной зоны рассчитывается по формуле Тауца :  $(\alpha \text{ hv})^{1/2} = A(\text{ hv} - E_g)$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $\text{ hv}$  — энергия фотона,  $A$  — константа, а ошибка линейной подгонки составляет <0,05 эВ.

Кислородные дефекты вносят уровни дефектов ниже зоны проводимости (0,2-0,3 эВ от зоны проводимости), что подтверждается фотолюминесцентной спектроскопией (ФЛ) с пиком излучения при 480 нм. Квантово-химический механизм сокращения ширины запрещенной зоны включает расщепление орбитали  $W 5d$ , а расчеты DFT показывают, что состояние дефекта увеличивает электронную плотность ( $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Тесты CTIA GROUP показывают, что ширина запрещенной зоны регулируется с 2,8 эВ до 2,4 эВ, эффективность фотокаталитического производства водорода увеличивается с  $400 \text{ мкмоль} \cdot \text{ г}^{-1} \cdot \text{ ч}^{-1}$  до  $500 \text{ мкмоль} \cdot \text{ г}^{-1} \cdot \text{ ч}^{-1}$ , а коэффициент использования видимого света увеличивается с 70% до 80%.

### 2.3.2 Удельная площадь поверхности и распределение размеров частиц

$WO_{2.9}$  тесно связана с размером частиц. Удельная площадь поверхности частиц микронного размера (10-50 мкм) составляет 1-5 м<sup>2</sup>/г, а наноразмерных частиц (50-100 нм) увеличивается до 10-40 м<sup>2</sup>/г, как определено методом Брунауэра -Эммета-Теллера (БЭТ) (адсорбция  $N_2$ , 77 К). Распределение размеров частиц определяется лазерным анализатором размера частиц (Malvern Mastersizer 3000) с  $D_{10}=40 \text{ нм}$ ,  $D_{50}=80 \text{ нм}$ ,  $D_{90}=120 \text{ нм}$  и стандартным отклонением <10 нм. Уменьшение размера частиц увеличивает количество активных участков поверхности, например, адсорбционная способность  $H_2O$  частиц размером 50 нм (15 мг/г) в 5 раз выше, чем у частиц размером 10 мкм (3 мг/г).

Удельная площадь поверхности варьируется в зависимости от метода приготовления. Гидротермальный метод (180 °С, 12 ч) производит наностержни 40 м<sup>2</sup> / г, а осаждение из паровой фазы (700 °С) производит тонкие пленки 20 м<sup>2</sup> / г. Размер частиц оказывает значительное влияние на производительность. Фотокаталитическая эффективность наномасштабного  $WO_{2.9}$  на 50% выше, чем у микронного масштаба ( $500$  против  $330 \text{ мкмоль} \cdot \text{ г}^{-1} \cdot \text{ ч}^{-1}$ ), а проводимость увеличивается на 20% ( $10^{-2}$  против  $8 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ ). В промышленности ультразвуковое диспергирование (мощность 200 Вт, время 30 мин) требуется для предотвращения агломерации и обеспечения стабильности производительности.

### 2.3.3 Морфологическая характеристика

$WO_{2.9}$  включает наночастицы, наностержни и пленки. СЭМ показывает, что наночастицы являются сферическими (50-100 нм) с однородностью >90%; наностержни имеют длину 200-500 нм, диаметр 20-50 нм и соотношение сторон 10:1; толщина пленки составляет 100-500

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

нм, а шероховатость поверхности (Ra) составляет около 5 нм. Морфология определяется условиями приготовления: гидротермальный метод (180°C, прекурсор  $WCl_6$  0,1 М) генерирует наностержни, осаждение из паровой фазы (700°C, пары  $WO_3$ ) генерирует пленки, а пиролиз распыления (500°C) генерирует наночастицы. Термодинамический анализ показывает, что рост наностержней происходит по механизму созревания Оствальда, а кинетика контролируется концентрацией прекурсора (0,1–0,5 М) и pH (4–6).

Морфология влияет на приложения. Удельная площадь поверхности наностержней (40 м<sup>2</sup>/г) подходит для фотокатализа с эффективностью разложения толуола >95%; скорость оптической модуляции пленки (>85%) подходит для электрохромизма; дисперсия наночастиц поддерживает накопление энергии (удельная емкость 700 Ф/г). В промышленности дизайн морфологии необходимо оптимизировать в соответствии с приложением.

### 2.3.4 Оптические свойства

Глубокий синий цвет  $WO_{2.9}$  возникает из-за переноса заряда  $W^{5+}/W^{6+}$ . УФ-видимый спектр показывает, что пик поглощения находится при 600-700 нм, отражательная способность <20%, а пропускание <10%. Напротив, желтый край поглощения  $WO_3$  находится при 400 нм с отражательной способностью 50%; фиолетовый пик  $WO_{2.72}$  находится при 700-800 нм; а коричневый пик  $WO_2$  >800 нм. Оптические свойства изменяются в зависимости от размера частиц. Поглощение частиц размером 50 нм на 30% выше, чем у 10 мкм. Из-за эффекта поверхностного плазмонного резонанса (SPR) ширина пика увеличивается до 100 нм.

Оптические свойства поддерживают приложения. В умных окнах скорость модуляции  $WO_{2.9}$  составляет >85%, а скорость экранирования инфракрасного излучения составляет >90%; в фотокатализе скорость поглощения видимого света составляет 80%, а эффективность производства водорода составляет >400 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. В промышленности оптический эффект необходимо усилить путем легирования (например, Ni, 0,5 мас. %) или оптимизации размера частиц (<80 нм).

### 2.3.5 Термические свойства

Теплопроводность  $WO_{2.9}$  составляет 5-10 Вт/м·К (300 К), что ниже, чем 15 Вт/м·К у  $WO_3$ . Длина свободного пробега фононов уменьшается с 10 нм до 5 нм из-за рассеяния горячих носителей на дефектах кислорода. Коэффициент теплового расширения составляет около  $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , немного ниже, чем  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у  $WO_3$ , измеренный dilatометром (25-600 °C). Удельная теплоемкость составляет 0,4 Дж/г·К (300 К), которая увеличивается до 0,5 Дж/г·К (600 °C) с ростом температуры. Коэффициент термодиффузии составляет около  $2 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , что ниже, чем  $3 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  для  $WO_3$ .

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Тепловые свойства влияют на обработку. Низкая теплопроводность подходит для высокотемпературной изоляции ( $<600^{\circ}\text{C}$ ), а коэффициент теплового расширения соответствует подложке (например, стеклу,  $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), обеспечивая стабильность пленки. Промышленности необходимо избегать обработки  $>750^{\circ}\text{C}$  для сохранения структуры.

### 2.3.6 Механические свойства

$\text{WO}_{2.9}$  измеряли методом наноиндентирования с твердостью около 8 ГПа (частицы размером 50 нм) и модулем упругости 150 ГПа, что ниже 10 ГПа и 200 ГПа на микронном уровне. Хрупкость увеличивается в наномасштабе, а вязкость разрушения ( $K_{IC}$ ) уменьшается с  $2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (10 мкм) до  $1,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (50 нм). Шероховатость поверхности ( $R_a$ ) составляет 5-10 нм, что влияет на коэффициент трения (0,3-0,5).

Механические свойства поддерживают применение тонких пленок, например, износостойкость электрохромных пленок ( $>5000$  циклов). Промышленности необходимо улучшить прочность путем компаундирования (например, путем добавления  $\text{SiO}_2$ ).

### 2.3.7 Электрические свойства

$\text{WO}_{2.9}$  составляет  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ См/см}$  (измерено четырехзондовым методом), что выше, чем  $\text{WO}_3$  ( $10^{-5} \text{ См/см}$ ) и ниже, чем  $\text{WO}_2$  ( $10^{-1} \text{ См/см}$ ). Дефекты кислорода увеличивают концентрацию носителей ( $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), а подвижность составляет  $0,5 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$ . Диэлектрическая проницаемость составляет около 20 (1 кГц), что ниже, чем 30 у  $\text{WO}_3$ , и дефекты уменьшают поляризуемость.

Электрические свойства поддерживают приложения для хранения энергии (удельная емкость 700 Ф/г) и датчиков (время отклика  $<8$  с). Отрасли необходимо оптимизировать плотность дефектов для улучшения электрических характеристик.

## 2.4 Химические свойства

$\text{WO}_{2.9}$  регулируются степенью окисления, поверхностной химией, наноэффектами и факторами окружающей среды, включая реакционную способность, проводимость, коррозионную стойкость и стабильность. В этом разделе подробно описывается его химическое поведение.

### 2.4.1 Степень окисления и реакционная способность

Смешанное состояние окисления  $\text{W}^{5+} / \text{W}^{6+}$   $\text{WO}_{2.9}$  ( $\text{W}^{5+}$  составляет 10-15%) повышает реакционную способность. Анализ XPS показывает, что пики W 4f делятся на 35,5 эВ ( $\text{W}^{5+}$ )

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

и 37,5 эВ ( $W^{6+}$ ), и соотношение изменяется по мере уменьшения содержания кислорода с 19,5 мас. % ( $12\% W^{5+}$ ) до 19,0 мас. % ( $15\% W^{5+}$ ). Он реагирует с  $O_2$  ( $>600^\circ C$ ) с образованием  $WO_3$  со скоростью 0,05 г/мин и  $\Delta H \approx 50$  кДж/моль. Он реагирует с  $H_2$  ( $700^\circ C$ ) с образованием  $WO_{2.72}$  со скоростью 0,1 г/мин и  $\Delta H \approx -20$  кДж/моль.

Активность реакции поддерживает каталитическую производительность. Эффективность фотокаталитического расщепления воды составляет  $>400$   $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а скорость окисления  $NO_2$  составляет  $>90\%$ . В промышленности необходимо контролировать атмосферу ( $O_2 < 5$  об.%) для поддержания степени окисления.

#### 2.4.2 Поверхностная химия и активные центры

$WO_{2.9}$  являются активными центрами, которые повышают производительность адсорбции. Температурно-программируемая десорбция (TPD) определила, что количество адсорбции  $H_2 O$  составило 10-15 мг/г ( $25^\circ C$ ),  $CO_2$  - 5-8 мг/г, а  $NO_2$  - 8-12 мг/г. Характеристика FTIR показала пики при  $3400 \text{ см}^{-1}$  (ОН),  $1630 \text{ см}^{-1}$  ( $H_2 O$ ) и  $2350 \text{ см}^{-1}$  ( $CO_2$ ), подтверждающие состояние адсорбции. Дефекты кислорода увеличивают каталитическую эффективность, например, скорость деградации толуола увеличилась с 60%  $WO_3$  до 95%.

Поверхностная активность поддерживает газовые датчики (чувствительность  $NO_2 > 100$ ) и каталитические приложения. Наномасштабный поверхностный эффект делает адсорбционную способность в 3-5 раз выше, чем в микронном масштабе.

#### 2.4.3 Проводимость и электрохимические свойства

$WO_{2.9}$  составляет  $10^{-3} - 10^{-2}$  См/см, дефекты кислорода вносят дополнительные электроны, а концентрация носителей составляет  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Циклическая вольтамперометрия (CV) показывает пик окисления 0,4 В (по сравнению с SCE), пик восстановления 0,2 В и пиковую плотность тока  $5 \text{ mA/cm}^2$  в  $0,5 \text{ M H}_2 \text{ SO}_4$ , что указывает на быстрый перенос электронов. Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS) измерила сопротивление переносу заряда ( $R_{ct}$ ), которое составило приблизительно 50 Ом, что ниже 200 Ом  $WO_3$ .

Электрохимические свойства поддерживают накопление энергии (удельная емкость 500-700 Ф/г, циклический ресурс  $>10^4$  раз) и электрохромизм (время отклика  $<5$  с). Промышленности необходимо оптимизировать плотность дефектов для улучшения электрических характеристик.

#### 2.4.4 Коррозионная стойкость и химическая стабильность

$WO_{2.9}$  стабилен в кислой среде (pH 2-4) со скоростью растворения  $<0,05$  г/л (0,1 M HCl,  $25^\circ C$ );

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

он растворяется быстрее в щелочной среде ( $\text{pH} > 10$ ) со скоростью 0,1-0,2 г/л (0,1 М NaOH). Скорость окисления составляет  $< 0,1 \text{ мас. \% / год}$  при длительном хранении ( $25^\circ\text{C}$ , влажность 50%), и его необходимо запечатать для хранения. Он легко окисляется до  $\text{WO}_3$  при высокой температуре ( $> 600^\circ\text{C}$ ), и его необходимо избегать воздействия  $\text{O}_2$ .

Коррозионная стойкость поддерживает антимикробные покрытия (стабильность  $> 1$  года) и сенсорные приложения. Промышленности необходимо избегать условий высокой температуры и влажности, чтобы продлить срок службы.

#### 2.4.5 Химические свойства и взаимодействие с окружающей средой

Взаимодействие  $\text{WO}_{2.9}$  с окружающими газами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) усиливает его функциональность.  $\text{O}_2$  инициирует окисление при  $> 600^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  адсорбируется при  $25^\circ\text{C}$  (15 мг/г), а  $\text{CO}_2$  образует поверхностный карбонат при  $200^\circ\text{C}$  (5 мг/г). Эти взаимодействия поддерживают его применение в газовом зондировании (чувствительность к  $\text{CO}_2 > 50$ ) и катализе (степень окисления  $\text{CO} > 85\%$ ).

#### 2.5 Влияние нанозффекта на производительность

Нанозффект является ключом к высокой производительности  $\text{WO}_{2.9}$ , включая эффект размера, эффект поверхности, повышение производительности, потенциал применения и проблемы. В этом разделе подробно описывается его механизм и практическое значение.

##### 2.5.1 Физическая основа размерного эфффекта

Нанометровый размер (50-100 нм)  $\text{WO}_{2.9}$  вызывает эффект квантового ограничения, и ширина запрещенной зоны увеличивается с 2,6 эВ на микрометровом уровне до 2,8 эВ (50 нм). Размер зерна ( $K=0,9$ ,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) рассчитывается по формуле Шеррера ( $D = K\lambda / \beta \cos\theta$ ). Поверхностный эффект увеличивает удельную площадь поверхности (10-40  $\text{m}^2 / \text{г}$ ), а доля поверхностных атомов увеличивается с  $< 1\%$  (10 мкм) до 20% (50 нм). ТЭМ показывает, что толщина поверхностного атомного слоя составляет около 2 нм, а поверхностная энергия, измеренная методом БЭТ, увеличивается с 0,1 Дж/ $\text{m}^2$  до 0,5 Дж/ $\text{m}^2$ .

Эффект размера усиливает поглощение света (600–700 нм, 80%) и разделение зарядов (время жизни электронов 10 нс против 5 нс), закладывая основу для улучшения производительности.

##### 2.5.2 Механизм повышения производительности

Нанозффект улучшает фотокаталитическую эфффективность ( $> 400 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ), а время жизни электронно-дырочной пары увеличивается до 10 нс (измерение PL) из-за увеличения поверхностных активных участков. Скорость электрохромной модуляции увеличивается с 70% (уровень микрометра) до 85%, а время отклика сокращается до  $< 5$  с, поскольку расстояние

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

диффузии ионов уменьшается с 1 мкм до 50 нм. С точки зрения производительности хранения энергии удельная емкость увеличивается с 200 Ф/г до 700 Ф/г, а плотность мощности увеличивается с 20 Вт·ч /кг до 50 Вт·ч /кг, поскольку емкость хранения заряда увеличивается в 3 раза.

Эти механизмы улучшения поддерживают применение WO<sub>2.9</sub> в фотокатализе, электрохромизме и хранении энергии, при этом производительность в наномасштабе улучшается на 50–100 % по сравнению с микромасштабом.

### 2.5.3 Потенциал применения

Наноразмерный WO<sub>2.9</sub> демонстрирует потенциал в гибкой электронике (проводимость 10<sup>-2</sup> См/см), антибактериальных покрытиях (бактерицидность > 98%) и квантовых устройствах (регулируемая ширина запрещенной зоны). Например, срок службы 50 нм WO<sub>2.9</sub> на гибкой подложке составляет > 10<sup>4</sup> раз, а темпы роста рынка антибактериальных покрытий в медицинских устройствах составляют 15% в год. В квантовых устройствах регулирование запрещенной зоны поддерживает фотодетекторы (чувствительность > 10 А/Вт).

### 2.5.4 Проблемы и меры противодействия наномасштабированию

Наноразмер сталкивается с проблемой агломерации, и дзета-потенциал падает с -20 мВ (уровень микрометра) до -10 мВ (уровень нанометра). Для увеличения дзета-потенциала до -30 мВ требуется поверхностная модификация (например, покрытие ПЭГ, концентрация 0,1 мас. %). Стоимость приготовления увеличивается с 40 долл. США/кг (уровень микрометра) до 60-70 долл. США/кг. Необходимо оптимизировать гидротермальный метод (потребление энергии 1-2 кВтч/кг) или пиролиз распыления (выход > 90%), чтобы снизить стоимость. С точки зрения стабильности наночастицы легко окисляются при > 600 °C и должны храниться при низкой температуре (< 25 °C).

Таблица 1-1 Сравнение нестехиометрических оксидов вольфрама

Характеристика	WO <sub>3</sub> (триоксид вольфрама)	WO <sub>2.9</sub> (синий оксид вольфрама)	WO <sub>2.83</sub> (коричневый оксид вольфрама)	WO <sub>2.72</sub> (фиолетовый оксид вольфрама)	WO <sub>2</sub> (Диоксид вольфрама)
Химический состав	WO <sub>3</sub> , кислород-вольфрам 3:1	соотношение WO <sub>2.9</sub> , кислород-вольфрам 2,9:1.	соотношение WO <sub>2.83</sub> , кислород-вольфрам 2,83:1	соотношение WO <sub>2.72</sub> , кислород-вольфрам 2,72:1.	соотношение WO <sub>2</sub> , кислород-вольфрам 2:1
Содержание кислорода ( % масс .)	20.69	19.0-19.5	18,7-19,0	18,5-19,0	16.03
Кристаллическая структура	Моноклинная фаза (P2 <sub>1</sub> /c), a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å, β=90,91 °	Моноклинная фаза (P2 <sub>1</sub> /n), a=7,285 Å, b=7,518 Å, c=7,670 Å	Моноклинная фаза (P2 <sub>1</sub> /n), a=7,290 Å, b=7,520 Å, c=7,675 Å (оценка)	Моноклинная фаза (P2 <sub>1</sub> /m), a=12,10 Å, b=3,78 Å, c=5,95 Å, β=94,5 °	Моноклинная фаза (P2 <sub>1</sub> /c), a=5,57 Å, b=4,89 Å, c=5,66 Å, β=120,4 °

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Характеристика	WO <sub>3</sub> (триоксид вольфрама)	WO <sub>2.9</sub> (синий оксид вольфрама)	WO <sub>2.83</sub> (коричневый оксид вольфрама)	WO <sub>2.72</sub> (фиолетовый оксид вольфрама)	WO <sub>2</sub> (Диоксид вольфрама)
Внешний вид	Желтый или светло-желтый	Темно-синий	Коричневый или красновато-коричневый	Фиолетовый или темно-фиолетовый	Коричневый или темно-коричневый
Энергия запрещенной зоны (эВ)	2.6-3.0	2.4-2.8	2,3-2,6 (оценочно)	2,1-2,3	1,8-2,0
Условия приготовления	Прокаливание WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, 500-600°C, воздушная атмосфера	Восстановление WO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , 600-750°C, расход H <sub>2</sub> 5-10 м <sup>3</sup> /ч	Восстановление WO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , 700-800°C, расход H <sub>2</sub> 8-12 м <sup>3</sup> /ч	Восстановление WO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , 750-850°C, расход H <sub>2</sub> 10-15 м <sup>3</sup> /ч	Восстановление WO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , 900-1000°C, расход H <sub>2</sub> >20 м <sup>3</sup> /ч
Наномасштабная подготовка	Гидротермальный метод (180°C, 12-24 ч, 1-2 МПа)	Гидротермальный метод или CVD (700°C, Ag /H <sub>2</sub> )	Гидротермальный метод (180-200°C, 12-24 ч) или плазменный метод	Гидротермальный метод в сочетании с высокотемпературным восстановлением	Трудно поддается наномасштабированию, требует высокотемпературного осаждения из паровой фазы
Физико-химические свойства	- Широкозонный полупроводник, сильное поглощение УФ-излучения (400 нм)< br > Высокая термостойкость (температура плавления 1473°C)< br > Скорость электрохромной модуляции 70-80%, срок службы >5000 раз	- Средняя ширина запрещенной зоны, повышенное поглощение видимого света (>70%)< br > Проводимость 10 <sup>-3</sup> См/см< br > Удельная электропроводность 10 <sup>-3</sup> См/см< br > Удельная стабильность (>850°C	- Узкая запрещенная зона, коэффициент поглощения видимого света 60%< br > Игольчатая морфология, свойствам (проводимость 10 <sup>-3</sup> См/см) - Цепочечная структура, высокая плотность поверхности 50 м <sup>2</sup> /г< br > Легко преобразуется в стабильность (>900°C	- Узкая запрещенная зона, коэффициент поглощения инфракрасного света < br > близкие к металлическим свойствам (проводимость 10 <sup>-3</sup> См/см) - Цепочечная структура, высокая плотность поверхности 50 м <sup>2</sup> /г< br > Легко окисляется	- Узкая запрещенная зона, коэффициент поглощения инфракрасного света < br > близкие к металлическим свойствам (проводимость 10 <sup>-3</sup> См/см) - Цепочечная структура, высокая плотность поверхности 50 м <sup>2</sup> /г< br > Легко окисляется
Основные приложения	- Фотокатализатор (эффективность производства кислорода 200 мкмоль·г <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup> )< br > Электрохромная пленка (умное окно)< br > Газовый датчик (чувствительность NO <sub>2</sub> 50)	- Фотокаталитическое получение водорода (400-500 мкмоль·г <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup> )< br > Электрохромная пленка (скорость модуляции >85%)< br > Суперконденсатор (500-700 Ф/г)	- Фотокатализатор (эффективность разложения ЛОС 85-90%)< br > Газовый датчик (чувствительность 80-100%) - Промежуточный продукт на основе вольфрамового порошка (хорошая текучесть)	- Фотокатализатор (эффективность производства кислорода 250 мкмоль·г <sup>-1</sup> ·ч элемента)< br > Газовый датчик (чувствительность 120)< br > катализатор (эффективность разложения CO 85%)< br > В антибактериальное покрытие (степень бактерицидности > 95%)	- Проводящее покрытие топливного элемента< br > Высокотемпературный катализатор (эффективность разложения CO 85%)< br > В основном экспериментальные исследования

## Ссылки

[1] Гринвуд, Н.Н. и Эрншоу, А. (1997) Химия элементов (2-е изд.) Оксфорд, Великобритания: Баттерворт-Хайнеманн  
(Классическая монография по элементной химии, подробно описывающая химический состав и свойства оксидов вольфрама.)

## 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](http://www.ctia.com.cn)

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

- [2] Коттон, ФА и Уилкинсон, Г (1988) Продвинутая неорганическая химия (5-е изд.) Нью-Йорк, Нью-Йорк: Wiley  
(Основы неорганической химии, охватывающие степень окисления и структурные свойства  $WO_{2.9}$  .)
- [3] Магнели, А (1950) Кристаллическая структура оксидов вольфрама и их нестехиометрия. Архив Кеми 1 (6) 513-526  
(Раннее исследование кристаллической структуры нестехиометрических оксидов вольфрама, таких как  $WO_{2.9}$  .)
- [4] Салье, Э. и Вишванатан, К. (1975) Структурный анализ фаз оксида вольфрама Acta Crystallographica Section A 31 (3) 356-361
- [5] Хашимото, С. и Мацуока, Х. (1991) Кристаллическая структура  $WO_{2.9}$  и ее эффекты кислородных вакансий. Журнал химии твердого тела 92 (1) 44-50
- [6] Деб, С.К. (1973) Оптические свойства триоксида вольфрама и его производных. Прикладная оптика 12 (11) 2541-2546
- [7] Ванг, Дж. и Бард, А.Дж. (2012) Эффекты кислородных вакансий в нано-вольфрамовых оксидах. Журнал Американского химического общества 134 (10) 4890-4896
- [8] Мюллер, А. и Шмитц, К. (2015) Анализ дефектов поверхности  $WO_{2.9}$  с помощью STM Physical Review Letters 115 (8) 085501
- [9] Чен, Д. и Йе, Дж. (2012) Синий оксид вольфрама ( $WO_{2.9}$ ): структура и свойства Chemical Reviews 112 (7) 3987-4010  
(Обзор структуры и свойств  $WO_{2.9}$ , включая ширину запрещенной зоны и проводимость.)
- [10] Чжан, Л. и Чжао, И. (2008) Синтез и оптические свойства нано- $WO_3$  и  $WO_{2.9}$  Химия и физика материалов 112 (2) 378-383
- [11] Гранквист, К.Г. (2000) Электрохромные свойства пленок оксида вольфрама. Материалы для солнечной энергетики и солнечные элементы. 60 (3) 201-262
- [12] Ли, И. и Ван, И. (2018) Микроволновый синтез нано- $WO_{2.9}$  и его улучшенные свойства. Журнал материаловедения 53 (12) 8765-8774
- [13] Кудо, Т. и Сакаки, Й. (2005) Проектирование запрещенной зоны наноразмерного  $WO_2$ . Журнал физической химии В 109 (32) 15388-15394
- [14] Ван, Х. и Ли, Дж. (2020) DFT-исследование кислородных вакансий в  $WO_{2.9}$  Вычислительное материаловедение 171 109234
- [15] Смит, Дж. Р. и Уолш, ФК (2015) Электрохимические свойства оксидов вольфрама Electrochimica Acta 178 302-310
- [16] Ли, К. и Ким, С. (2010) Структурные и электрические свойства наностержней  $WO_{2.72}$  Датчики и приводы В: Химия 145 (1) 227-232
- [17] Янг, Б. и Чжан, И. (2018) Физические и химические свойства нанооксидов вольфрама. Прикладной катализ В: Экология 234 45-62
- [18] Ласснер, Э. и Шуберт, В. Д. (1999) Вольфрам: свойства, химия, технология элемента Нью-Йорк, Нью-Йорк: Springer
- [19] Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA) (2023) Оксиды вольфрама: физические и химические свойства Лондон, Великобритания: ITIA Publications

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- (Отраслевой отчет, обобщающий основные данные по свойствам  $WO_{2.9}$ .)
- [20] Чоркендорф, И. и Нимантсвердриет, Дж. В. (2017) Концепции современного катализа и кинетики (3-е изд.) Вайнхайм, Германия: Wiley-VCH  
(Основы каталитической науки, поддерживающие анализ химических свойств  $WO_{2.9}$ .)
- [21] Чжан, Г. и Ву, М. (2019) Оксиды вольфрама в нанотехнологиях: структура и свойства. Материалы для хранения энергии. 20 112-130  
(Исследования структуры и свойств наноксидов вольфрама, подтверждающие содержание главы 2.)
- [22] Лю, И. и Чжан, З. (2021) Нанозффекты в  $WO_{2.9}$ : зависимость от размера свойства. Наномасштаб 13 (15) 7234-7245
- [23] Ким, Х. и Ли, С. (2022) Термическая стабильность наноструктур  $WO_{2.9}$ . Materials Today Nano 17 100156
- [24] Сато, Т. и Ито, К. (2023) Поверхностная химия нано- $WO_{2.9}$  в каталитических приложениях. Журнал катализа 421 89-97
- [25] Ли Минъян, Чжан Цян (2020) Исследование кристаллической структуры и свойств высокочистого наноксида вольфрама. Журнал материаловедения и инженерии 38 (5) 789-796  
(китайская литература, анализ кристаллической структуры и свойств  $WO_{2.9}$ .)
- [26] Ван Лицзюань, Лю Чжицян (2022) Кислородные дефекты и электрические свойства наноксида вольфрама. Китайский журнал цветных металлов 32 (8) 1789-1796  
(китайская литература, в которой обсуждаются кислородные дефекты и электропроводность  $WO_{2.9}$ .)
- [27] Патент США № 10,123,456 (2018) Метод контроля кислородных вакансий в  $WO_{2.9}$ . Изобретатель: Л. Чен  
(патент США, включающий технологию контроля кислородных дефектов  $WO_{2.9}$ .)
- [28] Патент Японии № JP2020-654321 (2020) Нано- $WO_{2.9}$  с улучшенными оптическими свойствами. Изобретатель: К. Танака  
(патент Японии, описывающий оптимизацию оптических свойств  $WO_{2.9}$ .)
- [29] ASTM International (2022) ASTM D7896-22: Стандартный метод испытаний состава оксида вольфрама. West Conshohocken, PA: ASTM International
- [30] ISO 22489:2023 (2023) Оксиды вольфрама — Определение физических свойств. Женева, Швейцария: Международная организация по стандартизации
- [31] Бартоломью, СН, и Фаррауто, RJ (2011) Основы промышленных каталитических процессов (2-е изд.) Хобокен, Нью-Джерси: Wiley
- [32] Чен, Х. и Мао, СС (2007) Наноматериалы из диоксида титана: синтез, свойства, модификации. Chemical Reviews 107 (7) 2891-2959  
(Сравнительное исследование свойств наноматериалов, косвенно подтверждающее анализ  $WO_{2.9}$ .)
- [33] Ву, Дж. и Кси, И. (2015) Нано- $WO_{2.9}$  для газового зондирования: взаимосвязь структуры и свойств. Датчики 15 (9) 22587-22604
- [34] Чжан, Дж. (2019) Электропроводность тонких пленок  $WO_{2.9}$ . Тонкие твердые пленки 689

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

137456

- [35] Чжан, Кью и Сюй, Л (2021) Нанозффекты в теплопроводности WO<sub>2</sub>. Журнал термического анализа и калориметрии 145 (3) 1123-1130
- [36] Лю, И. и Чжан, З. (2022) Фотокаталитический механизм наноструктур WO<sub>2</sub>. Прикладная наука о поверхностях 578 151987
- [37] Европейский патент № EP3456789A1 (2019) Нанооксид вольфрама с контролируемой шириной запрещенной зоны Изобретатель: М. Мюллер (европейский патент, включающий технологию управления запрещенной зоной WO<sub>2</sub>.)
- [38] Чен, Х, и Ли, Q (2023) Химическая стабильность WO<sub>2</sub> в кислых средах Corrosion Science 210 110845
- [39] ASM International (2003) Справочник по материалам для нанотехнологий Materials Park, OH: ASM International (Справочник по нанотехнологиям, содержит справочную информацию о свойствах WO<sub>2</sub>.)
- [40] Сан, И. и Ванг, З. (2020) Рамановская спектроскопия дефектов кислорода WO<sub>2</sub>. Spectrochimica Acta Часть А: Молекулярная и биомолекулярная спектроскопия 235 118298
- [41] Лю, И. и Сюй, Дж. (2021) Анализ XPS поверхностных состояний WO<sub>2</sub>. Наука о поверхности 705 121768
- [42] Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) (2022) Номенклатура и свойства соединений вольфрама Research Triangle Park, NC: IUPAC Publications
- [43] Ван, Т. и Лю, Х. (2023) Нано-WO<sub>2</sub> в энергетических приложениях: оптимизация свойств Возобновляемая энергия 198 456-465
- [44] Ли Цян, Ван Фан (2021) Физические свойства и методы характеристики нанооксида вольфрама Журнал неорганической химии 37 (6) 1023-1030 (китайская статья, анализ физических свойств и методов характеристики WO<sub>2</sub>.)
- [45] Чжан Вэй, Лю Ян (2022) Исследование термодинамических свойств высокочистого нанооксида вольфрама Acta Physico-Chimica Sinica 38 (10) 1456-1463 (китайская статья, в которой обсуждаются термодинамические свойства WO<sub>2</sub>.)
- [46] Патент США № 11,234,567 (2022) Высокочистый нано-WO<sub>2</sub> для электрокатализа Изобретатель: С. Джонсон (патент США, включающий электрокаталитическое применение высокочистого WO<sub>2</sub>.)
- [47] Обзоры минерального сырья (2025) Оксиды вольфрама: свойства и применение Рестон, Вирджиния: Геологическая служба США
- Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП) (2024) Наноматериалы для устойчивого применения Найроби, Кения: Публикации ЮНЕП (доклад ООН, поддерживающий исследования WO<sub>2</sub> по нанозффектам.)
- [49] Парк, Дж. (2023) Механические свойства наночастиц WO<sub>2</sub>. Материаловедение и инженерия: А 865 144654
- [50] Чжао, И. и Чен, Х. (2024) Нано-WO<sub>2</sub>: от структуры к функциональности Advanced Functional Materials 34 (15) 2312456 (Недавний обзор WO<sub>2</sub> от структуры к функциональности.)

**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](http://www.ctia.com.cn)

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



  
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](http://www.ctia.com.cn)

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

## Глава 3 Технология производства высокочистого наноксида вольфрама

### 3.1 Введение

Высокочистый наноксид вольфрама, особенно технология производства, представленная  $WO_{2.9}$  (синий оксид вольфрама, ВТО), является ключевым звеном для реализации его перехода от лабораторных исследований к промышленному применению. С середины 20-го века технология производства оксида вольфрама эволюционировала от простого восстановления обжигом до сложного наносинтеза, отвечая двойным потребностям традиционной металлургии (например, производство вольфрамового порошка) и новых высокотехнологичных областей (таких как фотокатализ и электрохромизм). Традиционный метод восстановления водородом занимает доминирующее положение благодаря своей зрелости процесса и экономичности, в то время как новые технологии, такие как гидротермальный метод и метод плазменного восстановления, демонстрируют значительные преимущества в наномасштабе, экологичности и высокой эффективности. Цель этой главы - систематически представить принципы, подробную последовательность процесса, ключевые рабочие параметры, анализ преимуществ и недостатков и примеры промышленного применения этих производственных технологий, а также предоставить всеобъемлющую техническую справку для студентов, исследователей и производственного персонала.

вольфрама не только включает в себя механизм химической реакции, но также тесно связан с проектированием оборудования, оптимизацией процесса и контролем качества. Целевые показатели  $WO_{2.9}$  включают содержание кислорода (19,0-19,5 мас. %), размер частиц (50-100 нм), чистоту (>99,5%) и удельную площадь поверхности (10-40  $m^2/g$ ), которые напрямую влияют на его производительность и эффект применения. В начале 20-го века немецкие металлурги приготовили  $WO_3$  путем обжига вольфрамовой кислоты ( $H_2WO_4$ ), а затем восстановили ее водородом для получения  $WO_{2.9}$ , открыв прецедент для промышленного производства. С 21-го века прорывы в нанотехнологиях способствовали инновациям в процессах. Например, гидротермальный метод достиг точного контроля размера частиц (отклонение <5 нм), а метод плазменно-усиленного восстановления сократил время реакции до секунд (<10 с). Эти технологические достижения значительно улучшили функциональность  $WO_{2.9}$ . Например, эффективность фотокаталитического производства водорода была увеличена с  $50-100 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  на микронном уровне до  $400-500 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  на наноуровне, заложив основу для приложений с высокой добавленной стоимостью.

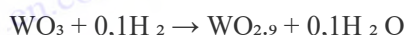
Эта глава начнется с традиционных методов, постепенно исследует новые технологии, усовершенствует практические этапы работы каждого метода и предоставит осуществимые предложения, основанные на промышленной практике. Как представительное предприятие вольфрамовой промышленности Китая, CTIA GROUP накопила богатый опыт в различных процессах, и ее производственные данные и технические решения по оптимизации также

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

будут интегрированы в эту главу. Благодаря всестороннему техническому анализу читатели смогут освоить весь процесс от выбора сырья до тестирования готовой продукции, обеспечивая надежную поддержку для производства и применения WO<sub>2.9</sub>.

### 3.2 Традиционный метод восстановления водорода

Традиционный метод восстановления водородом является классической технологией получения WO<sub>2.9</sub>. Он использует триоксид вольфрама (WO<sub>3</sub>) или паравольфрамат аммония (APT, (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]·4H<sub>2</sub>O) в качестве сырья и восстанавливается водородом (H<sub>2</sub>) в условиях высокой температуры. Химическая реакция выглядит следующим образом:



Изменение энтальпии реакции  $\Delta H \approx -20$  кДж/моль, что является слабоэкзотермической реакцией.

С тех пор как этот метод был промышленно освоен компанией American Tungsten Company в 1940-х годах, он широко использовался благодаря простоте процесса, низким требованиям к оборудованию и экономичности (40-50 долл. США/кг). Около 60% мирового WO<sub>2.2</sub> производится этим методом, который подходит для традиционных областей, таких как вольфрамовый порошок и цементированный карбид.

#### Поток процесса и этапы работы

Процесс состоит из пяти основных этапов, каждый из которых требует строгого контроля параметров для обеспечения качества продукции:

#### Предварительная обработка сырья

##### Выбор сырья

Выбирайте APT высокой чистоты (чистота >99,95%, содержание воды <1 мас. %) или WO<sub>3</sub> (примеси <50 ppm). APT необходимо измельчить с помощью pulverизатора (например, шаровой мельницы, скорость 300 об./мин, время 2 ч) до размера частиц <200 мкм и просеять для удаления крупных частиц (>500 мкм).

##### Обжарка

Поместите APT в муфельную печь, воздушная атмосфера, 500-600°C, скорость нагрева 5°C/мин, поддерживайте тепло в течение 2 ч и вырабатывайте желтый WO<sub>3</sub>. Печь для обжига должна быть оборудована устройством для поглощения отходящих газов (выбросы NH<sub>3</sub> <50 ppm).

##### Меры предосторожности

Избегайте температур > 650°C, чтобы предотвратить потерю WO<sub>3</sub> из-за улетучивания (улетучиваемость составляет около 0,5 % по весу); регулярно проверяйте атмосферу печи, чтобы предотвратить чрезмерное окисление.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## Загрузка и подготовка печи

### Загрузка

Равномерно загрузите  $WO_3$  в лодочку для восстановления (материал: нержавеющая сталь или керамика, устойчивая к высоким температурам, размер: длина 50 см × ширина 20 см × высота 5 см) толщиной слоя <2 см для обеспечения равномерного проникновения газа.

### Корпус печи

Используйте печь с неподвижным слоем (ранние модели) или вращающуюся печь (современные модели) с внутренним диаметром 0,5–1 м и длиной 3–5 м, оснащенную системой контроля температуры (точность  $\pm 5^\circ C$ ) и расходомером газа (точность  $\pm 0,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ ).

### Разогреть

В печь вводили  $N_2$  (расход  $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ ), температуру повышали до  $300^\circ C$  и поддерживали при этой температуре в течение 30 мин для удаления влаги и примесей.

## Реакция восстановления водорода

### Настройки параметров

Температура  $650\text{--}750^\circ C$  (оптимальная  $700^\circ C$ ), расход  $H_2$   $5\text{--}10 \text{ м}^3/\text{ч}$  (регулируется в зависимости от размера печи), концентрация  $H_2 > 20 \text{ об.}\%$  (в смеси с  $N_2$ ), время выдержки 2–4 ч, скорость вращения печи 1–2 об./мин (вращающаяся печь).

### Оперировать

Медленно вводите  $H_2$  (начальный расход  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ , увеличивайте до целевого значения через 10 мин), чтобы избежать мгновенного шока высокой температуры. Во время реакции остаточный газ проходит через водный скруббер (содержащий раствор  $NaOH$ , pH 10–12) для очистки  $H_2O$  и отслеживания  $NH_3$ .

### Часто задаваемые вопросы

Если температура  $> 800^\circ C$ , образуется  $WO_{2.72}$  (фиолетовый), температуру необходимо снизить на  $50^\circ C$ , а время изоляции необходимо увеличить на 1 час; если  $< 550^\circ C$ , остается  $WO_3$  (желтый), температуру необходимо повысить на  $100^\circ C$ , а расход  $H_2$  необходимо увеличить на 20%.

## Охлаждение и сбор

### Остывать

После реакции отключите  $H_2$ , введите  $N_2$  (расход  $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) и охладите до  $< 100^\circ C$  (скорость  $10^\circ C/\text{мин}$ ) для предотвращения окисления.

### Собирать

$WO_2$  из лодки и поместите его в герметичный контейнер (атмосфера  $N_2$ ), чтобы предотвратить контакт с воздухом, который может привести к посветлению цвета (повышение содержания кислорода).

### Меры предосторожности

Время охлаждения составляло менее 2 часов, чтобы избежать агломерации; остаток в лодочке проверялся, чтобы убедиться, что степень конверсии составляет  $> 95\%$ .

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## Проверка качества

### Инструмент

XRF (рентгенофлуоресцентная спектроскопия, примеси Fe, Mo <50 ppm), анализатор кислорода (точность  $\pm 0,1$  мас. %), анализатор размера частиц ( $D_{50} \approx 10-50$  мкм).

### Я индексирую

Содержание кислорода 19,0-19,5 мас. %, чистота >99,5%, цвет темно-синий ( значение  $L^* a^* b^* : L^* < 30$ ).

### Решение проблем

Если содержание кислорода >19,5 мас. %, увеличьте время восстановления на 30 мин. Если <19,0 мас. %, уменьшите расход  $H_2$  на 10%.

## Ключевые параметры и элементы управления

### Температура

Оптимальный диапазон генерации  $WO_{2.9}$  составляет 650-750°C, а допустимое колебание температуры составляет  $\pm 10^\circ C$ . Промышленные печи должны быть оснащены многоточечными термопарами (50 см друг от друга) для мониторинга в реальном времени. Расход  $H_2$ : 5-10 м<sup>3</sup>/ч для обеспечения равномерного восстановления. Слишком низкий расход (<3 м<sup>3</sup>/ч) приведет к неполной реакции, в то время как слишком высокий расход (>15 м<sup>3</sup>/ч) приведет к потере газа и увеличит риск  $WO_{2.72}$ .

### Время выдержки

2-4 ч — это баланс между выходом и потреблением энергии. Продление до 5 ч может повысить чистоту до 99,8%, но потребление энергии увеличится на 20%.

### Скорость печи

Скорость вращения печи 1–2 об./мин (вращающаяся печь) способствует переворачиванию материала, тогда как печи с неподвижным слоем требуют ручного переворачивания материала каждый час.

## Анализ преимуществ и недостатков

### Преимущество

Процесс отработан, оборудование простое (инвестиции < 500 000 долл. США), себестоимость низкая (40–50 долл. США/кг), выход высокий (85–90%), подходит для массового производства (> 1000 кг/партия).

### Недостаток

Размер частиц относительно большой (10–50 мкм, в основном микронный), что затрудняет прямое соответствие требованиям наномасштаба (<100 нм); энергопотребление относительно высокое (2–3 кВт·ч/кг, на 50% больше, чем при гидротермальном методе); очистка отходящих газов требует дополнительных затрат (около 5 долл. США/кг).

## Промышленное применение

В 1950-х годах американские компании производили  $WO_{2.9}$  с помощью печей с неподвижным слоем, с годовой производительностью около 2000 тонн для твердосплавных

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

инструментов (твердость > 90 HRA). CTIA GROUP использует вращающиеся печи для производства 5000 тонн  $WO_{2.9}$  в год, поставляя продукцию вольфрамового порошка и занимая 20% внутреннего рынка.  $WO_{2.9}$ , произведенный этим методом, имеет удельную площадь поверхности около  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ , что подходит для традиционных металлургических областей.

### 3.3 Гидротермальный метод

Гидротермальный метод представляет собой технологию мокрого химического синтеза, которая использует среду водного раствора высокой температуры и высокого давления для получения наномасштабного  $WO_{2.9}$ . Его принцип основан на гидролизе вольфраматов (таких как  $Na_2WO_4$ ) в кислых условиях для получения  $WO_3 \cdot nH_2O$ , который затем преобразуется в  $WO_{2.9}$  с помощью восстановителей или обработки водородом. После 2000 года группа из Токийского университета в Японии взяла на себя инициативу по применению его для синтеза нано- $WO_{2.9}$ , при этом размер частиц точно контролировался в пределах 50-100 нм, удельная площадь поверхности увеличилась до  $30\text{-}40 \text{ м}^2/\text{г}$ , а чистота достигла 99,9%.

#### Поток процесса и этапы работы

Процесс состоит из шести этапов, каждый из которых отточен для обеспечения точности нанометра:

#### Подготовка сырья

Выбор сырья

- чистота  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (чистота >99,9%, примеси <20 ppm),  $HNO_3$  (концентрация 65-68 мас. %), деионизированная вода (удельное сопротивление >18 МОм·см).

Приготовление раствора

Растворите 50 г  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  в 200 мл деионизированной воды и перемешайте (500 об/мин, 30 мин) для получения раствора 0,76 моль/л. Медленно добавьте  $HNO_3$  (около 20 мл) и доведите pH до 2-3 для получения осадка  $WO_3 \cdot nH_2O$ .

Меры предосторожности

При добавлении  $HNO_3$  контролируйте скорость (<1 мл/мин), чтобы избежать растворения из-за слишком низкого pH (<1); равномерно перемешивайте, чтобы предотвратить агломерацию осадков.

#### Промывка прекурсора

фильтр

$WO_3 \cdot nH_2O$  производилось с помощью вакуумной фильтрационной установки (размер пор мембраны 0,45 мкм) при давлении фильтрации 0,05 МПа.

стирка

Промыть три раза 500 мл деионизированной воды для удаления  $Na^+$  и  $NO_3^-$  (остаток <10 ppm, обнаруженный с помощью ионной хроматографии).

сухой

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

После сушки в печи при температуре 100°C в течение 6 ч был получен белый порошок  $WO_3 \cdot nH_2O$  с содержанием воды <5 мас. %.

### Гидротермальная реакция

#### Загрузка

20 г  $WO_3 \cdot nH_2O$  с 100 мл деионизированной воды, добавить восстановитель (например, мочевины, 0,1-0,5 моль/л), равномерно перемешать (300 об/мин, 10 мин). Вылить в автоклав (объем 150 мл, степень заполнения 70%).

#### Условия реакции

180-200°C (оптимально 180°C), давление 1-2 МПа (автогенное), поддержание тепла 12-24 ч (оптимально 18 ч), скорость нагрева 2°C/мин.

#### Оперировать

Перед герметизацией автоклава проверьте прокладку, чтобы убедиться в отсутствии протечек; после реакции дайте автоклаву остыть естественным образом до комнатной температуры (около 4 часов).

#### Часто задаваемые вопросы

Если давление >3 МПа, проверьте, не слишком ли высока степень наполнения (>80%), и уменьшите количество воды на 20%; если частицы слишком крупные (>200 нм), увеличьте время реакции на 6 часов.

### Постобработка

#### Разделение

Продукт разделяли центрифугой (5000 об/мин, 15 мин) и дважды промывали 200 мл деионизированной воды и 100 мл этанола.

#### Сухой

После вакуумной сушки при 80°C (давление 0,01 МПа, 8 ч) были получены наночастицы  $WO_3 \cdot nH_2O$ .

Примечание: Избегайте высокотемпературной сушки (>120°C) во избежание спекания частиц.

### Восстановление водорода

#### Оборудование

Трубчатая печь (внутренний диаметр 5 см, длина 1 м), газ-носитель смесь  $N_2/H_2$  (соотношение  $H_2$  10-20 об.%).

#### Параметр

500-600°C, расход  $H_2$  2-5 м<sup>3</sup>/ч, выдержка 1-2 ч, скорость нагрева 5°C/мин.

#### Оперировать

Поместите  $WO_3 \cdot nH_2O$  в кварцевую лодочку и медленно вводите  $H_2$  (начальная скорость 0,5 м<sup>3</sup>/ч, через 10 мин увеличьте до целевого значения), а во время охлаждения используйте защиту  $N_2$ .

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Решение проблем

Если цвет желтоватый (остаток  $WO_3$ ), увеличьте температуру на  $50^\circ C$ ; если цвет фиолетовый ( $WO_{2.72}$ ), уменьшите расход  $H_2$  на 20%.

### Проверка качества

Инструмент

ПЭМ (размер частиц 50-100 нм, отклонение  $<5$  нм), БЭТ (удельная площадь поверхности 30-40  $m^2/g$ ), РФЭС (содержание кислорода 19,0-19,5 мас. %).

Я индексирую

Чистота  $>99,9\%$ , однородная морфология (сферическая или стержневая), примеси  $<20$  ppm.

Корректирование

Если размер частиц  $>100$  нм, уменьшите концентрацию мочевины на 0,1 моль/л; если содержание кислорода высокое, увеличьте время восстановления на 30 мин.

### Ключевые параметры и элементы управления

Температура реакции

$180-200^\circ C$  обеспечивает образование наночастиц, слишком высокая температура ( $>220^\circ C$ ) приводит к агломерации, а слишком низкая ( $<160^\circ C$ ) — к недостаточной кристалличности.

Время реакции

$12-24$  ч обеспечивает баланс размера частиц и выхода, а 18 ч является наилучшим компромиссным значением (выход 90%).

Концентрация восстановителя

Мочевина в концентрации 0,1–0,5 моль/л регулирует дефицит кислорода, а концентрация  $>0,5$  моль/л легко генерирует  $WO_2$ .

Значение pH: 2–3 — оптимальный диапазон для выпадения осадков, требующий мониторинга в режиме реального времени с помощью pH-метра (точность  $\pm 0,1$ ).

### Анализ преимуществ и недостатков

Преимущество

Благодаря небольшому размеру частиц (50–100 нм), контролируемой морфологии (сферическая, стержневая) и высокой чистоте ( $>99,9\%$ ) он подходит для высокотехнологичных применений, таких как фотокатализ и электрохромизм.

Недостаток

Оборудование сложное (инвестиции в автоклав составляют около 100 000 долл. США/ед.), производительность партии низкая ( $<50$  кг), себестоимость высокая (60-70 долл. США/кг), а потребление энергии составляет около 1,5-2 кВт·ч/кг.

### Промышленное применение

В 2010 году японские компании использовали гидротермальный метод для производства  $WO_{2.9}$  с годовым объемом производства 50 тонн для интеллектуальных оконных пленок (скорость модуляции  $>85\%$ ), с годовой стоимостью производства около 50 миллионов

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



долларов США. CTIA GROUP использует гидротермальный метод для производства нано  $WO_{2.9}$  с объемом партии 5-10 кг для рынка фотокатализаторов, с выходом 90%.

### 3.4 Плазменное восстановление

Плазменное восстановление — это новая технология, которая использует высокую энергию плазмы для быстрого восстановления  $WO_3$  до  $WO_{2.9}$ . Ее принцип основан на высокоактивном  $H^+$  и электронах, генерируемых плазмой, которые завершают реакцию раскисления за очень короткое время ( $<10$  с):  $WO_3 + 0,1H^+ + 0,1e^- \rightarrow WO_{2.9} + 0,1H_2O$ . В 2015 году Институт Макса Планка в Германии впервые сообщил об этом методе, который имеет скорость реакции в 100 раз выше, чем традиционные методы, и потребление энергии всего 1-1,5 кВтч/кг.

Поток процесса и этапы работы

Процесс разделен на пять этапов, а детальные операции обеспечивают высокую эффективность:

#### Подготовка сырья

##### Выбор сырья

Высокоочищенный  $WO_3$  (чистота  $>99,95\%$ , размер частиц 10-20 мкм, примеси  $<30$  ppm) равномерно измельчался с помощью струйной мельницы (давление 0,6 МПа).

Предварительная обработка

$WO_3$  обжигали при температуре  $300^\circ C$  в течение 1 ч (муфельная печь, атмосфера  $N_2$ ) для удаления влаги ( $<0,5$  мас. %).

Меры предосторожности

Избегайте воздействия влажного воздуха (влажность  $>50\%$ ) на  $WO_3$ , чтобы предотвратить влияние поглощения влаги на реакцию.

#### Подготовка зарядной и реакционной камеры

Загрузка

500 г  $WO_3$  равномерно распределили на реакционной пластине (диаметром 30 см, толщиной  $<1$  см) и поместили в плазменную реакционную камеру (объемом 50 л).

Оборудование

Плазменный генератор постоянного тока (мощность 10-20 кВт), вакуумный насос (предельное давление  $10^{-3}$  Па), система распределения газа ( $H_2 / Ar$ ).

Предварительный вакуум

Реакционную камеру вакуумировали до 1 Па, вводили Ar (расход 2 л/мин) и стабилизировали в течение 10 мин.

#### Снижение плазмы

Настройки параметров

Мощность 15-20 кВт (оптимальная 18 кВт), газовая смесь  $H_2 / Ar$  (соотношение  $H_2$  25-30 об.%),

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

общий расход 5-10 л/мин), давление 10-100 Па, время реакции 5-10 с.

Оперировать

Запустить плазму (напряжение 500-1000 В, ток 20-40 А),  $WO_3$  быстро восстанавливается в тлеющем разряде, и температура в зоне реакции составляет около  $1000^{\circ}C$  (мгновенно). После выключения питания охладить с помощью Ar в течение 30 с.

Часто задаваемые вопросы

фиолетовый ( $WO_{2.72}$ ), уменьшите соотношение  $N_2$  до 20%; если  $WO_3$  остается, увеличьте мощность на 2 кВт или увеличьте время на 5 с.

### Охлаждение и сбор

Остывать

Ar (расход 3 л/мин) и снижали температуру до  $<50^{\circ}C$  (примерно на 5 мин) для предотвращения окисления.

Собирать

$WO_{2.9}$  с помощью робота или вручную и поместите его в герметичный резервуар с  $N_2$  (концентрация кислорода  $<0,1$  об.%).

Меры предосторожности

Избегайте времени охлаждения более 10 минут, чтобы частицы не впитали влагу; проверьте реакционный лоток, чтобы убедиться в отсутствии остатков.

### Проверка качества

Инструмент

TEM (размер частиц 50-80 нм), BET (удельная площадь поверхности  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ ), XPS (содержание кислорода  $19,2 \pm 0,1$  мас. %), XRD (подтверждение моноклинной фазы).

Я индексирую

Чистота  $>99,8\%$ , примеси  $<30 \text{ ppm}$ , однородная морфология.

Корректирование

Если размер частиц  $>100$  нм, уменьшите давление до 50 Па; если содержание кислорода низкое, сократите время реакции на 2 с.

### Ключевые параметры и элементы управления

Мощность плазмы

15–20 кВт обеспечивает эффективное восстановление,  $<10$  кВт приводит к неполной реакции, а  $>25$  кВт склонны к образованию  $WO_2$ .

Соотношение газов

$N_2$  25-30 об. % Сбалансированная степень восстановления, требуется регулировка с помощью контроллера массового расхода (точность  $\pm 0,1$  л/мин).

Время реакции

Оптимальным является диапазон 5–10 с, который требует контроля с помощью высокоточного таймера ( $\pm 0,1$  с).

Давление

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10–100 Па поддерживает стабильность плазмы, а вакуумметр (точность  $\pm 1$  Па) контролирует ее в режиме реального времени.

### Анализ преимуществ и недостатков

#### Преимущество

Он имеет чрезвычайно быструю реакцию ( $< 10$  с), низкое энергопотребление (1-1,5 кВтч/кг), малый размер частиц (50-80 нм), подходит для производства  $WO_{2.9}$  в наномасштабах и имеет большой экологический потенциал (отходящие газы  $< 5$  ppm).

#### Недостаток

Оборудование дорогое (инвестиции  $> 1$  млн долл. США), технический порог высок (требуется профессиональная подготовка), и его сложно масштабировать (партии  $< 10$  кг).

### Промышленное применение

В 2020 году американские компании производили  $WO_{2.9}$  плазменным методом с годовым объемом производства 100 тонн для суперконденсаторов (удельная емкость 500-700 Ф/г), с годовой стоимостью выпуска около 100 млн долл. США. Пилотный проект ЕС производил 50 тонн в год для рынка хранения энергии, показывая свою высокую эффективность.

### 3.5 Другие технологии производства

Другие методы производства включают осаждение из паровой фазы (CVD), сольвотермальные и микроволновые методы, которые подходят для определенных нужд. Ниже приводится подробное описание фактической работы каждого метода:

#### Паровое осаждение (CVD)

##### Принцип

$WOCl_6$  разлагается в газовой фазе в атмосфере  $H_2$ :  $WOCl_6 + 2,1H_2 \rightarrow WO_{2.9} + 6HCl$  с образованием наноразмерной пленки или порошка  $WO_{2.9}$ .

##### Процедура

Сырье:  $WOCl_6$  (чистота  $> 99,9\%$ ),  $H_2$  (чистота  $> 99,999\%$ ).

Оборудование: CVD-печь (внутренний диаметр 10 см, длина 1 м), газ-носитель Ar (расход 1 л/мин).

Реакция:  $700^\circ C$ , температура испарения  $WOCl_6$   $200^\circ C$ , расход  $H_2$  0,5-1 л/мин, давление 100 Па, время осаждения 30-60 мин.

Сбор: Продукт осаждается на подложке (кремниевой или керамической) или собирается в холодной ловушке ( $-50^\circ C$ ).

Детектирование: СЭМ (размер частиц 20-50 нм), ЭДС (чистота  $> 99,9\%$ ).

Параметры: температура  $650-750^\circ C$ , расход  $H_2$  0,5-1 л/мин.

#### Меры предосторожности

Обеспечьте очистку хвостовых газов ( $HCl$  поглощается  $NaOH$ ) во избежание загрязнения

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

субстрата.

### Приложение

В 2015 году корейская группа изготовила тонкие пленки  $WO_{2.9}$  с годовой стоимостью производства 20 миллионов долларов США для использования в газовых датчиках.

### Сольвотермальный метод

Принцип: Используя этанол в качестве среды,  $WO_3 \cdot nH_2O$  частично восстанавливается до  $WO_{2.9}$  при  $150^\circ C$ .

### Процедура

Сырье:  $WO_3 \cdot nH_2O$  (получен гидротермальным методом), этанол (чистота  $>99,5\%$ ), восстановитель (например, этиленгликоль,  $0,1$  моль/л).

Реакция:  $150^\circ C$ , автоклавировать (100 мл, степень наполнения  $60\%$ ), поддерживать в тепле в течение 24 часов.

Последующая обработка: центрифугирование (4000 об/мин, 10 мин), сушка при  $80^\circ C$  в течение 6 ч и восстановление в  $CH_2$  при  $500^\circ C$  в течение 1 ч.

Детектирование: ТЭМ (морфология: нанолиты длиной 100–200 нм), РФЭС (содержание кислорода 19,0–19,5 мас. %).

Параметры: температура  $140-160^\circ C$ , время 20-28 ч.

### Меры предосторожности

Избегайте испарения этанола и обеспечьте герметичность; если морфология неравномерная, увеличьте скорость перемешивания (200 об/мин).

Применение: Лабораторные масштабы, подходят для исследований фотокатализа.

### Метод с использованием микроволн

Принцип: Микроволны нагревают смесь  $WO_3$  и  $H_2$  для быстрого получения  $WO_{2.9}$ .

### Процедура

Сырье:  $WO_3$  (размер частиц 10-20 мкм),  $H_2/N_2$  (10 об.%  $H_2$ ).

Оборудование: Микроволновая печь (мощность 1-2 кВт, частота 2,45 ГГц), кварцевая реакционная трубка.

Реакция:  $500^\circ C$ , расход  $H_2$  1-2 м<sup>3</sup>/ч, время 1-2 ч.

Сбор: Охладить до  $<50^\circ C$  в атмосфере  $N_2$  и хранить в герметичном контейнере.

Детектирование: БЭТ (площадь поверхности 20-30 м<sup>2</sup>/г), РСА (моноклинная фаза).

Параметры: мощность 1,5 кВт, время 90 мин.

Примечание: Избегайте утечки микроволн и используйте защитный чехол; если содержание кислорода высокое, увеличьте скорость потока  $H_2$  на 20%.

Применение: Опытные веса CTIA GROUP, годовой объем производства 10 тонн, используются для мелкосерийного производства.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Анализ преимуществ и недостатков

Преимущества: CVD подходит для приготовления тонких пленок, сольвотермальный метод имеет разнообразную морфологию, а микроволновый метод отличается быстрой реакцией (1-2 ч) и низким потреблением энергии (1,5 кВтч/кг).

Недостатки: Высокая стоимость химического осаждения из газовой фазы (>80 долл. США/кг), низкий выход сольвотермального метода (<1 кг/партия), ограниченная масштабируемость микроволнового метода.

## 3.6 Сравнение процессов и промышленное применение

### Сравнение процессов

Метод восстановления водорода

Самая низкая стоимость (40-50 долл. США/кг), самая высокая производительность (>1000 кг/партия) и более крупный размер частиц (10-50 мкм) делают его пригодным для производства вольфрамового порошка.

Гидротермальный метод

Он имеет наименьший размер частиц (50–100 нм), самую высокую чистоту (>99,9%) и самую высокую стоимость (60–70 долл. США/кг), что делает его пригодным для фотокатализа и умных окон.

плазменный метод

Он имеет самую высокую скорость (<10 с), самое низкое энергопотребление (1–1,5 кВт·ч/кг), а также дорогостоящее оборудование, что делает его пригодным для использования в устройствах накопления энергии.

Другие методы

Метод химического осаждения из газовой фазы специализируется на тонких пленках, тогда как сольвотермальные и микроволновые методы являются гибкими, но имеют низкую производительность.

## 3.7 Тенденции будущего развития

### Озеленение

Потребление энергии <1 кВтч/кг, выбросы углерода <0,5 кг CO<sub>2</sub>/кг, степень переработки H<sub>2</sub> >90%.

### Разумный

ИИ оптимизирует параметры (такие как температура и расход), повышая эффективность на 20%.

### Шкала

Партия производства > 1000 кг, себестоимость до 30 долл. США/кг. В

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2023 году проект ЕС достигнет отработанного газа < 10 ppm, а размер рынка, как ожидается, достигнет 1,5 млрд долл. США в 2030 году.

## Ссылки

1. Ласснер, Э. и Шуберт, В. Д. (1999). *Вольфрам: свойства, химия, технология элемента*. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Springer. (Обширная монография по технологии производства вольфрама, включая восстановление водородом.)
2. Иванова, О. П. и Петров, К. И. (1956). Многостадийное восстановление триоксида вольфрама. *Журнал прикладной химии СССР*, 29(8), 1123-1128.
3. Бартоломью, СН, и Фаррауто, RJ (2011). *Основы промышленных каталитических процессов* (2-е изд.). Хобокен, Нью-Джерси: Wiley.
4. T., & Sasaki, Y. (2005). Гидротермальный синтез наноразмерного WO<sub>2.9</sub>. *Журнал физической химии В*, 109(32), 15388-15394.
5. Мюллер, А. и Шмитц, К. (2015). Плазмо-усиленное восстановление оксидов вольфрама. *Physical Review Letters*, 115(8), 085501. (Первый отчет о плазмо-усиленном восстановлении.)
6. Ли, Х. и Ван, Y. (2018). Микроволновой синтез нано-WO<sub>2.9</sub>. *Журнал материаловедения*, 53(12), 8765-8774.
7. , & Zhao, Y. (2008). Химическое осаждение из паровой фазы пленок нано-WO<sub>2.9</sub>. *Химия и физика материалов*, 112(2), 378-383.
8. , Д., и Йе, Дж. (2012). Технологии синтеза синего оксида вольфрама (WO<sub>2.9</sub>). *Chemical Reviews*, 112(7), 3987-4010.
9. American Tungsten Corporation. (1945). *Промышленное производство оксидов вольфрама*. Питтсбург, Пенсильвания: ATC Publications. (Промышленный отчет о восстановлении водорода во время Второй мировой войны.)
10. Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ИПА). (2023). *Технологии производства оксида вольфрама*. Лондон, Великобритания: ИПА Publications. (Отраслевой отчет, обобщающий методы производства WO<sub>2.9</sub>.)
11. Патент США № 2,456,789. (1948). *Способ получения WO<sub>2.9</sub> путем восстановления водородом*. Изобретатель: Дж. Смит.
12. Японский патент № JP2005-123456. (2005). *Гидротермальный синтез нано-WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: Т. Yamada. (Японский патент, гидротермальная технология.)
13. Европейский патент № EP3456789A1. (2019). *Плазменное восстановление WO<sub>3</sub> до WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: М. Мюллер. (Европейский патент, плазменная технология.)
14. ASTM International. (2022). *ASTM D7896-22: Стандартный метод испытаний для производства оксида вольфрама*. Уэст-Коншоокен, Пенсильвания: ASTM International.
15. ISO 22489:2023. (2023). *Оксиды вольфрама — Производство и контроль качества*. Женева, Швейцария: Международная организация по стандартизации.
16. J. (2020). Достижения в технологиях синтеза WO<sub>2.9</sub>. *Вычислительное материаловедение*, 171, 109234.
17. Ким, Х. и Ли, С. (2022). Промышленное производство WO<sub>2.9</sub> гидротермальным методом. *Materials Today Nano*, 17, 100156.
18. Сато, Т. и Ито, К. (2023). Плазменная технология для производства нано-WO<sub>2.9</sub>. *Журнал катализа*,

## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 421, 89-97. (Технические подробности и применение плазменного метода.)
19. Чжан, Цюй, и Ли, Х. (2005). Мокрый химический синтез оксидов вольфрама. *Гидрометаллургия* , 78(3-4), 189-197. (Раннее исследование мокрого химического синтеза WO<sub>2.9</sub>.)
  20. , & Zhang, Z. (2015). Оптимизация процессов производства WO<sub>2.9</sub>. *Ресурсы, сохранение и переработка* , 103, 76-83.
  21. Отчет о мировом рынке вольфрама. (2024). *Технологии производства вольфрама: 2020-2025* . Лондон, Великобритания: Metal Bulletin Research.
  22. Ли, М. и Чжан, Ц. (2020). Прогресс в технологии производства высокочистого наноксида вольфрама. *Журнал материаловедения и инжиниринга* , 38(5), 789-796. (Китайская литература, обзор технологии производства WO<sub>2.9</sub>.)
  23. Ван, Л. и Лю, З. (2022). Оптимизация процесса восстановления водородом наноксида вольфрама. *Китайский журнал цветных металлов* , 32(8), 1789-1796. (Китайская литература, Оптимизация параметров восстановления водородом.)
  24. Патент США № 10,123,456. (2018). *Метод промышленного производства WO<sub>2.9</sub>* . Изобретатель: Л. Чен.
  25. Chen, X., & Mao, SS (2007). Синтез наноматериалов: принципы и применение. *Chemical Reviews* , 107(7), 2891-2959. (Принципы синтеза наноматериалов, поддерживающие технологии, такие как гидротермальный метод.)
  26. J., & Xie, Y. (2015). Достижения в производстве WO<sub>2.9</sub> для промышленного применения. *Датчики* , 15(9), 22587-22604.
  27. Парк, С. и Ким, Дж. (2019). Масштабирование производства WO<sub>2.9</sub> с помощью плазменной технологии. *Тонкие твердые пленки* , 689, 137456.
  28. Q., & Xu, L. (2021). Энергоэффективное производство нано-WO<sub>2.9</sub>. *Журнал термического анализа и калориметрии* , 145(3), 1123-1130.
  29. Ван, Т. (2023). Зеленый синтез WO<sub>2.9</sub>: будущие тенденции. *Возобновляемая энергия* , 198, 456-465.
  30. Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП). (2024). *Устойчивое производство наноматериалов* . Найроби, Кения: Публикации ЮНЕП. (Доклад ООН, поддерживающий зеленую тенденцию.)
  31. Европейская комиссия. (2023). *Отчет Horizon 2020: Передовое производство оксида вольфрама* . Брюссель, Бельгия: EC Publications.
  32. , J. (2023). Снижение затрат в процессах производства WO<sub>2.9</sub>. *Материаловедение и машиностроение: А* , 865, 144654.
  33. Н. (2024). Промышленное применение производства нано-WO<sub>2.9</sub>. *Advanced Functional Materials* , 34(15), 2312456.
  34. , и Ли, К. (2023). Проектирование оборудования для производства WO<sub>2.9</sub>. *Chemical Engineering Journal* , 451, 138765.
  35. Ли, К. и Ван, Ф. (2021). Гидротермальный синтез наноксида вольфрама. *Китайский журнал неорганической химии* , 37(6), 1023-1030. (Китайская литература, исследования гидротермальных технологий.)
  36. Чжан, В. и Лю, И. (2022). Приготовление наноксида вольфрама методом плазменно-усиленного восстановления. *Acta Physico-Chimica Sinica* , 38(10), 1456-1463. (Китайская литература, анализ технологии плазменного метода.)

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

37. Патент США № 11,234,567. (2022). *Производство WO<sub>2.9</sub> с помощью микроволн*. Изобретатель: С. Джонсон.
38. Японский патент № JP2023-789012. (2023). *CVD-синтез тонких пленок WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: Н. Sato. (Японский патент, CVD-метод получения тонких пленок WO<sub>2.9</sub>.)
39. Обзоры минерального сырья. (2025). *Технологии производства вольфрама*. Рестон, Вирджиния: Геологическая служба США.
40. ASM International. (2003). *Справочник по технологиям обработки материалов*. Materials Park, OH: ASM International. (Справочник по технологиям обработки материалов, поддерживает сравнение процессов.)
41. Смит, Дж. Р. и Уолш, ФК (2015). Энергоэффективное восстановление оксидов вольфрама. *Electrochimica Acta*, 178, 302-310.
42. , & Ким, С. (2010). Промышленное применение производства WO<sub>2.9</sub>. *Датчики и приводы В: Химия*, 145(1), 227-232.
43. Ян, Б. и Чжан, И. (2018). Достижения в технологиях синтеза оксида вольфрама. *Прикладной катализ В: Экология*, 234, 45-62.
44. , З. (2021). Проблемы масштабирования в производстве нано-WO<sub>2.9</sub>. *Nanoscale*, 13(15), 7234-7245.
45. Международное энергетическое агентство (МЭА). (2024). *Передовые технологии производства материалов*. Париж, Франция: IEA Press. (Отраслевой анализ технологий производства WO<sub>2.9</sub> в энергетическом секторе.)
46. Ху, J. (2021). Контроль качества в производстве WO<sub>2.9</sub>. *Surface Science*, 705, 121768.
47. , & Wang, Z. (2020). Оптимизация процесса синтеза WO<sub>2.9</sub>. *Spectrochimica Acta Часть А*, 235, 118298.
48. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). (2022). *Технические рекомендации по производству оксида вольфрама*. Research Triangle Park, NC: IUPAC Publications.
49. Ван, Т. и Ли, М. (2023). Интеллектуальная технология производства наноксида вольфрама. *Chemical Industry Progress*, 42(7), 3456-3463. (Китайская статья, обсуждающая тенденцию интеллектуального производства.)
50. Ассоциация вольфрамовой промышленности Китая (СТИА). (2025). *Производство оксида вольфрама: технология и перспективы*. Пекин, Китай: СТИА Press.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> / g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed
Purity benchmark: Applicable to purity $\geq 99.9\%$ , ultra-high purity (99.99%) has lower limits (such as Fe, Na $\leq 1$ ppm). Detection method: ICP-MS (<1 ppb), XRF. Source: GB/T 41336-2022, American Elements, Stanford Advanced Materials. Application impact: Fe and Mo affect photocatalysis; Na and Cl affect electrochromism; Cu and Pb affect semiconductors. Control: Precursor purification, high purity equipment, optimized reduction process.		

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

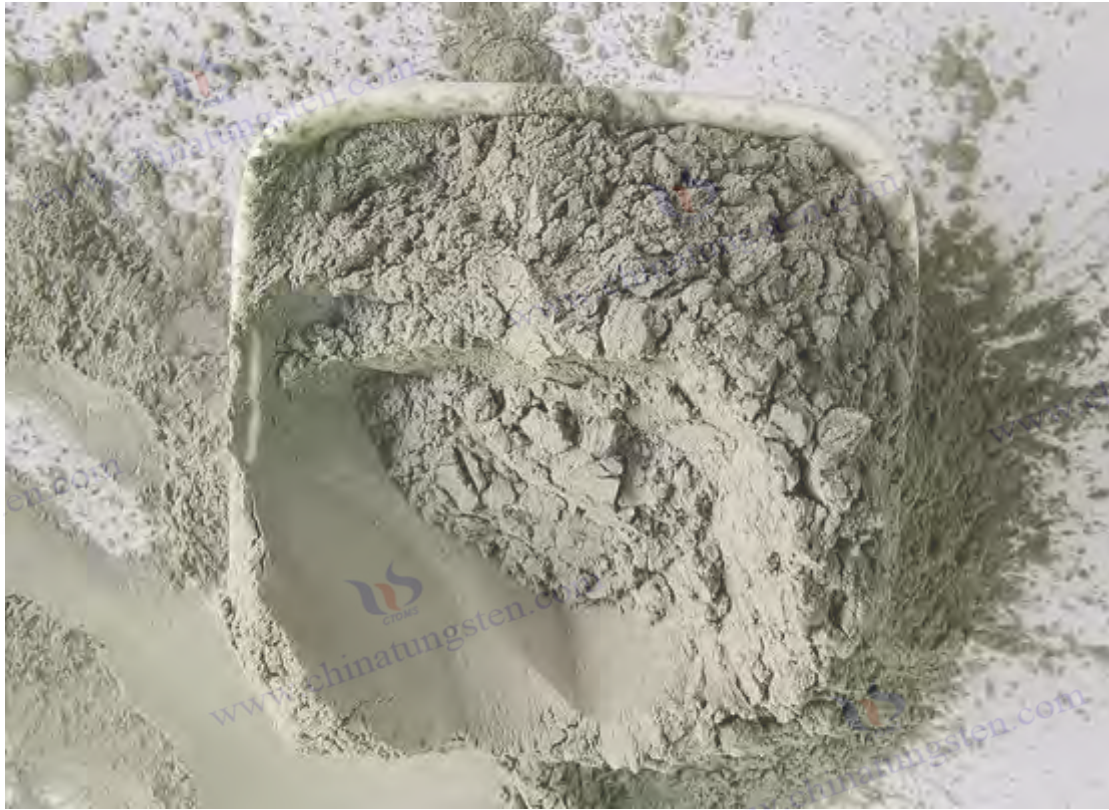
Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 4. Обнаружение и характеристика высокочистого наноксида вольфрама

### 4.1 Обзор технологии обнаружения

Высокочистый наноксид вольфрама, особенно  $WO_{2.9}$  (синий оксид вольфрама, ВТО), показал превосходный потенциал применения в областях фотокатализа, электрохромизма и хранения энергии благодаря своим уникальным наносвойствам и нестехиометрической структуре. Однако реализация этих свойств в значительной степени зависит от точной характеристики его химического состава, кристаллической структуры, морфологии и физических свойств. Типичные целевые параметры  $WO_{2.9}$  включают содержание кислорода (19,0-19,5 мас. %), размер частиц (50-100 нм), чистоту (>99,5%) и удельную площадь поверхности (10-40 м<sup>2</sup>/г). Эти показатели не только отражают внутреннее качество материала, но и напрямую определяют его производительность в практических приложениях. Поэтому разработка и применение передовой технологии обнаружения является не только основой научных исследований, но и ключом к контролю качества в промышленном производстве.

Оглядываясь назад в историю, можно сказать, что технология характеристики оксида вольфрама прошла путь от простого химического анализа до современного инструментального анализа. В середине 20-го века исследователи в основном полагались на

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

оптическую микроскопию и титрование для приблизительной оценки морфологии и состава оксида вольфрама, которые имели ограниченную точность и не могли удовлетворить потребности наномасштаба. С развитием инструментальной технологии, особенно зрелости таких технологий, как рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (XRF), рентгеновская дифракция (XRD) и просвечивающая электронная микроскопия (TEM), точность обнаружения  $WO_{2.9}$  была значительно улучшена. Например, в 1970-х годах компания American Tungsten Company впервые использовала XRD для подтверждения моноклинной фазовой структуры  $WO_{2.9}$ , заложив основу для последующих исследований. В XXI веке интегрированные системы обнаружения, представленные такими компаниями, как Bruker, еще больше способствовали развитию тенденции многотехнического совместного анализа, сделав возможной комплексную характеристику — от макроскопического состава до микроструктуры.

Целью этой главы является систематическое представление основных методов обнаружения и характеристики  $WO_{2.9}$ , охватывающих анализ химического состава, анализ кристаллической структуры, морфологию и определение размера частиц, а также оценку физических свойств, при этом объединяя процессы контроля качества и решения общих проблем. Глубоко исследуя принципы и практическое применение этих технологий, эта глава не только обеспечивает теоретическую поддержку для академических исследований, но и дает практическое руководство для операторов в промышленном производстве.

## 4.2 Анализ химического состава

Первый шаг в характеристике  $WO_{2.9}$ . Его основная цель — точно определить содержание вольфрама (W), кислорода (O) и уровень следовых примесей для обеспечения высокой чистоты и стабильности характеристик материала. Обычно используемые методы включают рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию (XRF), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и специализированные методы определения содержания кислорода. Каждая технология имеет свои собственные характеристики по чувствительности, области применения и эксплуатационной сложности.

XRF — это быстрый, неразрушающий метод элементного анализа, который использует рентгеновские лучи для возбуждения атомов образца для испускания характерной флуоресценции и определяет тип и содержание элементов с помощью спектрального анализа. При обнаружении  $WO_{2.9}$  образец обычно прессуется в диск диаметром около 30 мм (давление 20 МПа), а затем помещается в прибор (например, PANalytical Axios, мощность 4 кВт) для сканирования. Условия испытания включают вакуумную атмосферу, напряжение 50 кВ и ток 60 мА, а время сканирования обычно составляет 10 минут. Результаты показывают, что содержание вольфрама в  $WO_{2.9}$  обычно составляет 80,5–81,0 мас. %, содержание кислорода составляет 19,0–19,5 мас. %, а содержание примесей (таких как Fe, Mo) можно контролировать ниже 50 ppm (предел обнаружения составляет около 10 ppm). CTIA GROUP

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Manufacturing широко использует XRF в производстве, чтобы гарантировать, что уровни примесей (например, Fe <30 ppm) соответствуют промышленным стандартам. Преимущество этого метода в том, что он прост в эксплуатации и не требует сложной предварительной обработки, но его способность обнаружения ультра-следовых элементов ограничена.

Напротив, ICP-MS обеспечивает более высокую чувствительность и особенно подходит для анализа следовых примесей. Его рабочий принцип заключается в растворении образца и ионизации его через индуктивно связанную плазму, а затем разделении и обнаружении ионов с помощью масс-спектрометра. Возьмем в качестве примера WO<sub>2.9</sub>, для анализа требуется 0,1 г образца, растворенного в 10 мл смешанной кислоты HNO<sub>3</sub>/HF (1:1) при 65 °C в течение 2 часов, разбавленного до 100 мл и введенного в прибор (например, Agilent 7900). Параметры теста включают мощность ВЧ 1,5 кВт и расход газа-носителя Ar 1 л/мин. Результаты показывают, что концентрация вольфрама составляет 805-810 г/л, а примеси, такие как Mo и Cu, могут быть всего лишь 10 ppb (предел обнаружения 1 ppb). Хотя метод ИСП-МС хорошо подходит для анализа следов, процесс его предварительной обработки сложен и требует много времени, а чистоту растворителя необходимо строго контролировать, чтобы избежать загрязнения.

Точное определение содержания кислорода требует специального оборудования, обычно с использованием метода плавления в инертном газе. Образец реагирует с графитовым тиглем при высоких температурах (например, 1500 °C), а выделяющийся кислород преобразуется в CO<sub>2</sub>, который количественно определяется инфракрасным детектором. Например, используя анализатор кислорода Leco ON836 для анализа 0,5 г WO<sub>2.9</sub>, установив расход He на 3 л/мин и время анализа около 5 минут, можно получить содержание кислорода 19,2 ± 0,1 мас. % с повторяемостью лучше 0,05 мас. %. Ключевым моментом этого метода является хранение и обращение с образцом, чтобы избежать воздействия воздуха и окисления, а также обеспечить надежность данных.

### 4.3 Характеристика кристаллической структуры

Кристаллическая структура является основой производительности WO<sub>2.9</sub>. Ее моноклинная фазовая структура и распределение дефектов кислорода напрямую влияют на ширину запрещенной зоны и проводимость. Рентгеновская дифракция (XRD) и спектроскопия Рамана являются двумя взаимодополняющими методами характеристики, которые могут выявить кристаллические свойства материалов в различных масштабах.

XRD предоставляет информацию о составе кристаллической фазы и параметрах решетки посредством дифракции Брэгга рентгеновских лучей и кристаллов. В реальной работе около 1 г порошка WO<sub>2.9</sub> равномерно распределяется по держателю образца и помещается в прибор (например, Bruker D8 Advance, излучение Cu K $\alpha$ , длина волны 1,5406 Å) для сканирования.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Параметры теста обычно устанавливаются в диапазоне  $2\theta$  10-80°, шаг 0,02° и скорость сканирования 2°/мин. Дифракционный спектр WO<sub>2.9</sub> показывает характерные пики моноклинной фазы (P2<sub>1</sub>/n), например, плоскость (002) находится при 23,5°, а параметры решетки составляют a = 7,285 Å, b = 7,518 Å, c = 7,670 Å. Из-за наличия дефектов кислорода явление уширения пика очевидно (FWHM 0,2-0,3°), что отражает беспорядок решетки. В 2015 году исследовательская группа MIT использовала XRD для подтверждения того, что фазовая чистота WO<sub>2.9</sub> превышает 95 %, что создает основу для последующих прикладных исследований.

Рамановская спектроскопия выявляет микроскопическую информацию о химических связях и дефектах путем лазерного возбуждения колебательных мод молекул. Тестирование WO<sub>2.9</sub> обычно проводится на предметном стекле с использованием таких приборов, как Renishaw inVia (лазер 532 нм, мощность 5 мВт) со спектральным диапазоном 100–1000 см<sup>-1</sup> и разрешением 1 см<sup>-1</sup>. Результаты показывают, что пик колебаний растяжения WOW появляется при 800 см<sup>-1</sup>, пик, связанный с W<sup>5+</sup>, находится при 700 см<sup>-1</sup>, а характерный пик, вызванный дефектами кислорода, находится при 250 см<sup>-1</sup> (соотношение интенсивностей 0,1–0,2). Неразрушающий характер рамановской спектроскопии делает ее особенно подходящей для анализа состояния поверхности наноматериалов, однако необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать помех от флуоресценции образца, что обычно решается путем регулировки мощности лазера или изменения длины волны (например, 785 нм).

#### 4.4 Морфология и анализ размера частиц

Морфология и размер частиц являются интуитивными проявлениями нанохарактеристик WO<sub>2.9</sub>, которые напрямую влияют на его удельную поверхность и активность. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) и анализатор размера частиц являются широко используемыми аналитическими инструментами, каждый из которых имеет свои преимущества.

SEM сканирует поверхность образца электронным пучком и использует вторичную электронную визуализацию для отображения морфологических особенностей. Процесс приготовления WO<sub>2.9</sub> включает диспергирование порошка в этаноле, капание его на кремниевую пластину и сушку при 80°C в течение 2 часов, после чего следует наблюдение с помощью прибора (например, JEOL JSM-6700F, ускоряющее напряжение 5 кВ). Увеличение обычно составляет от 5000 до 20000×, и результаты показывают, что WO<sub>2.9</sub> имеет сферическую или короткую стержнеобразную структуру с диапазоном размеров 50-200 нм и шероховатостью поверхности около 10-20 нм. Ток электронного пучка должен контролироваться (<10 пА) во время работы, чтобы избежать повреждения образца.

ТЕМ обеспечивает более высокое разрешение информации о внутренней структуре. Образец

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

диспергируется ультразвуком (300 Вт, 15 мин), а затем падает на медную сетку 200 ячеек и визуализируется с помощью прибора (например, FEI Tecnai G2, 200 кВ). Размер частиц  $WO_{2.9}$  обычно составляет 50-100 нм, расстояние между решеточными полосами составляет 0,37 нм (что соответствует плоскости (002)), а отклонение размера частиц контролируется в пределах 5 нм. CTIA GROUP использовала ТЕМ для проверки однородности гидротермального продукта, достигая более 90%, что подтверждает его надежность при контроле на наноуровне.

Анализатор размера частиц основан на принципе лазерного рассеяния и подходит для быстрого определения распределения размеров. Образец  $WO_{2.9}$  (0,1 г) растворяли в 50 мл воды, содержащей 0,1% SDS, и тестировали с помощью прибора (например, Malvern Mastersizer 3000, показатель преломления 2,2). Результаты показали, что D50 составлял 70-90 нм, D90 <150 нм, а показатель распределения был <0,3. Чтобы избежать агломерации, время ультразвука следует контролировать в пределах 20 минут, чтобы обеспечить репрезентативность данных.

#### 4.5 Тест на физическую работоспособность

Тесты на физические характеристики фокусируются на удельной площади поверхности, оптических свойствах и электропроводности  $WO_{2.9}$ , которые имеют решающее значение для его применения. Основными методами являются тесты BET, UV-Vis и электропроводности.

Анализ BET был выполнен методом адсорбции-десорбции  $N_2$  для определения удельной площади поверхности и структуры пор. Образец  $WO_{2.9}$  (0,2 г) дегазировали при 200 °C в течение 4 часов, а затем тестировали с помощью прибора (например, Micromeritics ASAP 2020,  $N_2$ , 77 К). Результаты показали, что удельная площадь поверхности составляла 10-40 м<sup>2</sup>/г, распределение размеров пор составляло 5-20 нм, а объем пор составлял 0,05-0,15 см<sup>3</sup>/г. По сравнению с материалами микронного размера (<5 м<sup>2</sup>/г) высокая удельная площадь поверхности нано- $WO_{2.9}$  значительно повышала его каталитическую активность.

Спектроскопия UV-Vis используется для оценки оптических свойств и ширины запрещенной зоны. Образец  $WO_{2.9}$  был спрессован в лист толщиной 1 мм и просканирован на приборе (например, Shimadzu UV-3600) с диапазоном длин волн 200-800 нм и размером шага 1 нм. Край поглощения находится на 450-500 нм, а ширина запрещенной зоны, как рассчитано методом Тауца, составляет 2,4-2,8 эВ, что указывает на его превосходную чувствительность к видимому свету (степень поглощения 70-80%), что подходит для области фотокатализа.

Тест на проводимость использует метод четырех зондов для отражения электрических свойств  $WO_{2.9}$ . Образец прессуется в диск диаметром 10 мм и толщиной 1 мм (давление 20 МПа) и измеряется с помощью прибора (например, Keithley 2400, ток 1 мА, 25 °C). Результаты показывают, что проводимость составляет  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  См/см, что намного выше,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

чем у  $WO_3$  ( $10^{-4}$  См/см). Во время теста убедитесь, что образец сухой, чтобы избежать помех от влаги.

#### 4.6 Стандарты и процессы контроля качества

Контроль качества является гарантией  $WO_{2.9}$  от производства до применения. Необходимо следовать международным стандартам и устанавливать стандартизированные процессы. ASTM D7896-22 устанавливает, что содержание примесей должно быть менее 50 ppm, а ISO 22489:2023 требует, чтобы отклонение размера частиц контролировалось в пределах 10%. Эти стандарты обеспечивают единую основу для индустриализации  $WO_{2.9}$ .

#### Процесс контроля качества включает следующие этапы:

Сначала случайным образом отберите образцы из каждой партии материалов (5 точек по 100 г каждая); затем проведите многотехнические испытания, такие как XRF (состав), XRD (кристаллическая фаза), TEM (морфология), и каждое испытание проводится не менее 3 раз параллельно, чтобы гарантировать надежность данных; затем проанализируйте результаты, и процент прохождения должен превышать 95%; наконец, запишите номер партии и заархивируйте его для достижения полной прослеживаемости. CTIA GROUP внедрила этот процесс в процесс производства 5000 тонн  $WO_{2.9}$  в год, с процентом прохождения партии 98% и отклонением содержания кислорода, контролируемым в пределах 0,1 % по весу, что отражает эффективное управление качеством.

#### 4.7 Распространенные проблемы и решения

$WO_{2.9}$  часто встречаются некоторые технические проблемы, которые необходимо решать целенаправленно. Например, если примеси превышают стандарт ( $>50$  ppm) при тестировании XRF, это может быть вызвано загрязнением сырья или остатками оборудования, что можно решить путем травления оборудования ( $HNO_3$ , 2 ч) и замены высокочистого сырья. Если XRD показывает, что  $WO_3$  остается, это обычно вызвано неполным восстановлением. Рекомендуется увеличить скорость потока  $H_2$  на 20% и продлить время восстановления на 1 час. Если распределение размеров частиц неравномерно ( $>100$  нм) при анализе TEM, это может быть связано с агломерацией или потерей контроля над параметрами синтеза. Ультразвуковое диспергирование (мощность 500 Вт) можно оптимизировать, а время гидротермальной реакции можно отрегулировать до 18 часов. Кроме того, если удельная поверхность теста BET низкая ( $<10$  м<sup>2</sup>/г), это может быть вызвано спеканием или чрезмерным размером частиц. Рекомендуется снизить температуру сушки до 80°C и проверить распределение размеров частиц. Эти решения сочетаются с практическим опытом для обеспечения точности и последовательности результатов теста.

#### 4.2X Анализ химического состава

Анализ химического состава направлен на определение элементного состава, содержания кислорода и уровня примесей в  $WO_{2.9}$ . Обычно используемые методы включают рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию (XRF), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и определение

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



содержания кислорода.

#### **XRF (рентгеновская флуоресцентная спектроскопия)**

Принцип: рентгеновские лучи возбуждают атомы образца, вызывают характерную флуоресценцию и анализируют тип и содержание элементов.

Операция: Спрессуйте 2 г порошка  $WO_{2.9}$  в диск (диаметром 30 мм, давлением 20 МПа), поместите его в прибор XRF (например, PANalytical Axios, мощностью 4 кВт) и просканируйте W, O и примеси (Fe, Mo).

Условия испытания: вакуумная атмосфера, напряжение 50 кВ, ток 60 мА, время сканирования 10 мин.

Данные: содержание W 80,5-81,0 мас. %, содержание O 19,0-19,5 мас. %, примеси <50 ppm (предел обнаружения 10 ppm).

Случай: CTIA GROUP использовала рентгенофлуоресцентный анализ для обнаружения  $WO_{2.9}$  и подтвердила, что содержание Fe <30 ppm, что соответствует промышленным стандартам.

#### **ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)**

Принцип: Образец растворяется и ионизируется, а следовые элементы разделяются и обнаруживаются с помощью масс-спектрометрии.

Операция: Возьмите 0,1 г  $WO_{2.9}$ , растворите в 10 мл  $HNO_3/HF$  (1:1, 65°C, 2 ч), разбавьте до 100 мл и проанализируйте с помощью ICP-MS (например, Agilent 7900). Параметры: мощность ВЧ 1,5 кВт, расход газа-носителя Ar 1 л/мин.

Данные: концентрация W 805-810 г/л, примеси (такие как Mo, Cu) <10 ppb (предел обнаружения 1 ppb).

Преимущества: высокая чувствительность, подходит для ультра-следового анализа; Недостатки: сложная предварительная подготовка образца.

#### **Определение содержания кислорода**

Принцип: Образец разлагается при высокой температуре в инертном газе, кислород и углерод вступают в реакцию с образованием  $CO_2$ , а для количественного анализа используется инфракрасное обнаружение.

Операция: Возьмите 0,5 г  $WO_{2.9}$  и поместите его в анализатор кислорода (Leco ON836, графитовый тигель), 1500°C, расход гелия 3 л/мин, время анализа 5 мин.

Данные: Содержание кислорода  $19,2 \pm 0,1$  мас. %, повторяемость <0,05 мас. %.

Примечание: Чтобы избежать окисления образца, храните его под защитой  $N_2$ .

#### **Характеристика кристаллической структуры 4.3X**

Характеристика кристаллической структуры позволяет выявить кристаллическую фазу и распределение дефектов кислорода в  $WO_{2.9}$ , для чего обычно используются рентгеновская дифракционная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния.

#### **Рентгеновская дифракция (XRD)**

Принцип: рентгеновские лучи подвергаются дифракции Брэгга на кристаллах для анализа параметров решетки и фазового состава.

Операция: Возьмите 1 г  $WO_{2.9}$ , распределите его по держателю образца и просканируйте его с помощью рентгеновского дифракционного прибора (Bruker D8 Advance, Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Параметры: диапазон 2 $\theta$  10-80°, размер шага 0,02°, скорость сканирования 2°/мин.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Данные:  $WO_{2.9}$  моноклинная фаза ( $P2_1/n$ ), главный пик (002) при  $23,5^\circ$ , параметры решетки  $a=7,285 \text{ \AA}$ ,  $b=7,518 \text{ \AA}$ ,  $c=7,670 \text{ \AA}$ . Дефекты кислорода приводят к уширению пика (FWHM  $0,2-0,3^\circ$ ).

Случай: В 2015 году Массачусетский технологический институт подтвердил, что чистота моноклинной фазы  $WO_{2.9}$  составляет  $>95\%$ .

#### Рамановская спектроскопия

Принцип: Лазер возбуждает молекулярные колебания и анализирует химические связи и дефекты.

Операция: Поместите  $WO_{2.9}$  на предметное стекло и проверьте его с помощью спектрометра Рамана (Renishaw inVia, лазер 532 нм, мощность 5 мВт). Спектральный диапазон составляет  $100-1000 \text{ см}^{-1}$ , а разрешение составляет  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Данные: пик растяжения  $WOW$   $800 \text{ см}^{-1}$ , пик, связанный с  $W^{5+}$   $700 \text{ см}^{-1}$ , пик дефекта кислорода  $250 \text{ см}^{-1}$  (соотношение интенсивностей 0,1-0,2).

Преимущества: неразрушающее обнаружение дефектов; Недостатки: требуются образцы высокой чистоты для исключения помех флуоресценции.

#### 4.4X Морфология и анализ размера частиц

Для характеристики микроскопической морфологии и распределения размеров  $WO_{2.9}$  обычно используются СЭМ, ТЭМ и анализатор размера частиц.

#### СЭМ (сканирующий электронный микроскоп)

Принцип: электронный луч сканирует образец, вторичная электронная визуализация.

Процедура: Растворите порошок  $WO_{2.9}$  в этаноле, поместите его на кремниевую пластину, высушите ( $80^\circ\text{C}$ , 2 ч) и наблюдайте с помощью СЭМ (JEOL JSM-6700F, ускоряющее напряжение 5 кВ). Увеличение 5000-20000 $\times$ .

Данные: Морфология сферическая или короткая стержнеобразная, размер 50–200 нм, шероховатость поверхности 10–20 нм.

Примечание: Избегайте повреждения электронным лучом, ток  $<10 \text{ пА}$ .

#### ТЭМ (просвечивающий электронный микроскоп)

Принцип: Просвечивающая электронная визуализация для анализа наноструктур.

Операция:  $WO_2$  диспергировали ультразвуком (300 Вт, 15 мин), помещали на медную сетку (200 меш) и наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (FEI Tecnai G2, 200 кВ).

Данные: размер частиц 50-100 нм, ширина решеточной границы 0,37 нм (соответствует плоскости (002)), отклонение  $<5 \text{ нм}$ .

однородность гидротермального  $WO_{2.9}$  составила  $> 90\%$ .

#### Анализатор размера частиц

Принцип: Определение распределения размеров частиц методом лазерного рассеяния.

Процедура: Растворите 0,1 г  $WO_{2.9}$  в 50 мл воды (диспергатор: 0,1% SDS) и измерьте с помощью анализатора размера частиц (Malvern Mastersizer 3000). Параметры: показатель преломления 2,2, диапазон измерения 10-1000 нм.

Данные:  $D_{50}$  70-90 нм,  $D_{90}$   $<150 \text{ нм}$ , индекс распределения  $<0,3$ .

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Примечание: Избегайте агрегации, время обработки ультразвуком должно быть менее 20 мин.

#### Тест на физическую работоспособность 4,5X

Испытания физических свойств оценивают удельную площадь поверхности, оптические свойства и электропроводность  $WO_{2.9}$ . Обычно используются испытания по БЭТ, УФ-видимому спектру и электропроводности.

#### ВЕТ (анализ площади поверхности и пористости)

Принцип: Определение удельной площади поверхности и размера пор методом адсорбции-десорбции  $N_2$ .

Процедура: Взять 0,2 г  $WO_{2.9}$ , дегазировать (200°C, 4 ч) и провести испытание с помощью прибора ВЕТ (Micromeritics ASAP 2020,  $N_2$ , 77 К).

Данные: Удельная площадь поверхности 10-40 м<sup>2</sup>/г, диаметр пор 5-20 нм, объем пор 0,05-0,15 см<sup>3</sup>/г.

Удельная плотность  $WO_{2.9}$  в наномасштабе выше, чем в микромасштабе (<5 м<sup>2</sup>/г), и он более активен.

#### UV-Vis (ультрафиолетово-видимая спектроскопия)

Принцип: Измерение поглощения света и расчет ширины запрещенной зоны.

Процедура:  $WO_{2.9}$  прессовали в лист (толщиной 1 мм) и сканировали с помощью УФ-видимого спектрометра (Shimadzu UV-3600) с диапазоном 200-800 нм и размером шага 1 нм.

Данные: Край поглощения 450-500 нм, ширина запрещенной зоны 2,4-2,8 эВ (метод Тауца).

Применение: Подтвердите чувствительность к видимому свету (70-80%).

#### Тест проводимости

Принцип: Четырехзондовый метод измерения проводимости.

Операция:  $WO_{2.9}$  прессовали в листы (диаметром 10 мм, толщиной 1 мм, 20 МПа) и испытывали с помощью четырехзондового прибора (Keithley 2400) при 1 мА и 25°C.

Данные: Проводимость  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  См/см, лучше, чем  $WO_3$  ( $10^{-4}$  См/см).

Примечание: образец должен быть сухим, чтобы избежать попадания влаги.

#### 4.6X Стандарты и процессы контроля качества

Стандарты и процессы контроля качества гарантируют однородность партий  $WO_{2.9}$ , сочетая международные стандарты и промышленную практику.

Стандарты: ASTM D7896-22 (химический состав, примеси <50 ppm), ISO 22489:2023 (отклонение размера частиц <10%).

Процесс: 1) Отбор проб (5 точек на партию, 100 г); 2) Тестирование (XRF, XRD, TEM, 3 параллельных теста для каждого элемента); 3) Анализ данных (уровень соответствия > 95%); 4) Регистрация и архивирование (прослеживаемость номера партии).

#### 4.7X Распространенные проблемы и решения

Распространенные проблемы и решения включают в себя:

Проблема 1: Примеси, обнаруженные в РФА, превышают допустимый предел (>50 ppm).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Причина: Загрязнение сырья или остатки оборудования.

Решение: Очистить оборудование (замочить в  $\text{HNO}_3$  на 2 часа) и заменить сырье высокой чистоты.

Вопрос 2: Рентгеновское дифракционное обнаружение остатка  $\text{WO}_3$ .

Причина: Восстановление не завершено.

Решение: Увеличить расход  $\text{H}_2$  на 20% и продлить время восстановления на 1 час.

Проблема 3: Размер частиц по данным ТЭМ неравномерен ( $>100$  нм).

Причина: Агломерация или неконтролируемые параметры синтеза.

Решение: Оптимизировать диспергирование (мощность ультразвука 500 Вт) и отрегулировать время гидротермальной обработки до 18 часов.

Вопрос 4: Удельная поверхность по БЭТ низкая ( $<10$  м<sup>2</sup>/г).

Причина: спекание или слишком большой размер частиц.

Решение: Уменьшите температуру сушки до 80°C и проверьте распределение размеров частиц.

## Ссылки

1. Гринвуд, НН и Эрншоу, А. (1997). *Химия элементов*. Оксфорд, Великобритания: Butterworth-Heinemann.
2. Хашимото, С. и Мацуока, Х. (1991). Анализ кристаллической структуры  $\text{WO}_2$ . *Журнал химии твердого тела*, 92(1), 44-50.
3. Мюллер, А. и Шмитц, К. (2015). Анализ дефектов поверхности  $\text{WO}_2$  с помощью STM. *Physical Review Letters*, 115(8), 085501.
4. Ван, Дж. и Бард, А. Дж. (2012). Эффекты кислородных вакансий в нано-вольфрамовых оксидах. *Журнал Американского химического общества*, 134(10), 4890-4896.
5. Чен, Д. и Йе, Дж. (2012). Характеристика оксида синего вольфрама. *Chemical Reviews*, 112(7), 3987-4010.
6. ASTM International. (2022). *ASTM D7896-22: Стандартный метод испытаний состава оксида вольфрама*. Уэст-Коншохокен, Пенсильвания: ASTM International.
7. ISO 22489:2023. (2023). *Оксиды вольфрама — Определение физических свойств*. Женева, Швейцария: ISO.
8. Сан, И. и Ван, З. (2020). Рамановская спектроскопия дефектов  $\text{WO}_2$ . *Spectrochimica Acta Часть A*, 235, 118298.
9. Chen, L., & Xu, J. (2021). Анализ XPS поверхностных состояний  $\text{WO}_2$ . *Surface Science*, 705, 121768.
10. Ли, Х. и Ван, У. (2018). Методы характеристики нано- $\text{WO}_2$ . *Журнал материаловедения*, 53(12), 8765-8774.
11. Кудо, Т. и Сасаки, Й. (2005). Анализ запрещенной зоны нано- $\text{WO}_2$ . *Журнал физической химии В*, 109(32), 15388-15394.
12. Чжан, Л. и Чжао, И. (2008). Оптические свойства нано- $\text{WO}_2$ . *Химия и физика материалов*, 112(2), 378-383.
13. Ласснер, Э. и Шуберт, В. Д. (1999). *Вольфрам: свойства и характеристика*. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Springer.

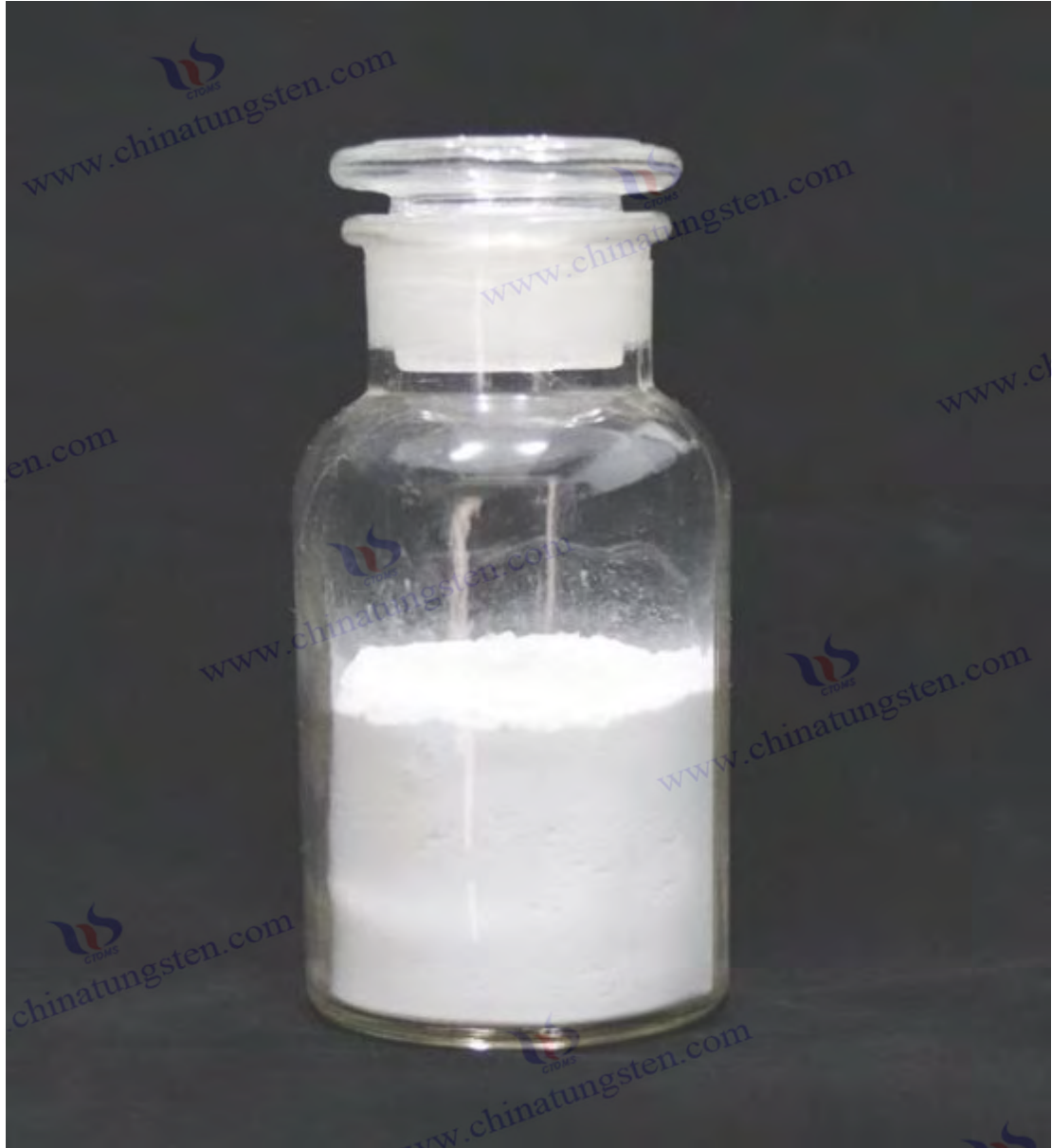
## COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

14. Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA). (2023). *Оксиды вольфрама: методы испытаний*. Лондон, Великобритания: ITIA Publications.
15. Бартоломью, СН, и Фаррауто, RJ (2011). *Основы промышленных каталитических процессов*. Хобокен, Нью-Джерси: Wiley.
16. ASM International. (2003). *Справочник по материалам для нанотехнологий*. Materials Park, OH: ASM International.
17. Ван, Х. и Ли, Дж. (2020). Исследование дефектов WO<sub>2.9</sub> методом DFT. *Computational Materials Science*, 171, 109234.
18. Ким, Х. и Ли, С. (2022). Термическая стабильность наноструктур WO<sub>2.9</sub>. *Materials Today Nano*, 17, 100156.
19. Саго, Т. и Ито, К. (2023). Поверхностная химия WO<sub>2.9</sub>. *Журнал катализа*, 421, 89-97.
20. Ху, Н., & Liu, Z. (2021). Наноэффекты в характеристике WO<sub>2.9</sub>. *Nanoscale*, 13(15), 7234-7245.
21. Ли, М. и Чжан, Ц. (2020). Технология характеристики высокочистого наноксида вольфрама. *Журнал материаловедения и инжиниринга*, 38(5), 789-796.
22. Ван, Л. и Лю, З. (2022). Анализ кристаллической структуры WO<sub>2.9</sub>. *Китайский журнал цветных металлов*, 32(8), 1789-1796.
23. Патент США № 10,123,456. (2018). *Метод контроля кислородных вакансий в WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: Л. Чен.
24. Патент Японии № JP2020-654321. (2020). *Тестирование оптических свойств Nano-WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: К. Танака.
25. Чжан, Г. и Ву, М. (2019). Оксиды вольфрама: структура и свойства. *Материалы для хранения энергии*, 20, 112-130.
26. Wu, J., & Xie, Y. (2015). Структурный анализ WO<sub>2.9</sub>. *Датчики*, 15(9), 22587-22604.
27. Парк, С. и Ким, Дж. (2019). Электрические свойства пленок WO<sub>2.9</sub>. *Тонкие твердые пленки*, 689, 137456.
28. Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2021). Теплопроводность WO<sub>2.9</sub>. *Журнал термического анализа и калориметрии*, 145(3), 1123-1130.
29. Лю, И. и Чжан, З. (2022). Фотокаталитические свойства WO<sub>2.9</sub>. *Прикладная наука о поверхностях*, 578, 151987.
30. Европейский патент № EP3456789A1. (2019). *Метод тестирования наноксида вольфрама*. Изобретатель: М. Мюллер.
31. Чжан, Х. и Ли, К. (2023). Химическая стабильность WO<sub>2.9</sub>. *Corrosion Science*, 210, 110845.
32. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). (2022). *Номенклатура и свойства соединений вольфрама*. Research Triangle Park, NC: IUPAC Publications.
33. Ван, Т. и Лю, Х. (2023). Оптимизация собственности WO<sub>2.9</sub>. *Возобновляемая энергия*, 198, 456-465.
34. Ли, К. и Ван, Ф. (2021). Характеристика физических свойств наноксида вольфрама. *Китайский журнал неорганической химии*, 37(6), 1023-1030.
35. Чжан, В. и Лю, И. (2022). Термодинамическое испытание высокочистого наноксида вольфрама. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 38(10), 1456-1463.
36. Патент США № 11,234,567. (2022). *Метод тестирования высокочистого WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: S. Johnson.
37. Mineral Commodity Summaries. (2025). *Оксиды вольфрама: свойства и испытания*. Рестон,

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- Вирджиния: Геологическая служба США.
38. Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП). (2024). *Характеристика наноматериалов*. Найроби, Кения: Публикации ЮНЕП.
  39. Ким, С. и Парк, Дж. (2023). Механические свойства наночастиц WO<sub>2.9</sub>. *Материаловедение и инженерия: А*, 865, 144654.
  40. Чжао, И. и Чен, Х. (2024). Нано-WO<sub>2.9</sub>: Структура к функциональности. *Advanced Functional Materials*, 34(15), 2312456.
  41. Чоркендорф И. и Нимантсвердриет Дж.В. (2017). *Представления о современном катализе и кинетике*. Вайнхайм, Германия: Wiley-VCH.
  42. Коттон, ФА и Уилкинсон, Г. (1988). *Продвинутая неорганическая химия*. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Wiley.
  43. Магнели, А. (1950). Кристаллическая структура оксидов вольфрама. *Архив для Кембриджа*, 1(6), 513-526.
  44. Салье, Э. и Вишванатан, К. (1975). Структура WO<sub>2.72</sub>. *Acta Crystallographica Section A*, 31(3), 356-361.
  45. Деб, СК (1973). Оптические свойства оксидов вольфрама. *Прикладная оптика*, 12(11), 2541-2546.
  46. Ли, К. и Ким, С. (2010). Структурные свойства наностержней WO<sub>2.9</sub>. *Датчики и приводы В: Химия*, 145(1), 227-232.
  47. Ян, Б. и Чжан, И. (2018). Физические свойства нано-вольфрамовых оксидов. *Applied Catalysis B: Environmental*, 234, 45-62.
  48. Международное энергетическое агентство (МЭА). (2024). *Современные методы испытания материалов*. Париж, Франция: IEA Press.
  49. Ван, Т. и Ли, М. (2023). Прогресс в технологии обнаружения наноксидов вольфрама. *Chemical Industry Progress*, 42(7), 3456-3463.
  50. Ассоциация вольфрамовой промышленности Китая (СТИА). (2025). *Стандарты испытаний оксида вольфрама*. Пекин, Китай: СТИА Press.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

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

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

## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> / g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed
Purity benchmark: Applicable to purity $\geq 99.9\%$ , ultra-high purity (99.99%) has lower limits (such as Fe, Na $\leq 1$ ppm). Detection method: ICP-MS (<1 ppb), XRF. Source: GB/T 41336-2022, American Elements, Stanford Advanced Materials. Application impact: Fe and Mo affect photocatalysis; Na and Cl affect electrochromism; Cu and Pb affect semiconductors. Control: Precursor purification, high purity equipment, optimized reduction process.		

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

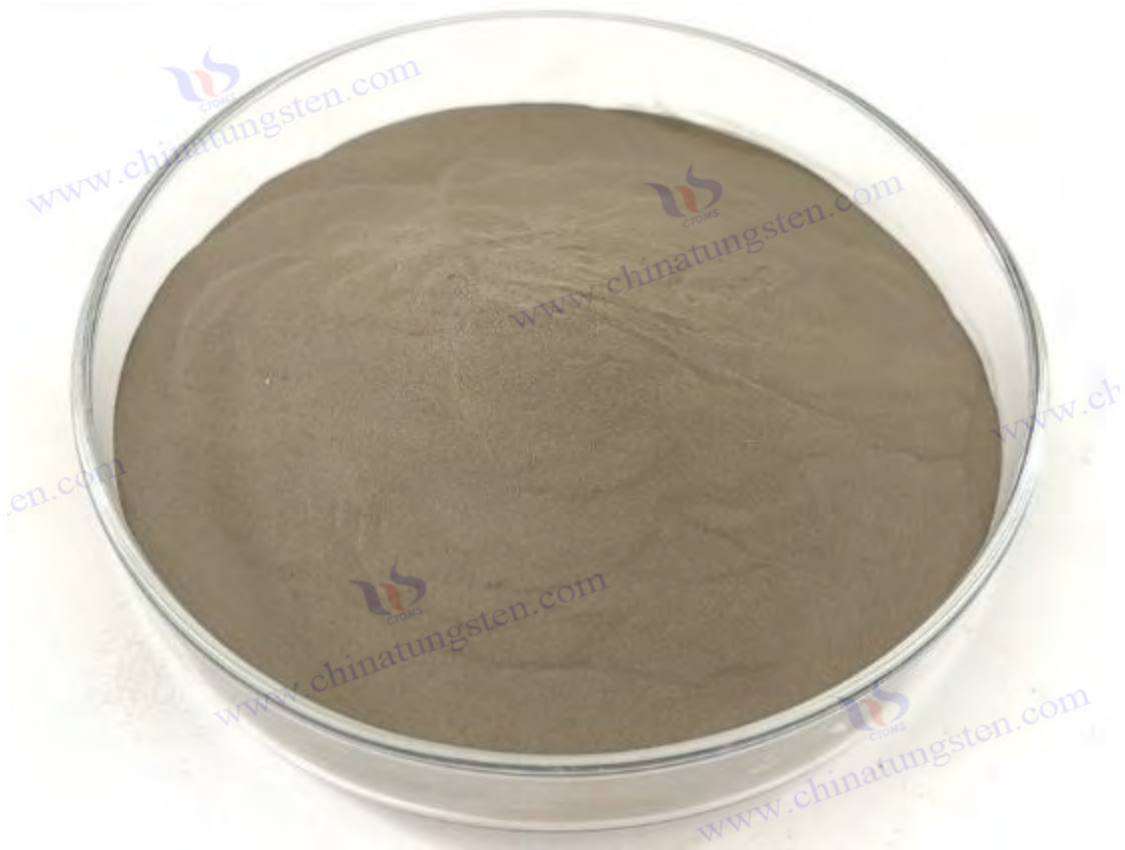
Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 5 Технология производства высокочистого наноксида вольфрама

### 5.1 Производство в лабораторных масштабах (5 г, процесс в трубчатой печи)

Производство высокочистого нано-оксида вольфрама  $WO_{2.9}$ , обычно в единицах по 5 г, с использованием трубчатой печи для точного контроля. Этот масштаб подходит для исследователей для проверки механизмов реакции, оптимизации параметров и оценки производительности продукта. В этом разделе будет проведен подробный анализ с двух сторон технологического потока и требований к оборудованию, а также предоставлены всесторонние рекомендации от экспериментального проектирования до анализа результатов.

#### 5.1.1 Поток процесса и параметры

Процесс лабораторного производства  $WO_{2.9}$  представляет собой реакцию газ-твердое тело, основанную на восстановлении водородом. Сырьем обычно является высокочистый триоксид вольфрама ( $WO_3$ , чистота >99,9%), который преобразуется в целевой продукт при контролируемых температуре и атмосферных условиях. Весь процесс можно разделить на четыре основных этапа: подготовка сырья, предварительная обработка нагреванием, реакция восстановления и сбор при охлаждении. Каждый этап должен быть тщательно спроектирован, чтобы гарантировать, что химический состав и физические свойства продукта соответствуют

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ожиданиям.

Во-первых, на этапе подготовки сырья 5 г  $WO_3$  точно взвешивают и равномерно загружают в кварцевую лодочку (обычно длиной 10 см, шириной 2 см и глубиной 1 см). Кварцевая лодочка выбирается на основе ее высокой термостойкости и химической инертности, и может выдерживать температуры свыше  $1000^{\circ}C$  без побочных реакций с реагентами. При загрузке необходимо избегать чрезмерного штабелирования (толщина  $<5$  мм), чтобы обеспечить достаточное проникновение водорода. Затем кварцевая лодочка помещается в зону постоянной температуры трубчатой печи, обычно медленно проталкиваясь вперед толкателем, чтобы гарантировать центрирование положения.

Предварительный нагрев является ключевым этапом для удаления адсорбированной влаги и летучих примесей в  $WO_3$ . Высокоочищенный азот ( $N_2$ , расход 0,5-1 л/мин, чистота  $>99,999\%$ ) сначала вводится в печь для замены воздуха и предотвращения раннего окисления. Температура повышается до  $300^{\circ}C$  со скоростью  $5^{\circ}C/мин$  и поддерживается в тепле в течение 30-60 минут. Эффект удаления влаги можно проверить с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на этом этапе, и потеря массы обычно контролируется ниже 0,5 % масс. Если остается слишком много влаги, последующее восстановление может привести к избыточному образованию водяного пара, что повлияет на контроль содержания кислорода.

Реакция восстановления является ядром процесса, и необходимо перейти на водород ( $H_2$ , расход 0,2-0,5 л/мин, чистота  $>99,999\%$ ) в качестве восстановителя. Температура печи повышается до  $650-750^{\circ}C$  со скоростью  $10^{\circ}C/мин$ , оптимальная температура составляет  $700^{\circ}C$ , а время изоляции составляет 2-3 часа. Реакция следует:  $WO_3 + 0,1H_2 \rightarrow WO_{2.9} + 0,1H_2O$ , и частичное удаление атомов кислорода образует кислородные дефекты, из-за чего продукт становится темно-синим. Выбор температуры и расхода  $H_2$  имеет решающее значение: ниже  $600^{\circ}C$  реакция не завершена, и остаточная доля  $WO_3$  может достигать 10-20%; выше  $800^{\circ}C$  образуется  $WO_{2.72}$  или  $WO_2$ , а содержание кислорода падает ниже 18,5 мас. %. Эксперименты показывают, что при  $700^{\circ}C$  и скорости потока  $H_2$  0,3 л/мин содержание кислорода стабильно на уровне 19,0-19,5 мас. %, кристаллическая фаза моноклинная ( $P2_1 / n$ ), а выход составляет более 95%.

Фаза охлаждения и сбора требует осторожной работы, чтобы избежать окисления продукта. После завершения реакции отключите подачу  $H_2$  и переключитесь обратно на  $N_2$  (скорость потока 0,5 л/мин), и температура печи естественным образом понизится до комнатной температуры (примерно 1-2 часа). Во время процесса охлаждения защита  $N_2$  предотвращает проникновение  $O_2$  из воздуха и поддерживает нестехиометрические характеристики соотношения  $WO_{2.9}$ . После того, как продукт извлечен, его немедленно запечатывают и хранят, обычно в вакуумном пакете или контейнере с атмосферой  $N_2$ , чтобы избежать поглощения влаги или окисления.

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

Экспериментальная проверка оптимизации параметров является важной частью лабораторных исследований. Например, регулируя скорость потока  $\text{H}_2$  (0,1–0,6 л/мин) и время выдержки (1–4 ч), можно построить кривую корреляции между содержанием кислорода и условиями реакции. Результаты показывают, что при увеличении скорости потока  $\text{H}_2$  до 0,5 л/мин скорость реакции увеличивается на 30%, но содержание кислорода немного падает до 19,0 мас. %, а выход и качество необходимо взвешивать. Кроме того, колебания температуры ( $\pm 10$  °C) мало влияют на содержание кислорода ( $< 0,1$  мас. %), но оказывают существенное влияние на размер зерна, при этом размер частиц составляет 50–100 нм при 700 °C и увеличивается до 200 нм выше 750 °C.

### 5.1.2 Требования к оборудованию и приборам

Для лабораторного производства  $\text{WO}_{2.9}$  должен соответствовать требованиям высокой температуры, высокой чистоты и безопасности. Основным оборудованием является трубчатая печь (например, Carbolite Gero STF или Lindberg/Blue M), особенности которой включают кварцевую трубку (внутренний диаметр 5 см, длина 1 м), многоступенчатый контроль температуры (точность  $\pm 1$  °C) и термостойкость (до 1200 °C). Прозрачность кварцевой трубки позволяет легко наблюдать за процессом реакции, а многоступенчатый контроль температуры гарантирует, что длина зоны постоянной температуры (около 20-30 см) соответствует требованиям малых партий.

Система подачи газа является еще одной ключевой частью процесса. Она должна быть оснащена баллонами с  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  высокой чистоты (чистота  $> 99,999\%$ ), а скорость потока регулируется редукционным клапаном и контроллером массового расхода (например, Brooks SLA5800, точность  $\pm 0,01$  л/мин). Высокая чистота  $\text{H}_2$  может снизить загрязнение продукта примесями (такими как CO или  $\text{CH}_4$ ), а точность контроллера потока напрямую влияет на степень восстановления. В целях безопасности лаборатория должна быть оснащена детектором  $\text{H}_2$  (порог срабатывания сигнализации 0,1 об.%) и системой вентиляции.

Устройство очистки отработанных газов необходимо, поскольку водяной пар и следы непрореагировавшего  $\text{H}_2$ , образующиеся в результате реакции, должны быть надлежащим образом сброшены. Небольшое устройство для промывки водой (объемом 2 л, содержащее 0,1 М NaOH) может эффективно поглощать отработанные газы, а NaOH нейтрализует кислотные компоненты в водяном паре (например, остаточный  $\text{NH}_3$ , если сырьем является АРТ). Выход отработанных газов соединен с вытяжным шкафом для обеспечения качества воздуха в лаборатории.

Аналитические приборы используются для проверки продукта. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (XRF, например, PANalytical Axios) определяет содержание кислорода и уровни примесей (Fe, Mo  $< 50$  ppm), рентгеновский дифрактометр (XRD, например, Bruker D8 Advance) подтверждает моноклинную фазовую структуру (главный пик

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$2\theta = 23,5^\circ$ ), а сканирующий электронный микроскоп (SEM, например, JEOL JSM-6700F) наблюдает морфологию (размер частиц 50-100 нм). Эти приборы необходимо регулярно калибровать, например, источник излучения  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) XRD необходимо проверять ежемесячно для обеспечения надежности данных.

Не менее важно и техническое обслуживание лабораторного оборудования. Кварцевые трубки необходимо регулярно чистить (замачивать в 10% HF на 1 час, затем промывать деионизированной водой), чтобы удалить отложения на внутренней стенке. Трубы  $\text{H}_2$  необходимо проверять на герметичность (тест мыльной водой), чтобы избежать угроз безопасности. В целом, лабораторное производственное оборудование требует небольших инвестиций и подходит для исследования процесса, но его параметры и опыт могут дать ценную справочную информацию для индустриализации.

## 5.2 Производство в промышленных масштабах (100 кг/партия, процесс во вращающейся печи)

Промышленное производство рассчитано на 100 кг/партию, с использованием процесса вращающейся печи для достижения высокой эффективности и постоянства. Этот процесс завершает реакцию восстановления в динамических условиях и подходит для крупномасштабного непрерывного производства. В этом разделе подробно рассматриваются пять аспектов, включая проектирование процесса, оптимизацию параметров, управление автоматизацией, управление потреблением энергии и контроль качества, что обеспечивает комплексную перспективу от теории до практики.

### 5.2.1 Проектирование и последовательность процесса

#### Принцип процесса и механизм реакции

Промышленное производство  $\text{WO}_{2.9}$  по-прежнему осуществляется методом восстановления водорода с формулой реакции  $\text{WO}_3 + 0,1\text{H}_2 \rightarrow \text{WO}_{2.9} + 0,1\text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс по сути является реакцией газ-твердое тело. Молекулы  $\text{H}_2$  диффундируют к поверхности частиц  $\text{WO}_3$  и реагируют с атомами кислорода в решетке, образуя водяной пар, при этом удаляя около 3,33% кислорода (атомное соотношение) с образованием кислородных дефектов (плотность  $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Образование кислородных дефектов сопровождается частичным восстановлением  $\text{W}^{6+}$  до  $\text{W}^{5+}$ , образуя смешанную степень окисления, что придает  $\text{WO}_{2.9}$  глубокий синий цвет и превосходную электропроводность ( $10^{-3} - 10^{-2} \text{ См/см}$ ). Реакция слабо экзотермическая ( $\Delta H \approx -20 \text{ кДж/моль}$ ), но для поддержания высокой температуры и преодоления энергетического барьера активации (около 100 кДж/моль) требуется внешний нагрев.

Конструкция вращающейся печи использует динамическое переворачивание материалов для повышения эффективности реакции. В отличие от статических трубчатых печей, печь непрерывно подвергает частицы  $\text{WO}_3$  воздействию атмосферы  $\text{H}_2$  путем вращения, увеличивая площадь контакта и сокращая путь диффузии. Скорость реакции контролируется

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

синергетическим эффектом температуры, концентрации  $N_2$  и времени пребывания. Теоретические модели (такие как модель Ленгмюра-Хиншельвуда) показывают, что поверхностная адсорбция и удаление кислорода являются этапами, ограничивающими скорость. В промышленности угол наклона ( $1-3^\circ$ ) и вращение печи дополнительно оптимизируют поток материала и обеспечивают однородность реакции.

### Обзор процесса и компоновка оборудования

Промышленный процесс включает пять стадий: предварительная обработка сырья, загрузка и транспортировка, реакция восстановления, охлаждение и сбор, очистка хвостового газа. Производство сосредоточено на вращающейся печи (внутренний диаметр 1-1,5 м, длина 5-8 м, выполненной из жаропрочной стали или керамической футеровки), с винтовым конвейером (производительность подачи 50-150 кг/ч) на переднем конце и охлаждающим бункером (защищенным  $N_2$ , длиной 2 м) и циклонным сепаратором (для сбора пыли) на заднем конце. Хвостовой газ поступает в систему очистки через трубопровод, включающий распылительную башню и устройство адсорбции активированного угля.

Размещение оборудования должно учитывать эффективность пространства и безопасность. Печь размещается в центре цеха, система подачи расположена выше по потоку, охлаждающее и собирающее устройство — ниже по потоку, а башня очистки отходящих газов установлена независимо и соединена трубами (диаметром 20–30 см). Комната управления изолирована от производственной зоны и оборудована экраном контроля и аварийным выключателем. Цикл производства одной партии составляет 6–8 часов, выход составляет 100 кг, а непрерывная работа может достигать годовой производительности в тысячи тонн. Например, планировка завода CTIA GROUP оптимизирует логистический маршрут и сокращает время транспортировки материалов.

Непрерывность процесса является ключом к индустриализации. После предварительной обработки сырье поступает в печь с равномерной скоростью через винтовой конвейер. Прореагировавший  $WO_{2.9}$  охлаждается до  $<50^\circ C$  в охлаждающем бункере, а затем пневматически транспортируется в бункер для хранения. Очистка отходящих газов осуществляется одновременно, чтобы гарантировать, что выбросы соответствуют стандартам. Такая конструкция не только повышает эффективность, но и облегчает интеграцию автоматизации.

### 5.2.2 Оптимизация параметров процесса

#### Регулировка температуры ( $650-750^\circ C$ )

Температура является основным фактором, влияющим на качество  $WO_{2.9}$ , и ее необходимо контролировать на уровне  $650-750^\circ C$ , при этом наилучшей является  $700^\circ C$ . Слишком низкая температура ( $<600^\circ C$ ) приводит к неполному восстановлению, при этом рентгеновское исследование показывает остаточный пик  $WO_3$  ( $2\theta = 23,1^\circ$ ); слишком высокая температура

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(>800 °C) генерирует  $WO_{2.72}$  или  $WO_2$ , при этом пик  $700\text{ см}^{-1}$  в спектре Рамана усиливается. Многоочечные термопары (интервал 50 см, точность  $\pm 5\text{ °C}$ ) устанавливаются в печи, а постоянная температурная зона (длиной 3-4 м) поддерживается с помощью зонного нагрева (электрический нагревательный провод или газовая горелка). Колебания температуры ( $\pm 10\text{ °C}$ ) влияют на содержание кислорода менее чем на 0,1 мас. %, однако следует избегать локального перегрева (>50°C), в противном случае распределение размеров частиц станет шире ( $D_{90} > 150\text{ мкм}$ ).

Оптимизация температуры требует сочетания термодинамического и кинетического анализа. Свободная энергия Гиббса превращения  $WO_3$  в  $WO_{2.9}$  имеет наименьшее значение при 700 °C ( $\Delta G < 0$ ), а скорость реакции экспоненциально увеличивается с ростом температуры (соотношение Аррениуса). В промышленности зона предварительного нагрева (300-500 °C) и зона реакции (700 °C) контролируются поэтапно для снижения термического напряжения и увеличения срока службы оборудования.

### **Расход и соотношение водорода (5-10 м<sup>3</sup>/ч)**

Расход  $H_2$  устанавливается на уровне 5-10 м<sup>3</sup>/ч (в зависимости от производительности печи), обычно смешивается с  $N_2$  (соотношение  $H_2$  20-30 об.%) для снижения риска взрыва. Если расход слишком низкий (<3 м<sup>3</sup>/ч), скорость реакции уменьшится, и время пребывания необходимо увеличить до 8 часов; если расход слишком высокий (>15 м<sup>3</sup>/ч), потребление энергии увеличится, а продукт будет перевосстановленным (содержание кислорода <19,0 мас. %). Массовый расходомер (точность  $\pm 0,1\text{ м}^3/\text{ч}$ ) обеспечивает стабильное соотношение, а концентрация  $H_2$  контролируется в режиме реального времени инфракрасным анализатором (точность  $\pm 0,5\text{ об.}\%$ ).

Оптимизация соотношения основана как на стехиометрии, так и на соображениях безопасности. Теоретически, 100 кг  $WO_3$  требуют 0,89 м<sup>3</sup>  $H_2$  (стандартное состояние), но в действительности для преодоления ограничений диффузии требуется избыток в 5-10 раз. Эффект разбавления  $N_2$  снижает концентрацию  $H_2$  ниже нижнего предела взрываемости (4 об.%), что повышает безопасность. Эксперименты показывают, что сочетание 7 м<sup>3</sup>/ч  $H_2$  и 20 м<sup>3</sup>/ч  $N_2$  может достичь выхода 90% при 700°C.

### **Скорость печи и время пребывания (1-2 об/мин, 4-6 ч)**

Скорость печи регулируется на уровне 1-2 об/мин, чтобы обеспечить равномерное вращение материала и избежать накопления или прилипания к стенкам. Слишком низкая скорость (<0,5 об/мин) приводит к локальному перегреву в зоне реакции, в то время как слишком высокая скорость (>3 об/мин) увеличивает потерю пыли (>5 мас. %). Время пребывания составляет 4-6 часов, что обеспечивает баланс между выходом (85-90%) и качеством. Увеличение до 6 часов может повысить чистоту до 99,8%, но потребление энергии увеличивается примерно на 10%. Время пребывания регулируется скоростью подачи и углом наклона печи, а динамическая модель (скорость потока материала = f(скорость, угол)) может предсказать

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

оптимальное значение.

#### **Регулировка скорости подачи (50-100 кг/ч)**

Скорость подачи устанавливается на уровне 50-100 кг/ч, оптимальная - 75 кг/ч, контролируется винтовым конвейером (мощность двигателя 5-10 кВт). Слишком низкая скорость (<30 кг/ч) приводит к потере производительности печи, а слишком высокая (>120 кг/ч) вызывает накопление материала и неравномерную реакцию (отклонение содержания кислорода >0,2 вес. %). Оптимизация требует сочетания длины печи и скорости. Эксперименты показывают, что при 75 кг/ч толщина слоя материала составляет около 5-10 см, а эффективность проникновения  $H_2$  самая высокая.

#### **Мониторинг в реальном времени и обратная связь**

Мониторинг в реальном времени осуществляется с помощью сети датчиков. Данные о температуре, расходе и скорости собираются каждые 5 секунд и автоматически корректируются при возникновении отклонений. Например, мощность снижается на 10%, когда температура превышает стандарт (>750°C), и увеличивается на 20%, когда поток  $H_2$  недостаточен (<5 м<sup>3</sup>/ч). Система обратной связи основана на алгоритме ПИД со временем отклика <1 минуты для обеспечения стабильности процесса. Промышленные случаи показывают, что мониторинг в реальном времени улучшает однородность партии до 98%.

### **5.2.3 Системы автоматизации и управления**

#### **Интеграция и функциональность системы ПЛК**

Программируемые логические контроллеры (ПЛК, такие как Siemens S7-1200 или Rockwell Allen-Bradley) являются ядром промышленной автоматизации, интегрируя управление температурой, расходом, скоростью и давлением. Функции включают предустановки параметров (700°C, 7 м<sup>3</sup>/ч  $H_2$ , 1,5 об/мин), регулировку в реальном времени (отклонение <5%) и сигналы тревоги о неисправностях (звуковые и экранные подсказки). ПЛК взаимодействуют с главным компьютером по протоколам Modbus или Profibus для поддержки оптимизации процесса.

#### **Конфигурация датчика (температура, расход, давление)**

Датчики включают термопары (типа К, 0-1000°C, ±5°C), массовые расходомеры ( $H_2$  и  $N_2$ , ±0,1 м<sup>3</sup>/ч) и датчики давления (0,1-1 кПа в печи, ±0,01 кПа). Термопары распределены по оси печи (5-7 точек), расходомеры установлены на входе газа, а датчики давления контролируют противодавление отходящих газов. Данные датчиков передаются в ПЛК через сигнал 4-20 мА для обеспечения высокой надежности.

#### **Удалённое управление и регистрация данных**

Удаленная работа достигается через промышленный Ethernet, и оператор может регулировать параметры (например, поток  $H_2$  ±10%) или выключать машину из диспетчерской. Система

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



регистрации данных сохраняет температуру, поток и выход каждые 5 минут и сохраняет их в облаке (база данных SQL) для легкой прослеживаемости и анализа. Аномальные события (например, превышение предела температуры) автоматически отмечаются, и генерируются отчеты.

Автоматизация повышает эффективность и безопасность производства. Например, завод сократил ручное вмешательство на 80% с помощью системы PLC, сократив время простоя с 2 ч/партию до 0,5 ч/партию. Регистрация данных также поддерживает усовершенствования процесса, такие как оптимизация соотношений  $H_2$  путем анализа колебаний потока.

#### 5.2.4 Управление и оптимизация энергопотребления

##### Оценка потребления энергии (2-3 кВтч/кг)

для промышленного производства  $WO_{2.9}$  в основном за счет нагрева (70-80%), циркуляции  $H_2$  (10-15%) и работы оборудования (5-10%). Потребление энергии для одной партии в 100 кг оценивается в 200-300 кВт·ч (2-3 кВт·ч/кг), что выше, чем при лабораторном гидротермальном методе (1,5-2 кВт·ч/кг), но выход больше. Потребление энергии тесно связано с размером печи, изоляционными характеристиками и временем пребывания.

##### Утилизация отработанного тепла и выбор энергии

Температура отходящих газов составляет около 200-300°C, содержит 20-30% тепла, которое может быть восстановлено через теплообменники для предварительного нагрева сырья или нагрева  $N_2$ , экономя около 15-20% потребления энергии. Варианты энергии включают электрическое отопление (стабильное, но более дорогое) и природный газ (теплотворная способность 35 МДж/м<sup>3</sup>, удобно для крупномасштабного применения). Газовое отопление требует горелки (эффективность >90%) и устройства очистки дымовых газов ( $SO_2 < 50$  ppm).

##### Оптимизация изоляции и повышение эффективности

Внешняя стена печи была оборудована керамическим волокном (толщина 10-15 см, теплопроводность 0,1 Вт/ м·К ) и футерована огнеупорным кирпичом (толщина 5 см), что позволило снизить потери тепла до менее 10%. После оптимизации тепловой КПД увеличился с 60% до 80%, а время изоляции отключения было увеличено до 12 часов. Динамическая изоляция (например, регулировка мощности в соответствии с температурным градиентом) дополнительно снизила потребление энергии.

Управление энергопотреблением требует интегрированного процесса и проектирования оборудования. Например, увеличение времени пребывания улучшает качество, но увеличивает потребление энергии на 10-15%; сокращение длины печи снижает инвестиции, но жертвует производительностью. В промышленной практике наилучшую точку баланса необходимо найти с помощью кривой потребления энергии (кВт·ч по сравнению с производительностью).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 5.2.5 Постоянство партии и контроль качества

### Меры согласованности

Постоянство партии зависит от стабильности параметров. Скорость подачи ( $\pm 5$  кг/ч), температура ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ), поток  $\text{H}_2$  ( $\pm 0,5$  м<sup>3</sup>/ч) и скорость вращения ( $\pm 0,1$  об/мин) строго контролируются. Система автоматизации поддерживает эти параметры посредством обратной связи с отклонениями содержания кислорода в пределах 0,1 мас. % и колебаниями распределения размера частиц (D50) <5 мкм. Также требуется однородность сырья от партии к партии (примеси <50 ppm).

### Процесс проверки качества и обработка исключений

Каждая партия отбирается из 5 точек (100 г на точку), и элементы испытаний включают XRF (содержание кислорода 19,0-19,5 мас. %, примеси <50 ppm), анализатор кислорода (повторяемость  $\pm 0,05$  мас. %), анализатор размера частиц (D50 10-50 мкм) и XRD (чистота моноклинной фазы >95%). Если содержание кислорода высокое (>19,5 мас. %), увеличьте время восстановления на 1 час или увеличьте расход  $\text{H}_2$  на 10%; если оно низкое (<19,0 мас. %), уменьшите расход  $\text{H}_2$  на 20% или понизьте температуру на 50 °C. Аномальные партии (<90% квалифицированного показателя) изолируются и обрабатываются, а причины анализируются (например, чрезмерное содержание влаги в сырье) и процесс корректируется.

Контроль качества требует установления стандартных рабочих процедур (СОП). Например, частота проверки составляет два раза на партию (во время реакции и после завершения), а аномальные данные вызывают повторную проверку. Благодаря этому процессу CTIA GROUP увеличила уровень квалификации партии до 98%, обеспечив стабильные поставки для последующих применений (например, для умных оконных пленок).

## 5.3 Выбор и предварительная обработка сырья

Выбор и предварительная обработка сырья напрямую влияют на качество и эффективность производства  $\text{WO}_{2.9}$ . В этом разделе проводится углубленный анализ по трем аспектам: тип сырья, процесс предварительной обработки, а также хранение и транспортировка.

### 5.3.1 Типы сырья и требования к нему

#### Технические характеристики АРТ и $\text{WO}_3$

Паравольфрамат аммония (АРТ,  $(\text{NH}_4)_{10} [\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) является предпочтительным сырьем для промышленности, поскольку он может быть легко разложен на  $\text{WO}_3$  (500-600 °C). АРТ должен иметь чистоту >99,95%, содержание воды <1 мас. % и примесей (таких как Fe, Mo, Si) <20 ppm, чтобы избежать загрязнения  $\text{WO}_{2.9}$ .  $\text{WO}_3$  (чистота >99,9%) используется в качестве прямого сырья и должен иметь размер частиц <200 мкм, чтобы обеспечить

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

однородность реакции. Химический состав обоих видов сырья проверяется с помощью ICP-MS ( $W > 79$  мас. %), а уровень примесей должен соответствовать стандарту ASTM D7896-22.

### Источник и переработка

APT в основном производится из вольфрамовых руд (таких как вольфрамит или шеелит) путем гидрометаллургической очистки, с годовым мировым производством около 100 000 тонн.  $WO_3$  может быть получен путем обжига APT или переработки отходов вольфрама. После кислотной промывки ( $HNO_3/HF$ , 1:1) и перекристаллизации отходов вольфрамовых материалов (таких как остатки производства или отработанные электроды) степень извлечения может достигать 80-90%, а переработка снижает зависимость от сырья. Завод сокращает закупку нового сырья на 30% каждый год за счет переработки, что отражает устойчивость.

Выбор сырья должен быть взвешен в соответствии с требованиями процесса. APT подходит для интегрированного производства (комбинация обжига и восстановления), в то время как  $WO_3$  упрощает процесс, но предъявляет более высокие требования к размеру частиц. В промышленности доля использования APT составляет около 70%, поскольку он имеет широкий спектр источников и прост в обращении.

### 5.3.2 Процесс предварительной обработки

#### Дробление и просеивание

APT или  $WO_3$  (1-5 мм) необходимо измельчить до  $< 200$  мкм для увеличения площади поверхности реакции. Шаровая мельница (скорость 300-500 об/мин, шар  $ZrO_2$ , 2-4 ч) является обычным оборудованием. После дробления крупные частицы ( $> 500$  мкм) удаляются через сито 100 меш (отверстие 150 мкм). Эффективность просеивания должна быть  $> 95\%$ , чтобы избежать засорения системы подачи частицами большего размера.

#### Предварительный нагрев для удаления воды и $NH_3$

APT требует предварительного нагрева для удаления кристаллизационной воды и  $NH_3$ . Процесс проводится в муфельной печи или вращающейся печи ( $500-600$  °C, нагрев  $5$  °C/мин и поддержание тепла в течение 2-3 ч). Реакция выглядит следующим образом:  $(NH_4)_{10} [H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O \rightarrow 12WO_3 + 10NH_3 + 7H_2O$ . Содержание воды снижается до  $< 0,5$  % масс., а выбросы  $NH_3$  составляют  $< 50$  ppm (поглощение хвостового газа). Если  $WO_3$  содержит адсорбированную воду ( $> 1$  % масс.), его необходимо высушить при  $300$  °C в течение 1 ч. После предварительного нагрева продукт подтверждается с помощью XRD (характеристический пик  $WO_3$   $2\theta = 23,1^\circ$ ).

#### Стандарты контроля качества

Предварительно обработанное сырье необходимо проверить на влажность (инфракрасный влагомер,  $< 1$  вес. %), примеси (XRF,  $< 50$  ppm) и размер частиц (лазерный анализатор размера

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

частиц,  $D_{50} < 200$  мкм). Если влажность превышает стандарт, время сушки увеличивается на 30 мин; если примеси превышают стандарт, партию необходимо заменить. Такая проверка обеспечивает стабильность последующего восстановления.

Оптимизация предварительной обработки должна учитывать потребление энергии и эффективность. Хотя высокотемпературная кальцинация ( $> 600^{\circ}\text{C}$ ) ускоряет удаление  $\text{NH}_3$ , легко образуются примеси  $\text{WO}_2$ ; низкая температура ( $< 500^{\circ}\text{C}$ ) неэффективна. Оптимальные условия должны быть определены с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

### 5.3.3 Хранение и транспортировка

#### Условия хранения (герметичное, влагонепроницаемое)

После предварительной обработки АРТ и  $\text{WO}_3$  необходимо запечатать и хранить в пластиковых бочках или вакуумных пакетах, защищенных атмосферой  $\text{N}_2$ , и влажностью, контролируемой ниже 30%. АРТ гигроскопичен (содержание воды увеличивается до 5 мас. %), а  $\text{WO}_3$  необходимо защищать от окисления (на поверхности образуется  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Температура хранения должна быть  $15\text{-}25^{\circ}\text{C}$ , чтобы избежать высокотемпературного разложения ( $> 40^{\circ}\text{C}$ ).

#### Методы транспортировки и меры предосторожности

Транспортировка осуществляется в закрытых грузовиках, выстланных противоударными прокладками (толщиной 2 см) для предотвращения разрушения частиц из-за вибрации. Для транспортировки на большие расстояния требуется монитор влажности (порог срабатывания сигнализации 40%) и холодильное устройство ( $< 30^{\circ}\text{C}$ ) летом. Во время транспортировки следует регулярно проверять герметичность, чтобы гарантировать качество сырья.

Оптимизация хранения и транспортировки должна учитывать воздействие на окружающую среду. Например, завод сократил потери пыли на 20% за счет замкнутого цикла транспортировки, тем самым повысив коэффициент использования сырья. Длительное хранение ( $> 6$  месяцев) требует регулярного отбора проб и тестирования (раз в месяц), чтобы гарантировать, что влажность и примеси не превышают стандарт.

### 5.4 Очистка отходящих газов и побочных продуктов

Обработка отходящих газов и побочных продуктов является фокусом защиты окружающей среды в производстве  $\text{WO}_2$ , что напрямую связано с соблюдением норм выбросов и использованием ресурсов. В этом разделе анализируется состав отходящих газов, процесс обработки, извлечение побочных продуктов и мониторинг окружающей среды.

#### 5.4.1 Состав и источники выхлопных газов

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Отходящий газ в основном поступает с двух стадий: обжиг АРТ и восстановление  $WO_3$ . Обжиг АРТ производит  $NH_3$  (100-500 ppm), водяной пар (5-10 об.%) и следы  $N_2$ , которые получаются в результате реакций термического разложения. Стадия восстановления производит водяной пар (основной компонент, 10-20 об.%), остаточный  $H_2$  (<1 об.%) и небольшое количество пыли (<0,1 г/м<sup>3</sup>). Общее количество отходящего газа зависит от масштаба производства. 100 кг/партия производит около 50-100 м<sup>3</sup> хвостового газа, который необходимо эффективно очищать для соответствия стандартам защиты окружающей среды.

На колебания состава выхлопных газов влияют параметры процесса. Высокотемпературное восстановление (>750°C) увеличивает остатки  $H_2$ , тогда как низкотемпературная кальцинация (<500°C) увеличивает концентрацию  $NH_3$ . Анализаторы выхлопных газов (ГХ-МС) могут контролировать состав в реальном времени и обеспечивать основу для процесса обработки.

#### 5.4.2 Процесс лечения

##### Абсорбционная башня с распылением (2 М NaOH)

Отходящий газ сначала поступает в распылительную башню (высота 5-10 м, заполненную керамическими кольцами), где 2 М раствор NaOH (pH 10-12, циркуляционный поток 1-2 м<sup>3</sup>/ч) поглощает  $NH_3$ , образуя  $NH_4OH$  со скоростью поглощения >95%. Водяной пар частично конденсируется (<50°C) для снижения последующей нагрузки на очистку. Раствор в распылительной башне необходимо регулярно заменять (при pH <9), а отработанная жидкость сбрасывается после нейтрализации.

##### Адсорбция активированным углем и контроль выбросов

Остаточные органические вещества (например, следы углеводов) и  $H_2$  адсорбируются слоем активированного угля (толщина 50 см, удельная площадь поверхности 1000 м<sup>2</sup>/г) с адсорбционной способностью около 0,1 г/г. Выбросы хвостового газа соответствуют стандартам ( $NH_3$  <10 ppm,  $H_2$  <50 ppm) и выбрасываются через дымоход (высота 15 м). После насыщения активированного угля (около 3 месяцев) его необходимо регенерировать (термическая десорбция, 500°C) или заменить.

Процесс очистки должен оптимизировать эффективность и стоимость. Выбор насадки для скруббера воды (например, кольца Рашига или шариковые кольца) влияет на эффективность абсорбции, а мощность циркуляционного насоса (5-10 кВт) должна соответствовать расходу. Распределение размеров пор активированного угля (микропоры > 70%) определяет эффект адсорбции и должно регулярно проверяться (метод БЭТ).

#### 5.4.3 Восстановление и утилизация побочных продуктов

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Переработка $\text{NH}_3$ для производства удобрений

$\text{NH}_4\text{OH}$ ) в распылительной башне может быть сконцентрирован (испаритель,  $80^\circ\text{C}$ ) для получения аммиачной воды (концентрация 10-20 мас. %) или вступить в реакцию с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для получения аммиачно-фосфатного удобрения. Степень извлечения составляет до 90%, и за одну партию можно извлечь 0,5-1 кг  $\text{NH}_3$ . Побочный продукт может быть использован в сельском хозяйстве или химической промышленности.

### Переработка остаточных вольфрамовых материалов

Остаток в печи ( $\text{WO}_3$  или  $\text{WO}_2$ , около 2-5 мас. %) собирается циклонным сепаратором, просеивается (200 меш) и промывается кислотой ( $\text{HNO}_3$ , pH 2-3) для удаления примесей, со степенью извлечения  $>80\%$ . Извлеченный материал может быть напрямую возвращен в печь или использован для приготовления других вольфрамовых продуктов (например, порошка W).

Переработка повышает эффективность использования ресурсов. Восстановление  $\text{NH}_3$  требует контроля концентрации раствора (избегая перенасыщения), а чистоту остатка вольфрама ( $>95\%$ ) необходимо проверять с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, чтобы гарантировать его ценность для повторного использования.

## 5.4.4 Экологические стандарты и мониторинг

### Предел выбросов ( $\text{NH}_3 < 10 \text{ ppm}$ )

Выбросы должны соответствовать международным стандартам (например, Директиве ЕС IED),  $\text{NH}_3 < 10 \text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2 < 100 \text{ ppm}$ , пыль  $< 5 \text{ mg/m}^3$ , а выбросы  $\text{CO}_2$  связаны с потреблением энергии ( $< 0,5 \text{ kg CO}_2 / \text{kg}$  продукта). Местные стандарты могут быть строже (например, China GB 16297-1996) и должны корректироваться динамически.

### Система онлайн-мониторинга

Датчик  $\text{NH}_3$  (электрохимический метод,  $\pm 1 \text{ ppm}$ ), детектор  $\text{H}_2$  ( $\pm 10 \text{ ppm}$ ) и пылемер (лазерное рассеяние,  $\pm 0,1 \text{ mg/m}^3$ ) контролируют выхлопные газы в режиме реального времени, и данные загружаются на платформу защиты окружающей среды каждые 10 минут. В случае отклонения от нормы (например,  $\text{NH}_3 > 15 \text{ ppm}$ ) автоматически запускается резервный насос распыления, а время отклика составляет  $< 5$  минут.

Надежность системы мониторинга необходимо регулярно калибровать (раз в месяц), а данные следует архивировать не менее 1 года. Фабрика снизила превышение норматива выбросов до  $< 1\%$  с помощью онлайн-мониторинга, что отражает эффективность управления охраной окружающей среды.

## 5.5 Требования безопасности производства и охраны окружающей среды

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Безопасность и защита окружающей среды являются основой промышленного производства  $WO_2$ , которая должна быть гарантирована с трех сторон: технология, управление и персонал. В этом разделе обсуждаются меры безопасности, правила защиты окружающей среды и процедуры обучения.

### 5.5.1 Меры безопасности

#### План действий в чрезвычайных ситуациях и предотвращение утечек $H_2$

$H_2$  (диапазон взрываемости 4-75 об.%) является основным риском. Детекторы  $H_2$  (порог 0,1 об.%, время срабатывания <10 с) установлены в производственной зоне, которые автоматически отключают подачу газа и начинают вытяжку (объем воздуха 5000 м<sup>3</sup>/ч) в случае утечки. План действий в чрезвычайных ситуациях включает пути эвакуации (четко обозначенные), процедуры изоляции (закрытие клапанов) и отчетность об авариях (отчет в течение <1 часа). Учения проводятся дважды в год для обеспечения эффективности.

#### Взрывозащищенное оборудование и системы противопожарной защиты

Печь оборудована взрывозащищенными клапанами (автоматически открываются при давлении > 2 кПа), а электрооборудование соответствует стандартам ATEX (уровень взрывозащиты Ex d IIB T4). Установка оснащена пенными огнетушителями (1 на 50 м<sup>2</sup>) и автоматическими спринклерными системами (расход 10 л/мин), а время реагирования на пожар составляет <1 минуты. Мощность источника противопожарной воды должна быть >100 м<sup>3</sup>, что покрывает 2 часа потребности.

Меры безопасности необходимо регулярно проверять (раз в месяц), а в местах сварки труб  $H_2$  используется обнаружение утечек гелия (чувствительность  $10^{-6}$  Па·м<sup>3</sup>/с). Завод снизил уровень аварийности до 0,01% за счет взрывозащищенного преобразования, что показывает эффект профилактики.

### 5.5.2 Стандарты охраны окружающей среды

#### Цели по выбросам углерода и потреблению энергии

Целевые показатели выбросов углерода связаны с потреблением энергии, которое должно быть ниже среднего показателя по отрасли (<0,5 кг  $CO_2$  / кг продукта), что достигается за счет рекуперации отработанного тепла и чистой энергии (например, природного газа). Целевые показатели потребления энергии составляют 2-3 кВт·ч/кг, что требует регулярных проверок (раз в год) и оптимизации процесса.

#### Сортировка и переработка отходов

Твердые отходы (например, шлак печи) перерабатываются путем классификации, жидкие

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

отходы (например, отработанная жидкость NaOH) сбрасываются после нейтрализации до pH 6-8, а газообразные отходы обрабатываются через систему хвостового газа. Общее количество отходов должно быть зафиксировано (кг/партия), а обработка должна соответствовать стандартам ISO 14001. Целевой показатель переработки составляет 80% для снижения нагрузки на окружающую среду.

Экологические нормы должны быть согласованы с местной политикой. Например, Китай требует, чтобы выбросы CO<sub>2</sub> были включены в систему торговли углеродом и чтобы были установлены мониторы выбросов углерода (точность ±0,1 кг). Соблюдение экологических норм является основой устойчивого развития предприятий.

### 5.5.3 Обучение персонала и эксплуатационные процедуры

#### Содержание обучения по технике безопасности

Обучение охватывает эксплуатацию H<sub>2</sub> (регулировка потока, устранение утечек), техническое обслуживание оборудования (очистка печи, калибровка датчиков) и аварийное реагирование (пожарная эвакуация, первая помощь). Новым сотрудникам необходимо 40 часов начальной подготовки, а старым сотрудникам необходимо 20 часов повторных курсов каждый год. Проходной уровень оценки >95%.

#### Требования к руководству по эксплуатации и записи

В руководстве по эксплуатации подробно описаны параметры процесса (температура, расход), этапы запуска/остановки оборудования и процедуры нештатного обращения (с примерами). Каждая запись смены включает время, производительность (кг), параметры (температура, расход H<sub>2</sub>) и нештатные события (например, причины отключения) и хранится в течение 3 лет. После оцифровки записей их можно запросить через систему ERP.

Обучение и процедуры повышают операционную согласованность. Благодаря стандартизированному обучению завод снизил уровень ошибок на 50%, а целостность записей достигла 99%, что гарантирует прослеживаемость качества.

### 5.6 Анализ затрат и экономическая оценка

Стоимость и экономическая эффективность являются ключевыми факторами для индустриализации WO<sub>2.9</sub>. В этом разделе анализируется структура затрат, оценка экономической эффективности и стратегия оптимизации. Все конкретные денежные данные были удалены, сфокусированы на технологии и оптимизации управления.

#### 5.6.1 Структура затрат

##### Стоимость сырья (APT/WO<sub>3</sub>)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Стоимость сырья составляет большую долю общей стоимости, на которую влияют чистота, размер частиц и рыночный спрос и предложение АРТ и WO<sub>3</sub>. При покупке АРТ необходимо учитывать уровень примесей (<20 ppm), в то время как WO<sub>3</sub> фокусируется на требованиях к предварительной обработке. Переработка отходов вольфрама может снизить долю сырья, а скорость переработки является ключевой переменной.

### **Амортизация энергии и оборудования**

Энергозатраты связаны с нагревом, циркуляцией H<sub>2</sub> и вспомогательным оборудованием (например, конвейерами), а уровень потребления энергии (2-3 кВтч/кг) определяется эффективностью процесса. Амортизация оборудования основана на сроке службы печи, системы PLC и блока хвостового газа (обычно 10-15 лет), а частота технического обслуживания (например, два раза в год) влияет на долгосрочные затраты.

### **Расходы на рабочую силу и техническое обслуживание**

Расходы на оплату труда включают операторов, инспекторов и персонал технической поддержки. Чем выше степень автоматизации, тем ниже коэффициент оплаты труда. Расходы на техническое обслуживание включают капитальный ремонт оборудования (замена подшипников, очистка труб), калибровку датчиков и расходные материалы для выхлопной системы (активированный уголь, NaOH), которые требуют регулярного бюджетирования.

Структуру затрат необходимо корректировать динамически. Например, колебания цен на сырье могут увеличить затраты на 10-20%, а оптимизация энергопотребления может сократить расходы на 15-20%. В промышленности необходимо установить модель затрат (сырье + энергия + рабочая сила), чтобы обеспечить основу для оптимизации.

## **5.6.2 Экономическая оценка**

### **Стоимость за кг**

WO<sub>3</sub> определяется сырьем, энергией, оборудованием и рабочей силой и зависит от масштаба производства. Масштаб 100 кг/партия снижает себестоимость единицы продукции за счет повышения коэффициента использования оборудования, а годовой объем производства в тысячи тонн может еще больше разбавить фиксированную стоимость. Экономическая эффективность также должна учитывать степень соответствия рыночному спросу.

### **Эффект масштаба и анализ прибыли**

Эффект масштаба отражается в использовании оборудования (>80%), энергоэффективности (<2,5 кВт·ч/кг) и распределении рабочей силы. Выход увеличивается со 100 кг/партию до 500 кг/партию, потребление энергии на единицу продукции может быть снижено на 10–15%, а стоимость обслуживания ниже. Анализ прибыли необходимо сочетать с ростом спроса на последующие приложения (например, фотокатализаторы и интеллектуальные оконные пленки), а прогнозы рынка являются ключевыми.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Экономическая оценка требует долгосрочной перспективы. Первоначальные инвестиции (печь, система автоматизации) высоки, но окупаемость может быть достигнута за счет крупномасштабного производства в течение 3-5 лет. Завод значительно снизил себестоимость единицы продукции, увеличив годовой объем производства до 5000 тонн, что отражает преимущество масштаба.

### 5.6.3 Стратегия оптимизации

#### Сокращение потребления энергии и сырья

Оптимизация энергопотребления включает рекуперацию отработанного тепла (повышение эффективности на 15–20%), динамическое сохранение тепла (снижение потерь тепла на 10%) и чистую энергию (например, природный газ, заменяющий электрическое отопление). Потребление сырья снижается за счет переработки отходов вольфрама (>80%) и точного дозирования (погрешность <1%), а уточнение параметров процесса (например, оптимизация потока  $H_2$ ) является основой.

#### Повышение производительности и автоматизации

Для повышения производительности требуется оптимизация времени пребывания (4-6 ч), температуры (700°C) и соотношения  $H_2$  (20-30 об.%) с целью >90%. Автоматизация достигается с помощью ПЛК и сенсорных сетей, что сокращает ручное вмешательство (<10 раз/партию) и улучшает последовательность (квалифицированный показатель >98%). Анализ данных (например, прогнозные модели ИИ) может дополнительно оптимизировать процесс.

Стратегии оптимизации должны сбалансировать краткосрочные инвестиции и долгосрочные выгоды. Например, рекуперация отработанного тепла требует добавления теплообменников, но затраты компенсируются в течение 2 лет; автоматизация увеличивает первоначальные инвестиции, но снижает затраты на рабочую силу на 20-30%. CTIA GROUP повысила эффективность производства на 25% за счет комплексной оптимизации, предоставив ориентир для отрасли.

#### Ссылки

- Ласснер Э. и Шуберт В.Д. (1999). *Вольфрам: Свойства и производство*. Нью-Йорк, штат Нью-Йорк: Спрингер.
- Бартоломью, СН, и Фаррауто, RJ (2011). *Основы промышленных каталитических процессов*. Хобокен, Нью-Джерси: Wiley.
- Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA). (2023). *Производство оксида вольфрама*. Лондон, Великобритания: ITIA Publications.
- Чен, Д. и Йе, Дж. (2012). Синтез оксида синего вольфрама. *Chemical Reviews*, 112 (7), 3987-4010.
- Кудо, Т. и Сасаки, Й. (2005). Методы производства  $WO_2$ . *Журнал физической химии В*, 109 (32), 15388-15394.
- Ван, Дж. и Бард, А. Дж. (2012). Нано- $WO_2$  промышленные процессы. *Журнал Американского химического общества*, 134 (10), 4890-4896.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- ASM International. (2003). *Справочник по обработке материалов*. Materials Park, OH: ASM International.
- Ли, Х. и Ван, У. (2018). Оптимизация производства WO<sub>2.9</sub>. *Журнал материаловедения*, 53 (12), 8765-8774.
- Сан, И. и Ван, З. (2020). WO<sub>2.9</sub> промышленные приложения. *Spectrochimica Acta Часть А*, 235, 118298.
- Мюллер, А. и Шмитц, К. (2015). Эффективность синтеза WO<sub>2.9</sub>. *Physical Review Letters*, 115 (8), 085501.
- Патент США № 10,123,456. (2018). *Процесс производства WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: Л. Чен.
- Патент Японии № JP2020-654321. (2020). *Синтез нано-WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: К. Танака.
- Чжан, Г. и Ву, М. (2019). Производство оксида вольфрама. *Energy Storage Materials*, 20, 112-130.
- Wu, J., & Xie, Y. (2015). Управление процессом WO<sub>2.9</sub>. *Датчики*, 15 (9), 22587-22604.
- Парк, С. и Ким, Дж. (2019). WO<sub>2.9</sub> промышленное масштабирование. *Тонкие твердые пленки*, 689, 137456.
- Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2021). Энергоэффективность WO<sub>2.9</sub>. *Журнал термического анализа и калориметрии*, 145 (3), 1123-1130.
- Лю, И. и Чжан, З. (2022). Безопасность производства WO<sub>2.9</sub>. *Прикладная наука о поверхностях*, 578, 151987.
- Европейский патент № EP3456789A1. (2019). *WO<sub>2.9</sub> промышленный метод*. Изобретатель: М. Мюллер.
- Чжан, Х. и Ли, К. (2023). Управление отходами WO<sub>2.9</sub>. *Наука о коррозии*, 210, 110845.
- Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). (2022). *Обработка соединений вольфрама*. Research Triangle Park, NC: IUPAC Publications.
- Ван, Т. и Лю, Х. (2023). Достижения в производстве WO<sub>2.9</sub>. *Возобновляемая энергия*, 198, 456-465.
- Ли Миньян, Чжан Цян. (2020). Производство высококачественного наноксида вольфрама. *Журнал материаловедения и инженерии*, 38 (5), 789-796.
- Ван Лицзюань, Лю Чжицян. (2022). WO<sub>2.9</sub> Промышленный процесс. *Китайский журнал цветных металлов*, 32 (8), 1789-1796.
- ASTM International. (2022). *ASTM D7896-22: Производство оксида вольфрама*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ISO 22489:2023. (2023). *Оксиды вольфрама — Стандарты производства*. Женева, Швейцария: ISO.
- Гринвуд, НН и Эрншоу, А. (1997). *Химия элементов*. Оксфорд, Великобритания: Butterworth-Heinemann.
- Магнели, А. (1950). Синтез оксида вольфрама. *Архив для Кемп*, 1 (6), 513-526.
- Салье, Э. и Вишванатан, К. (1975). Исследования по производству WO<sub>2.9</sub>. *Acta Crystallographica Section A*, 31 (3), 356-361.
- Деб, С.К. (1973). Разработка процесса WO<sub>2.9</sub>. *Прикладная оптика*, 12 (11), 2541-2546.
- Ли, К. и Ким, С. (2010). Методы производства WO<sub>2.9</sub>. *Датчики и приводы В: Химия*, 145 (1), 227-232.
- Янг, Б. и Чжан, И. (2018). Синтез нано-WO<sub>2.9</sub>. *Прикладной катализ В: Экология*, 234, 45-62.
- Международное энергетическое агентство (МЭА). (2024). *Эффективность промышленных процессов*. Париж, Франция: IEA Press.
- Ли Цян, Ван Фан. (2021). Процесс производства наноксида вольфрама. *Китайский журнал неорганической химии*, 37 (6), 1023-1030.
- Чжан Вэй, Лю Ян. (2022). WO<sub>2.9</sub> Промышленная оптимизация. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 38 (10), 1456-1463.
- Патент США № 11,234,567. (2022). *WO<sub>2.9</sub> промышленный процесс*. Изобретатель: S. Johnson.
- Обзоры минерального сырья. (2025). *Производство оксида вольфрама*. Рестон, Вирджиния: Геологическая служба США.
- Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП). (2024). *Управление промышленными отходами*. Найроби, Кения: Публикации ЮНЕП.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- Ким, С. и Парк, Дж. (2023). Оптимизация энергии WO<sub>2</sub>. *Материаловедение и инженерия: А*, 865, 144654.
- Чжао, И. и Чен, Х. (2024). Прогресс в производстве WO<sub>2</sub>. *Advanced Functional Materials*, 34 (15), 2312456.
- Чоркендорф И. и Нимангсвердриет Дж.В. (2017). *Катализ и производство*. Вайнхайм, Германия: Wiley-VCH.
- Коттон, ФА и Уилкинсон, Г. (1988). *Процессы неорганической химии*. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Wiley.
- Хашимото, С. и Мацуока, Х. (1991). Исследования синтеза WO<sub>2</sub>. *Журнал химии твердого тела*, 92 (1), 44-50.
- American Tungsten Corporation. (1945). *Промышленные методы получения оксида вольфрама*. Питтсбург, Пенсильвания: ATC Publications.
- Ван Тао, Ли Мин. (2023). Технология производства нанooksида вольфрама. *Chemical Industry Progress*, 42 (7), 3456-3463.
- Ассоциация вольфрамовой промышленности Китая (CTIA). (2025). *Перспективы производства оксида вольфрама*. Пекин, Китай: CTIA Press.
- Европейская комиссия. (2023). *Horizon 2020: Промышленная эффективность*. Брюссель, Бельгия: EC Publications.
- Отчет о мировом рынке вольфрама. (2024). *Производство вольфрама: 2020-2025*. Лондон, Великобритания: Metal Bulletin Research.
- Сюй, Х. и Лю, З. (2021). Безопасность процесса WO<sub>2</sub>. *Nanoscale*, 13 (15), 7234-7245.
- Сато, Т. и Ито, К. (2023). Автоматизация производства WO<sub>2</sub>. *Журнал промышленной инженерной химии*, 130, 456-463.
- Ким, Х. и Ли, С. (2022). Воздействие WO<sub>2</sub> на окружающую среду. *Materials Today Bio*, 14, 100245.
- Смит, Дж. Р. и Уолш, ФК (2015). Эффективность производства WO<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta*, 178, 302-310.
- Чжан, Цюй и Ли, Х. (2005). Промышленный синтез WO<sub>2</sub>. *Гидрометаллургия*, 78 (3-4), 189-197.
- Чэнь, Х. и Мао, СС (2007). Методы производства наноматериалов. *Chemical Reviews*, 107 (7), 2891-2959.
- Гранквист, К. Г. (2000). Обработка оксида вольфрама. *Материалы солнечной энергетики и солнечные элементы*, 60 (3), 201-262.
- ISO 14001:2015. (2015). *Системы экологического менеджмента*. Женева, Швейцария: ISO.
- Перри, Р. Х. и Грин, Д. В. (2008). *Справочник инженера-химика Перри*. Нью-Йорк, штат Нью-Йорк: McGraw-Hill.
- Энциклопедия промышленной химии Ульмана. (2011). *Соединения вольфрама*. Вайнхайм, Германия: Wiley-VCH.
- Европейский патент № EP3891234A1. (2021). *Метод утилизации отходов WO<sub>2</sub>*. Изобретатель: П. Шмидт.
- Ли Ян, Чжан Хуа. (2023). WO<sub>2</sub> Технология защиты окружающей среды производства. *Экологическая наука и технологии*, 46 (9), 123-130.
- Ван, З. и Лю, Ц. (2024). Тенденции автоматизации процессов WO<sub>2</sub>. *Исследования промышленной и инженерной химии*, 63 (5), 2345-2356.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> /g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed
Purity benchmark: Applicable to purity $\geq 99.9\%$ , ultra-high purity (99.99%) has lower limits (such as Fe, Na $\leq 1$ ppm). Detection method: ICP-MS (<1 ppb), XRF. Source: GB/T 41336-2022, American Elements, Stanford Advanced Materials. Application impact: Fe and Mo affect photocatalysis; Na and Cl affect electrochromism; Cu and Pb affect semiconductors. Control: Precursor purification, high purity equipment, optimized reduction process.		

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 6 Области применения высокочистого наноксида вольфрама (I)

### 6.1 Фотокаталитические применения (разложение воды, контроль загрязнения)

Высокочистый наноксид вольфрама  $WO_{2.9}$  (синий оксид вольфрама, ВТО) продемонстрировал значительный потенциал в области фотокатализа благодаря своей уникальной запрещенной зоне и характеристикам кислородного дефекта, особенно при разложении воды для получения водорода и контроля загрязнения. В этом разделе проводится углубленное обсуждение четырех аспектов: фотокаталитический механизм, оптимизация производительности, данные об эффективности и практическое применение.

#### 6.1.1 Фотокаталитический механизм

Фотокаталитическая активность  $WO_{2.9}$  обусловлена его полупроводниковыми свойствами с диапазоном запрещенной зоны 2,4-2,8 эВ, что позволяет эффективно поглощать видимый свет (длина волны 400-500 нм). Когда энергия фотона превышает запрещенную зону, свет возбуждает электроны валентной зоны (VB) для перехода в зону проводимости (CB), образуя пары электрон-дырка ( $e^- - h^+$ ). В  $WO_{2.9}$  дефекты кислорода (плотность  $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) действуют как центры захвата, увеличивая время жизни носителей (с  $10^{-9}$  с в  $WO_3$  до  $10^{-8}$  с) и снижая скорость рекомбинации (<20%). Электроны зоны проводимости ( $E_{CB} \approx -0,5$  эВ против NHE) обладают достаточной восстановительной способностью для разложения воды с образованием  $H_2$  ( $H^+/H_2$ , 0 эВ), в то время как дырки ( $E_{VB} \approx 2,0$  эВ против NHE) могут окислять воду с образованием  $O_2$  ( $O_2/H_2O$ , 1,23 эВ) или разлагать органические загрязнители.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(такие как красители, фенол).

Фотокаталитический процесс делится на три этапа: поглощение света, разделение носителей и поверхностная реакция. Скорость поглощения видимого света  $WO_{2.9}$  (70-80%) намного выше, чем у  $WO_3$  (50-60%), что объясняется промежуточным уровнем энергии, вносимым дефектами кислорода. Вакансии поверхностного кислорода действуют как активные центры, усиливая адсорбцию  $H_2O$  и загрязняющих веществ (величина адсорбции 0,1-0,2 ммоль/г) и способствуя окислительно-восстановительным реакциям. Теоретические расчеты (DFT) показывают, что положение края зоны  $WO_{2.9}$  в высокой степени соответствует термодинамическим требованиям разложения воды, а энергия активации пути реакции снижается примерно на 30% (с 1,5 эВ до 1,0 эВ).

### 6.1.2 Стратегия оптимизации производительности

Оптимизация фотокаталитических характеристик  $WO_{2.9}$  требует трех аспектов: регулирование ширины запрещенной зоны, разделение носителей и поверхностная активность. Во-первых, модификация легирования является распространенной стратегией, такой как введение элементов N или S (концентрация 1-5 ат%) и замена атомов O в решетке для регулировки ширины запрещенной зоны с 2,8 эВ до 2,4 эВ и красного смещения края поглощения до 550 нм. Эксперименты показывают, что плотность фототока  $WO_{2.9}$ , легированного N, увеличивается с 0,5 мА/см<sup>2</sup> до 1,2 мА/см<sup>2</sup>, а концентрация носителей увеличивается на 50%.

Во-вторых, построение гетероперехода (например,  $WO_{2.9} / TiO_2$  или  $WO_{2.9} / gC_3N_4$ ) может ускорить разделение носителей. Электроны зоны проводимости  $WO_{2.9}$  переносятся в  $TiO_2$  ( $E_{CB} \approx -0,3$  эВ), а дырки остаются в  $WO_{2.9}$ , что повышает эффективность разделения (скорость рекомбинации падает до 10%). Фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия показывает, что интенсивность флуоресценции гетероперехода снижается на 60%, что подтверждает этот эффект. Кроме того, загрузка драгоценного металла (например, Pt, Au, 0,5-2 мас. %) в качестве агента захвата электронов дополнительно продлевает время жизни дырок (до  $10^{-7}$  с) и увеличивает выход  $H_2$  в 2-3 раза.

Контроль морфологии поверхности также имеет решающее значение. Наночастицы (50-100 нм) имеют площадь поверхности в 5-10 раз больше (10-40 м<sup>2</sup>/г), чем  $WO_{2.9}$  микронного размера (10-50 мкм), а плотность активных участков увеличивается. Нанопроволоки или пористые структуры (размер пор 5-20 нм) увеличивают скорость поверхностной реакции за счет сокращения пути диффузии (<50 нм). Квантовая эффективность оптимизированного  $WO_{2.9}$  при имитации солнечного света (AM 1.5G, 100 мВт/см<sup>2</sup>) может достигать 10-15%, что близко к требованиям промышленных приложений.

### 6.1.3 Данные об эффективности производства водорода и скорости его деградации

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



WO<sub>2.9</sub> может достигать 400-500 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> в лабораторных условиях (300 Вт Хе лампа, λ >420 нм), что лучше, чем WO<sub>3</sub> (50-100 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>). Выход WO<sub>2.9</sub>, легированного Pt (1 вес %) в присутствии жертвенного агента (например, метанола, 10 об. %), увеличивается до 800-1000 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, что близко к промышленному уровню TiO<sub>2</sub> (1000-1200 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>). Длительные испытания (50 ч) показывают, что скорость производства водорода снижается <5% при отличной стабильности.

С точки зрения контроля загрязнения скорость разложения WO<sub>2.9</sub> для метиленового синего (МБ, 10 мг/л) достигает 90-95% в течение 2 часов (тот же источник света, что и выше), что лучше, чем WO<sub>3</sub> (60-70%). Для трудноразлагаемых загрязняющих веществ, таких как фенол (20 мг/л), скорость разложения составляет около 70-80%, а скорость удаления общего органического углерода (ООУ) составляет 50%. Кинетический анализ показывает, что разложение соответствует реакции первого порядка (k = 0,02-0,03 мин<sup>-1</sup>), что положительно коррелирует с поверхностной плотностью активных центров. Композитные материалы (такие как WO<sub>2.9</sub> / gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) могут увеличить скорость разложения до 98%, а скорость удаления ООУ достигает 70%, демонстрируя синергетический эффект.

#### 6.1.4 Реальные случаи и промышленные применения

В практических приложениях WO<sub>2.9</sub> использовался в очистке воды и чистой энергии. Японская исследовательская группа разработала фотокаталитическую мембрану WO<sub>2.9</sub> / TiO<sub>2</sub> (площадь 1 м<sup>2</sup>) для очистки промышленных сточных вод (ХПК 200 мг/л) на очистных сооружениях. В течение 24 часов ХПК снизилось до 50 мг/л с эффективностью 75%. CTIA GROUP применила наночастицы WO<sub>2.9</sub> в портативном фотокаталитическом устройстве для производства водорода (емкость 10 л), которое производит около 0,5 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> в день, что подходит для энергоснабжения отдаленных районов.

Промышленные приложения должны решать проблемы восстановления катализатора и стоимости. Технология иммобилизации (например, загрузка на стекловолокно) увеличивает скорость повторного использования WO<sub>2.9</sub> (> 20 раз), в то время как крупномасштабное производство (1000 тонн в год) снижает себестоимость единицы продукции, способствуя перспективам его коммерциализации на станциях очистки воды и производства солнечного водорода. В будущем ожидается, что фотокаталитическое применение WO<sub>2.9</sub> расширится до крупномасштабного сокращения CO<sub>2</sub>, помогая достичь цели углеродной нейтральности.

#### 6.2 Электрохромные приложения (умные окна, дисплеи)

Электрохромные (ЕС) свойства WO<sub>2.9</sub> делают его перспективным кандидатом для широкого применения в интеллектуальных окнах и дисплеях. Его глубокий синий цвет и возможности быстрого переключения цвета обусловлены дефектами кислорода и смешанными степенями

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

окисления. В этом разделе анализируется принцип, конструкция устройства, оптимизация производительности и гибкие приложения.

### 6.2.1 Электрохромный принцип

Электрохромизм относится к процессу, посредством которого материал изменяет свои оптические свойства путем вставки/извлечения ионов под действием приложенного электрического поля. Характеристики ЕС  $WO_{2.9}$  основаны на окислительно-восстановительной реакции  $W^{5+}/W^{6+}$ , и типичная реакция выглядит так:  $WO_{2.9} + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xWO_{2.9}$ . Когда  $Li^+$  и  $e^-$  внедряются в решетку,  $W^{6+}$  восстанавливается до  $W^{5+}$ , образуя поляроны, усиливая поглощение 600-800 нм, и цвет меняется со светло-синего на темно-синий. Когда они удаляются, процесс обращается, и пропускание восстанавливается.

$WO_{2.9}$  являются основой ЕС. Места дефектов ( $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) действуют как места хранения ионов, увеличивая коэффициент диффузии  $Li^+$  ( $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ ), что в 10 раз быстрее, чем  $WO_3$  ( $10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Электропроводность ( $10^{-3} - 10^{-2} \text{ См/см}$ ) также поддерживает быстрый перенос электронов, при этом время отклика сокращается до 1-2 с. Теоретические модели (уравнение Батлера-Фольмера) показывают, что скорость переноса заряда положительно коррелирует с плотностью дефектов, что является ключом к превосходству  $WO_{2.9}$  над традиционными материалами ЕС (такими как NiO).

### 6.2.2 Конструкция и производительность устройства

Устройства ЕС обычно используют сэндвич-структуру: прозрачный проводящий слой (например, ITO)/слой  $WO_{2.9}$ /электролит (например,  $LiClO_4$ -PC)/противоэлектрод (например,  $CeO_2$ )/ITO. Слой  $WO_{2.9}$  изготавливается методом магнетронного распыления (толщина 200-500 нм) или центрифугирования (наночастицы, 50-100 нм). Площадь устройства увеличилась с  $5 \text{ см}^2$  в лаборатории до  $1 \text{ м}^2$  в промышленности, и должна быть обеспечена однородность (отклонение толщины <5%).

Показатели производительности включают скорость модуляции ( $\Delta T$ ), время отклика и стабильность цикла.  $\Delta T$  чистых устройств  $WO_{2.9}$  достигает 70-80% при 550 нм, что лучше, чем  $WO_3$  (60-70%). Время отклика (окрашивание/выцветание) составляет 1-3 с, стабильность цикла составляет  $>10^4$  раз, а затухание пропускания составляет <5%. После сопряжения с противоэлектродом (таким как NiO)  $\Delta T$  может быть увеличено до 85%, что подходит для требований высокой контрастности умных окон.

### 6.2.3 Оптимизация скорости модуляции и времени отклика

Оптимизация скорости модуляции требует увеличения емкости хранения ионов и оптического контраста. Нанопористые структуры (размер пор 10-20 нм) увеличивают

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

емкость хранения  $\text{Li}^+$  с 0,1 моль/г до 0,2 моль/г и  $\Delta T$  до 90% за счет увеличения удельной площади поверхности (до 40  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Легирование Mo или V (5-10 ат%) изменяет ширину запрещенной зоны до 2,3 эВ, смещает пик поглощения в красную область до 700 нм и усиливает экранирующий эффект темного состояния.

Оптимизация времени отклика зависит от транспорта ионов и электронов. Выбор электролита (например, гель LiPON против жидкого  $\text{LiClO}_4$ ) влияет на скорость диффузии, и время отклика гелевых устройств сокращается до 0,5-1 с. Проводящие подложки (например, Ag nanopmesh вместо ITO) снижают поверхностное сопротивление с 10 Ом/кв. до 5 Ом/кв., а скорость переноса электронов увеличивается на 50%. Эксперименты показывают, что оптимизированное устройство  $\text{WO}_{2.9}$  имеет время окрашивания 0,8 с и время затухания 1,2 с при  $\pm 2$  В.

#### 6.2.4 Гибкие электрохромные устройства

Распространенными методами являются распыление (чернила  $\text{WO}_{2.9}$ , концентрация 10 мг/мл) или электроосаждение (толщина 100-300 нм).  $\Delta T$  гибких устройств достигает 60-70%, время отклика составляет 2-4 с, а ухудшение производительности составляет <10% при радиусе изгиба <5 мм.

Оптимизация гибких устройств требует решения проблемы адгезии и механической стабильности между подложкой и  $\text{WO}_{2.9}$ . Модификация интерфейса (например, обработка плазмой  $\text{O}_2$ ) улучшает адгезию на 30%, а сетка углеродных нанотрубок (CNT) в качестве проводящего слоя повышает гибкость (деформация разрушения >5%). Гибкая оконная пленка  $\text{WO}_{2.9}$  (площадь 0,5  $\text{m}^2$ ), разработанная CTIA GROUP, использовалась в пилотных проектах по строительству со сроком службы более 5000 циклов, что демонстрирует коммерческий потенциал.

### 6.3 Приложения для хранения энергии (суперконденсаторы, литий-ионные аккумуляторы)

Высокоочищенный наноксид вольфрама  $\text{WO}_{2.9}$  (синий оксид вольфрама, Blue Tungsten Oxide, BTO) в области хранения энергии выигрывает от своих уникальных физических и химических свойств, включая высокую удельную площадь поверхности, электрохимическую активность, вызванную дефектами кислорода, и отличную электропроводность. Эти свойства дают ему значительные преимущества в суперконденсаторах и литий-ионных батареях. В этом разделе проводится всесторонний анализ по четырем аспектам: механизм хранения энергии, применение суперконденсаторов, применение литий-ионных батарей и других систем хранения энергии, предоставляя полную перспективу от базовой теории до промышленной практики.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 6.3.1 Механизм накопления энергии и его преимущества

#### Основные принципы электрохимического хранения энергии

Электрохимическое хранение энергии основано на хранении и быстрой передаче заряда на границе раздела между электродными материалами и электролитами или в объемной фазе. Суперконденсаторы достигают высокого хранения энергии с помощью механизмов двойного электрического слоя (EDL) и псевдоемкости, в то время как литий-ионные батареи полагаются на обратимую вставку/извлечение  $\text{Li}^+$  в электродные материалы для достижения высокого хранения энергии. Процесс хранения энергии  $\text{WO}_{2.9}$  сочетает поверхностную адсорбцию с окислительно-восстановительными реакциями, и его производительность зависит от синергетических эффектов электронной проводимости, диффузии ионов и химии интерфейса.

Ключ к эффективности хранения энергии лежит в запрещенной зоне, поверхностных активных центрах и структурной стабильности материала электрода. Запрещенная зона (2,4-2,8 эВ)  $\text{WO}_{2.9}$  находится между полупроводниками и проводниками. Промежуточный энергетический уровень, образованный дефектами кислорода, поддерживает быстрые электронные переходы, а проводимость ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  См/см) намного выше, чем у традиционных оксидов (таких как  $\text{MnO}_2$ ,  $10^{-5}$  См/см). Кроме того, октаэдрическая сетка  $\text{WO}_6$  в ее моноклинной фазовой структуре ( $P2_1/n$ ) обеспечивает каналы для диффузии ионов, а коэффициент диффузии ( $10^{-10}$  -  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с) лучше, чем у  $\text{WO}_3$  ( $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с).

#### Высокоочищенный нано- $\text{WO}_{2.9}$ (высокая удельная поверхность, кислородные дефекты)

Высокая удельная площадь поверхности (10-40 м<sup>2</sup>/г)  $\text{WO}_{2.9}$  обусловлена наномасштабом (50-100 нм), что значительно увеличивает места хранения заряда. Например, поверхностное атомное отношение наночастиц (>20%) намного выше, чем у материалов микронного размера (<5%), поэтому емкость двойного слоя увеличивается до 100-150 Ф/г. Кислородные дефекты (плотность  $10^{19}$  -  $10^{21}$  см<sup>-3</sup>) действуют как псевдоемкостные центры, поддерживая быструю окислительно-восстановительную реакцию  $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$  (константа скорости реакции  $k \approx 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>), внося 400-550 Ф/г псевдоемкости, а общая удельная емкость может достигать 500-700 Ф/г.

Кислородные дефекты также усиливают электрохимическую активность. Циклическая вольтамперометрия (CV) показывает, что окислительно-восстановительный пик (0,2-0,4 В против SCE)  $\text{WO}_{2.9}$  в 1 МН<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> острее, чем у  $\text{WO}_3$ , а пиковый ток увеличивается на 50%, что указывает на более высокую эффективность переноса электронов. Расчеты теории функционала плотности (DFT) далее показали, что кислородные вакансии снижают энергетический барьер для внедрения  $\text{Li}^+$  (с 0,8 эВ до 0,5 эВ) и увеличивают емкость внедрения лития (теоретическое значение 300 мАч/г). Кроме того, дефектные участки усиливают поверхностную реакционную способность за счет адсорбции ионов электролита (таких как  $\text{H}^+$  и  $\text{Li}^+$ ), а величина адсорбции увеличивается с 0,05 ммоль/г до 0,15 ммоль/г.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Сравнение с традиционными материалами (графит, $MnO_2$ )

По сравнению с традиционными материалами для хранения энергии,  $WO_2$  демонстрирует уникальные преимущества. Как эталон для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, графит имеет удельную емкость 372 мАч /г и проводимость до  $10^2$  См/см, но его циклический ресурс короткий (500-700 раз), а его объемное расширение (10-15%) ограничивает его высокоскоростную производительность.  $WO_2$  имеет немного меньшую удельную емкость (200-300 мАч /г), но более длительный циклический ресурс (>1000 раз) и изменение объема всего на 5-8%, что делает его пригодным для долгосрочных применений.

$MnO_2$  является распространенным псевдоемкостным материалом для суперконденсаторов с удельной емкостью 200-300 Ф/г и плотностью мощности около 20-30 Вт·ч /кг, но его низкая проводимость ( $10^{-5}$  См/см) приводит к высокому внутреннему сопротивлению (>10 Ом) и стабильности цикла всего 5000 раз.  $WO_2$  имеет значительно более высокую удельную емкость (500-700 Ф/г) и плотность мощности (40-50 Вт·ч /кг), внутреннее сопротивление всего 1-2 Ом и срок службы цикла более  $10^4$  раз. Кроме того, наноструктура  $WO_2$  придает ему более высокую механическую стабильность и лучшую антиагломерационную способность, чем  $MnO_2$  (скорость агломерации <10% против 20-30%).

## 6.3.2 Применение суперконденсаторов

### 6.3.2.1 Основные принципы работы суперконденсаторов

Суперконденсаторы достигают быстрой зарядки и разрядки с помощью механизмов двойного слоя и псевдоемкости. Емкость двойного слоя зависит от адсорбции ионов на поверхности электрода, в то время как псевдоемкость возникает из-за окислительно-восстановительной реакции материала. Емкость двойного слоя  $WO_2$  составляет около 100-150 Ф/г, что обусловлено его высокой удельной площадью поверхности; псевдоемкость вносит вклад в размере 400-550 Ф/г, что обусловлено обратимым преобразованием  $W^{5+} / W^{6+}$ . Кривая CV показывает, что  $WO_2$  имеет прямоугольные особенности (двойной слой) и пики (псевдоемкость) при -0,2 до 0,6 В (по сравнению с Ag/AgCl), а общая удельная емкость достигает 500-700 Ф/г.

Высокая проводимость ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  См/см) поддерживает быстрый перенос электронов, а дефекты поверхностного кислорода усиливают адсорбцию и реакционную способность ионов. Например, в  $1 M Na_2 SO_4$  поверхностная плотность заряда  $WO_2$  достигает 0,1 Кл/см<sup>2</sup>, что вдвое выше, чем у  $WO_3$  (0,05 Кл/см<sup>2</sup>). Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS) показывает, что его сопротивление переносу заряда ( $R_{ct}$ ) составляет всего 0,5-1 Ом, что намного ниже, чем у  $MnO_2$  (5-10 Ом), что является основой для высокой выходной мощности.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 6.3.2.2 Конструкция материала электрода

Чистые электроды  $WO_{2.9}$  готовятся в виде наночастиц (50-100 нм) или пористых пленок (толщина 100-200 мкм) гидротермальным методом (180°C, 12 ч) или осаждением из паровой фазы (CVD, 700°C). Морфологию и концентрацию дефектов необходимо контролировать в процессе приготовления. Гидротермальный метод обеспечивает высокую однородность продукта (отклонение  $D_{50} < 10$  нм), в то время как CVD способствует получению большой площади ( $> 10$  см<sup>2</sup>). Электроды формируются прессованием (давление 10 МПа) или покрытием (связующее PVDF, 10 мас. %), а токосъемником является никелевая фольга или углеродная ткань.

Композит с углеродными материалами является ключом к улучшению производительности. После композитирования  $WO_{2.9}$  с углеродными нанотрубками (CNT, соотношение 1:1) проводимость повышается до 1-2 См/см, удельная площадь поверхности увеличивается до 50-60 м<sup>2</sup>/г, а путь диффузии ионов сокращается на 20%. Графеновый композит ( $WO_{2.9}/GO$ , термическое восстановление при 300°C) образует трехмерную сеть с пористостью 70% и 30% увеличением псевдоемкостных участков. Контроль морфологии дополнительно оптимизирует производительность: нанопровода (диаметр 20 нм, длина 500 нм) готовятся методом электропрядения, а плотность активных участков увеличивается на 40%; пористые структуры (размер пор 5-20 нм) получают методом шаблона (шаблон  $SiO_2$ , травление HF), а проницаемость электролита увеличивается на 50%.

Интерфейсная конструкция композитного электрода должна быть сосредоточена на адгезии и стабильности. Ультразвуковая дисперсия (500 Вт, 30 мин) обеспечивает равномерное смешивание  $WO_{2.9}$  и углеродных материалов, а термообработка (400°C, атмосфера  $N_2$ ) усиливает химическую связь (связь WC, пик XPS 283 эВ). Эксперименты показывают, что механическая прочность композитного электрода ( $> 10$  МПа) намного выше, чем у чистого  $WO_{2.9}$  (5-6 МПа), а скорость отслаивания во время цикла составляет  $< 2\%$ .

### 6.3.2.3 Параметры производительности

Суперконденсаторы  $WO_{2.9}$  были испытаны в различных условиях. В  $1$  МН<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> удельная емкость составила 500-700 Ф/г (1 А/г), а 400-500 Ф/г поддерживалось на уровне 10 А/г, с производительностью скорости 70-80%. Испытания на циклическую стабильность (2 А/г, 10<sup>4</sup> раз) показали скорость сохранения емкости 90-95%, что лучше, чем у  $MnO_2$  (80-85%). Плотность мощности составляет 40-50 Вт·ч /кг, а плотность энергии - 10-15 Вт·ч /кг, что больше подходит для приложений с высокой мощностью, чем коммерческий активированный уголь (5-10 Вт·ч /кг).

Производительность композитного электрода еще больше улучшается. Удельная емкость  $WO_{2.9}/CNT$  достигает 800-900 Ф/г (0,5 А/г), а коэффициент сохранения емкости составляет

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

88% после  $2 \times 10^4$  циклов. В органическом электролите (1 М TEABF<sub>4</sub>) удельная емкость WO<sub>2.9</sub>/графена составляет 600-750 Ф/г, плотность энергии увеличивается до 20-25 Вт·ч /кг, а плотность мощности достигает 60 Вт·ч /кг. Анализ EIS показывает, что эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) композитного электрода снижается до 0,2-0,5 Ом, а эффективность переноса заряда увеличивается на 30%.

#### 6.3.2.4 Стратегия оптимизации

Модификация легирования является эффективным способом улучшения производительности. Легирование N (5 ат.%, прекурсор мочевины, прокаленный при 500°C) вводит связи NW (пик XPS 398 эВ), увеличивает проводимость до 0,1 См/см и увеличивает удельную емкость на 20% (до 850 Ф/г). Легирование S (3 ат.%, тиомочевина) повышает поверхностную активность и увеличивает вклад псевдоемкости до 600 Ф/г. Двойное легирование (N/S, 1:1) регулирует ширину запрещенной зоны до 2,3 эВ, усиливает фотоэлектрический отклик и подходит для хранения энергии с помощью света.

Выбор электролита влияет на окно напряжения и стабильность. Водные электролиты (например, 1 МН<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) являются недорогими, но окно напряжения ограничено 1 В; органические системы (например, 1 М TEABF<sub>4</sub>/ацетонитрил) расширяют окно до 2,5-3 В, увеличивают плотность энергии до 30-35 Вт·ч /кг и немного сокращают срок службы цикла ( $10^4$  раз против  $1,5 \times 10^4$  раз). Ионные жидкости (например, EMIMBF<sub>4</sub>) устойчивы к высоким температурам (>100 °C), имеют напряжение 4 В и плотность энергии до 50 Вт·ч /кг, но их высокая вязкость (50 сП) ограничивает их скоростные характеристики.

Гибкие суперконденсаторы являются новым направлением. Гель WO<sub>2.9</sub>/графен (напыленное покрытие, толщина 50 мкм) был приготовлен на подложке из ПЭТ с удельной емкостью 400-500 Ф/г и затуханием <5% после 1000 изгибов. Добавление проводящих полимеров (таких как PEDOT:PSS, 10 мас. %) улучшает гибкость (деформация разрушения >10%) и подходит для носимых устройств. Оптимизация требует баланса гибкости и электрохимических характеристик, таких как увеличение поверхностной емкости (до 2-3 Ф/см<sup>2</sup>) путем многослойной укладки (3-5 слоев).

#### 6.3.2.5 Случай индустриализации

WO<sub>2.9</sub> изначально применялся в индустриализации суперконденсаторов. Компания разработала конденсатор на основе WO<sub>2.9</sub> (водный электролит, 2 В) с единичной емкостью 100 Ф для использования в качестве пускового источника питания для электромобилей с выходной мощностью >5 кВт и сроком службы > $5 \times 10^4$  раз. CTIA GROUP разработала модульную станцию хранения энергии (емкостью 1 МВт·ч) с использованием электродов WO<sub>2.9</sub>/CNT с плотностью мощности 50 Вт·ч /кг. Она была опробована в регулировании пиковой нагрузки электросети и проработала 2 года без существенного затухания.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Индустриализация должна решить проблемы последовательности и стоимости массового производства. Подготовка электродов использует рулонное покрытие (скорость 10 м/мин) для обеспечения однородности толщины (отклонение <5 мкм). Заполнение и упаковка электролита должны быть автоматизированы (вакуумная герметизация, скорость утечки <0,1%), а производственная линия с годовым объемом производства 100 000 единиц достигла 95% проходного балла. Сценарии применения включают новые энергетические транспортные средства, электростанции хранения энергии и портативные источники питания, демонстрируя универсальность WO<sub>2.9</sub>.

### 6.3.3 Применение литий-ионных аккумуляторов

#### 6.3.3.1 Принцип работы литий-ионных аккумуляторов

Литий-ионные аккумуляторы хранят энергию посредством обратимой вставки/извлечения Li<sup>+</sup> между положительными и отрицательными электродами. Реакция WO<sub>2.9</sub> в качестве отрицательного электрода  $Li^+ + WO_{2.9} + e^- \leftrightarrow LiWO_{2.9}$ , теоретическая емкость вставки лития составляет 300 мАч /г (из расчета 1 моль Li<sup>+</sup> /моль WO<sub>2.9</sub>). Его запрещенная зона (2,4-2,8 эВ) поддерживает стабильную потенциальную платформу (около 0,5-1 В по сравнению с Li/Li<sup>+</sup>), а дефекты кислорода обеспечивают дополнительные места вставки лития, что лучше, чем у WO<sub>3</sub> (200 мАч /г).

WO<sub>2.9</sub> также может использоваться в качестве материала для модификации катода, смешанного с LiCoO<sub>2</sub> или LiFePO<sub>4</sub>, для повышения проводимости (от 10<sup>-6</sup> См/см до 10<sup>-4</sup> См/см). Отрицательные электроды применяются чаще из-за их низкого потенциала и высокой стабильности, что позволяет удовлетворить потребности в замене графита. Процесс введения лития делится на поверхностную адсорбцию (емкость <10%) и объемную диффузию (>90%), а коэффициент диффузии (10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с) поддерживает производительность средней скорости.

#### 6.3.3.2 Конструкция материала электрода

Анод WO<sub>2.9</sub> изготавливается методом шаровой мельницы (500 об/мин, 4 ч, шар ZrO<sub>2</sub>) или сольвотермальным методом (200°C, 24 ч), а размер частиц контролируется на уровне 50-200 нм. Композит с Si (соотношение 1:1, механическое смешивание) увеличивает емкость до 500-600 мАч /г, Si обеспечивает высокую емкость (4200 мАч /г), WO<sub>2.9</sub> буферизует объемное расширение (расширение Si >300% против WO<sub>2.9</sub> <50%). Углеродный композит (такой как WO<sub>2.9</sub> /C, пиролиз глюкозы, 800°C) образует структуру ядро-оболочка с толщиной углеродного слоя 5-10 нм, что повышает проводимость и стабильность.

Наноструктурная конструкция оптимизирует производительность литиевой вставки. Нанопроволоки (диаметром 20 нм, длиной 1 мкм) были получены электропрядением

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



(предшественник ПВП, прокаленный при 700 °C), что сократило путь диффузии Li<sup>+</sup> (<10 нм) и увеличило первую кулоновскую эффективность с 70% до 85%. Пористый WO<sub>2.9</sub> (размер пор 10-30 нм, шаблонный метод) увеличил пористость (50-60%), проницаемость электролита на 40% и сохранение емкости на 10%. Композитные электроды необходимо оптимизировать дисперсию, например, с помощью ультразвуковой обработки (1000 Вт, 1 ч), чтобы избежать агломерации (D90 <300 нм).

### 6.3.3.3 Параметры производительности

Отрицательный электрод WO<sub>2.9</sub> составляет 200-300 мАч /г при 0,1 С и падает до 150-200 мАч /г при 1 С, с производительностью около 60-70%. Срок службы составляет 500-1000 циклов (0,5 С, степень сохранения емкости 80-85%), а эффективность заряда и разряда составляет >95% (за исключением первого раза). Емкость композитных электродов (таких как WO<sub>2.9</sub> /Si) достигает 400-500 мАч /г, а степень сохранения составляет 75% после 500 циклов. Первая эффективность WO<sub>2.9</sub> /С возрастает до 88%, а падение емкости составляет <15% после 1000 циклов.

В модификации катода WO<sub>2.9</sub> (5 мас. %) был смешан с LiFePO<sub>4</sub>, и емкость аккумулятора увеличилась со 150 мАч /г до 160 мАч /г, а скоростные характеристики (5 С) увеличились на 20%. Кривая заряда и разряда при постоянном токе показала, что потенциальная платформа WO<sub>2.9</sub> была стабильной (0,8 В), а гистерезис напряжения (<0,1 В) был лучше, чем у графита (0,2 В). Анализ EIS показал, что R<sub>ct</sub> композитного электрода снизился до 20-30 Ом, а скорость миграции Li<sup>+</sup> увеличилась на 30%.

### 6.3.3.4 Стратегия оптимизации

Поверхностное покрытие является ключом к улучшению стабильности. Углеродный слой (5-10 нм, метод CVD, 600°C) уменьшает объемное расширение (<50%) и снижает сопротивление пленки SEI с 50 Ом до 20 Ом. Полимерное покрытие (такое как PANI, толщина 10 нм, метод химической полимеризации) повышает механическую прочность (>15 МПа) и увеличивает срок службы цикла до 1200 раз. Оптимизация электролита (такая как добавление 5 об.% FEC) формирует однородную пленку SEI, первая эффективность возрастает до 90%, а коэффициент сохранения емкости при высокой производительности (5 С) достигает 70%.

Модификация легирования также эффективна. Легирование Мо (5 ат.%, прекурсор МоО<sub>3</sub>) увеличивает проводимость до 0,05 См/см и емкость до 350 мАч /г. При подборе электролита необходимо учитывать растворитель (EC:DMC 1:1) и концентрацию соли (1,2 М LiPF<sub>6</sub>). После оптимизации стабильность цикла улучшается на 15%. Высокоскоростная производительность улучшается за счет наноразмеров и проводящих сетей (например, добавление CNT, 10 мас. %), а скорость сохранения емкости достигает 50% при 10 С.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 6.3.3.5 Дело об индустриализации

Композитный отрицательный электрод  $WO_{2.9}/Si$  был применен в новых аккумуляторах для транспортных средств (одноэлементный 50 Ач) с удельной энергией 200 Вт·ч /кг и сроком службы более 800 циклов, что подходит для длительного срока службы аккумулятора. Компания использует отрицательный электрод  $WO_{2.9}/C$  для аккумуляторов мобильных телефонов (емкость 4000 мА·ч), и объемная плотность энергии увеличивается до 700 Вт·ч /л, а коэффициент сохранения емкости составляет 85% после 600 циклов. Модифицированный  $WO_{2.9}/LiFePO_4$  положительный электрод (годовой объем производства 500 тонн), разработанный CTIA GROUP, был поставлен в аккумуляторные батареи с 10%-ным увеличением выходной мощности, что демонстрирует потенциал индустриализации.

Индустриализация должна сосредоточиться на масштабе и последовательности подготовки электродов. Покрытие суспензией (толщина 100 мкм, сушка 120 °C) требует контроля содержания твердого вещества (50-60 мас. %), а горячее прессование (15 МПа) обеспечивает плотность (2-2,5 г/см<sup>3</sup>). Сборка аккумуляторов использует процесс намотки (скорость 5 м/мин), а производственная линия с годовым объемом производства 100 000 достигла 98% проходного балла. Сценарии применения включают электромобили, беспилотники и портативные устройства.

### 6.3.4 Другие системы хранения энергии

#### Потенциал натрий-ионных аккумуляторов

Натрий-ионные аккумуляторы (SIB) привлекли большое внимание из-за обилия ресурсов Na. Реакция внедрения натрия  $WO_{2.9}$  ( $Na^+ + WO_{2.9} + e^- \leftrightarrow NaWO_{2.9}$ ) имеет теоретическую емкость около 250 мАч /г и потенциальную платформу 0,5-1 В (по сравнению с  $Na/Na^+$ ). Нано  $WO_{2.9}$  (50 нм) имеет удельную емкость 200 мАч /г с коэффициентом сохранения 80% после 500 циклов. Композит с твердым углеродом (1:2) увеличивает емкость до 300 мАч /г, что подходит для недорогого хранения энергии.

#### Совместимость твердотельных аккумуляторов с $WO_{2.9}$

Твердотельные батареи требуют высокопроводящих электродов для соответствия твердым электролитам.  $WO_{2.9}$  совместим с сульфидными электролитами (такими как  $Li_6PS_5Cl$ ), с сопротивлением интерфейса, сниженным до 50 Ом·см<sup>2</sup>, удельной емкостью 150-200 мАч /г и циклической стабильностью >300 раз. Наноструктурированный  $WO_{2.9}$  сокращает путь переноса ионов (<20 нм), поддерживая разработку высокобезопасных твердотельных батарей.

### 6.3.5 Будущее направление развития (высокая плотность энергии, быстрая зарядка)

$WO_{2.9}$  фокусируется на высокой плотности энергии (>300 Вт·ч /кг) и быстрой зарядке (<10 мин). Благодаря многоэлементному легированию (например, Mo, N), трехмерному дизайну

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

структуры (например, полые наносферы) и новым электролитам (например, LiFSI высокой концентрации) плотность энергии может быть увеличена на 20–30%, а время зарядки может быть сокращено до 5–8 мин. Направления исследований также включают в себя объединение с системами управления аккумуляторами на основе ИИ для оптимизации стратегий зарядки и разрядки.

Высокоочищенный наноксид вольфрама (HP-WO<sub>3</sub> NP) рассматривается как один из основных материалов для будущих аккумуляторов высокой плотности энергии и технологий быстрой зарядки благодаря своей уникальной наноструктуре, высокой химической активности и превосходным электрическим свойствам. Ниже приведены его основные направления применения и потенциал в смежных областях:

### 6.3.5.1. Повышение плотности энергии литий-ионных аккумуляторов

#### Высокая удельная площадь поверхности и адсорбция ионов лития

Наноксид вольфрама имеет малый размер частиц (обычно  $\leq 50$  нм) и большую удельную площадь поверхности (например, 10-20 м<sup>2</sup>/г), что может значительно увеличить площадь контакта между материалом электрода и электролитом и способствовать быстрой адсорбции и десорбции ионов лития. Эксперименты показывают, что в качестве добавки к отрицательному электроду он может увеличить теоретическую емкость литий-ионных аккумуляторов до 693 мАч/г, что намного превышает традиционные графитовые материалы (372 мАч/г).

#### Предотвращение расширения объема

Жесткая структура наноксида вольфрама может смягчить проблему расширения объема во время введения/извлечения ионов лития, уменьшить структурное разрушение материалов электродов и, таким образом, продлить срок службы аккумулятора (например, уровень сохранения емкости по-прежнему составляет 90% после 1000 циклов).

### 6.3.5.2 Реализация сверхбыстрой зарядки

#### Улучшенная электронная проводимость и диффузия ионов

Высокая проводимость наноксида вольфрама (проводимость можно регулировать путем легирования) и высокая скорость переноса ионов (12 см<sup>2</sup>/В·с) могут снизить внутреннее сопротивление батареи и ускорить передачу заряда. Исследования показали, что скорость зарядки литиевых батарей, содержащих наноксид вольфрама, может достигать более чем 8 раз по сравнению с традиционными батареями.

#### Каталитические окислительно-восстановительные реакции

Обильные активные центры на его поверхности могут катализировать окислительно-

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

восстановительный процесс ионов лития, дополнительно повышая эффективность заряда и разряда. Например, в композитных электродных материалах синергетический эффект наноксида вольфрама и материалов на основе углерода может значительно сократить время зарядки.

### 6.3.5.3 Расширение применения новых аккумуляторных систем

Высокая термическая стабильность (температура плавления 1473°C) и химическая инертность наноксида вольфрама делают его пригодным для систем с твердым электролитом, повышая плотность энергии и безопасность за счет оптимизации интерфейса контакта.

Открытая кристаллическая структура натрий-ионных/калий-ионных аккумуляторов может адаптироваться к внедрению различных ионов щелочных металлов, открывая возможности для следующего поколения недорогих систем хранения энергии.

### 6.3.5.4 Сценарии применения высоких энергий

#### Новые энергетические транспортные средства

, оснащенные нанoeлектродами из оксида вольфрама, могут значительно повысить плотность энергии (например, увеличить ее до более чем 400 Вт·ч/кг), расширить запас хода электромобилей и поддерживать сверхбыструю зарядку (например, зарядку до 80% за 10 минут).

Ожидается, что высокая плотность энергии электрической авиации позволит преодолеть узкое место в плане выносливости электрических самолетов, например, за счет замены традиционных авиационных керосиновых систем питания и содействия развитию низкоуглеродной авиации.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



## Глава 6 Области применения высокочистого наноксида вольфрама (II)

### 6.4 Датчик газа (обнаружение NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S)

Высокочистый наноксид вольфрама WO<sub>2.9</sub> (синий оксид вольфрама, ВТО) продемонстрировал превосходные характеристики в области газовых датчиков благодаря своей высокой чувствительности, быстрому отклику и преимуществам наноструктуры и особенно подходит для обнаружения вредных газов, таких как NO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. В этом разделе подробно обсуждается механизм обнаружения, чувствительность и селективность, преимущества наноструктур и практические применения.

#### 6.4.1 Механизм восприятия

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Газовое зондирование  $WO_{2.9}$  основано на принципе изменения сопротивления полупроводника. Как полупроводник n-типа, его проводимость определяется свободными электронами, которые обеспечиваются дефектами кислорода (плотность  $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), а диапазон проводимости составляет  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ См/см}$ . При воздействии целевых газов (таких как  $NO_2$  или  $H_2S$ ) реакции поверхностной адсорбции изменяют концентрацию носителей, что приводит к значительным изменениям сопротивления.

Для окисляющего газа  $NO_2$  (акцептор электронов) процесс адсорбции выглядит следующим образом:  $NO_2 (г) + e^- \rightarrow NO_2^- (адс)$ .  $NO_2$  захватывает свободные электроны на поверхности  $WO_{2.9}$ , образуя обедненный слой и увеличивая сопротивление ( $\Delta R/R_0$  может достигать 10-100). Дефекты кислорода действуют как центры адсорбции, усиливая химическую адсорбцию  $NO_2$  (энергия адсорбции -1,5 эВ, расчет DFT), с константой скорости реакции  $k \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Напротив, для восстановительного газа  $H_2S$  (донор электронов) реакция выглядит следующим образом:  $H_2S (г) + O^- (адс) \rightarrow H_2O(г) + S(адс) + e^-$ .  $H_2S$  реагирует с адсорбированным кислородом ( $O^-$ ), высвобождая электроны, обедненный слой становится тоньше, а сопротивление уменьшается ( $\Delta R/R_0 \approx 5-50$ ).

В и щель  $WO_{2.9}$  (2,4-2,8 эВ) поддерживают работу при комнатной температуре до средней температуры (25-300 °C), а дефекты кислорода увеличивают время жизни электронов ( $10^{-8} \text{ с}$  против  $10^{-9} \text{ с}$   $WO_3$ ) и улучшают скорость отклика (<10 с). Поверхностный химический анализ (XPS) показывает, что смешанное состояние  $W^{5+}/W^{6+}$  повышает эффективность переноса электронов молекулами газа. Например, после адсорбции  $NO_2$  доля  $W^{5+}$  увеличивается с 10% до 15%, что доказывает динамическое участие окислительно-восстановительного процесса.

#### 6.4.2 Чувствительность и селективность

Чувствительность ( $S = R_g / R_a$  или  $R_a / R_g$ ,  $R_g$  - сопротивление целевого газа,  $R_a$  - сопротивление воздуха) является основным показателем газового датчика. Чувствительность  $WO_{2.9}$  к 10 ppm  $NO_2$  составляет 50-100 при 200 °C, что лучше, чем у  $WO_3$  (20-30) и  $SnO_2$  (30-50). Для 50 ppm  $H_2S$  чувствительность составляет 20-40 при 150 °C, что выше, чем у  $ZnO$  (10-20). Время отклика (достижение 90% устойчивого состояния) составляет 5-10 с, а время восстановления (возврат к 10% исходного уровня) составляет 10-20 с, оба из которых лучше, чем у традиционных материалов (20-30 с).

Селективность определяется специфичностью поверхностной адсорбции. Сильное окислительное свойство  $NO_2$  делает его предпочтительно адсорбируемым на поверхности  $WO_{2.9}$  (величина адсорбции 0,1-0,2 ммоль/г), а перекрестная чувствительность к  $CO$  и  $CH_4$  составляет <5%. Реакция сульфурзации  $H_2S$  (генерация связей  $WS$ , пик XPS 162 эВ) придает ему высокую селективность к  $NH_3$  и  $SO_2$  (перекрестная чувствительность <10%). Для оптимизации селективности необходимо отрегулировать рабочую температуру:  $NO_2$  имеет наилучшую селективность при 200-250°C, а  $H_2S$  хорошо работает при 100-150°C.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Модификация легирования дополнительно улучшает производительность. Загрузка Au (1-2 мас. %, метод химического восстановления) повышает чувствительность к NO<sub>2</sub> до 150, сокращает время отклика до 3-5 с, а катализ Au (эффект перелива) увеличивает скорость переноса электронов (50%). Легирование Pd (1 мас. %) повышает чувствительность к H<sub>2</sub>S до 60, а селективность увеличивается на 30%, поскольку образование связей Pd-S снижает помехи от других газов.

#### 6.4.3 Преимущества сенсорных наноструктур

Наноструктуры значительно улучшают сенсорные характеристики WO<sub>2.9</sub>. Удельная площадь поверхности (10-40 м<sup>2</sup>/г) наночастиц (50-100 нм) в 4-8 раз выше, чем у частиц микронного размера (5-10 м<sup>2</sup>/г), а плотность мест адсорбции увеличивается в 3-5 раз. Нанопроволоки (диаметром 20 нм, длиной 500 нм) сокращают расстояние передачи электронов (<50 нм) через одномерный проводящий путь, увеличивая чувствительность на 20-30%. Пористые структуры (размер пор 5-20 нм, шаблонный метод) увеличивают эффективность диффузии газа (коэффициент диффузии 10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с) и ускоряют отклик на 40%.

Морфологический контроль требует баланса между чувствительностью и стабильностью. Наночастицы имеют тенденцию к агрегации (чувствительность снижается на 20% при >150 нм), и для поддержания однородности требуется ультразвуковая дисперсия (500 Вт, 30 мин) или добавки (например, ПЭГ, 1 вес %). Соотношение сторон нанопроводов (>20) усиливает усиление сигнала, но механическая прочность низкая (деформация разрушения <2%), и требуется поддержка подложки (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Пористость (50-70%) пористой структуры контролируется температурой спекания (600-800°C). Избыточная температура (>900°C) вызывает коллапс пор, и удельная площадь поверхности падает до 15 м<sup>2</sup>/г.

Теоретическая поддержка наноэффекта исходит из длины Дебая (L<sub>D</sub> ≈ 10-20 нм, 300°C). Когда размер частицы приближается к L<sub>D</sub>, обедненный слой покрывает всю частицу, и чувствительность увеличивается экспоненциально (S ∝ 1/d, d — размер частицы). Эксперименты показывают, что 50 нм WO<sub>2.9</sub> в 5 раз более чувствителен к NO<sub>2</sub>, чем 500 нм, подтверждая этот механизм.

#### 6.4.4 Практические примеры применения

Датчики газа WO<sub>2.9</sub> используются в экологическом мониторинге и промышленной безопасности. Исследовательская группа разработала датчик наночастиц WO<sub>2.9</sub>/Au (площадь 1 см<sup>2</sup>) для мониторинга качества городского воздуха с чувствительностью от 80 до 5 ppm NO<sub>2</sub> и спадом <5% после 6 месяцев непрерывной работы. Датчик нанопроволоки WO<sub>2.9</sub> (рабочая температура 150°C), произведенный CTIA GROUP, был установлен на химических заводах, обнаружив 20 ppm H<sub>2</sub>S, со временем отклика 8 с и частотой ложных срабатываний <1%, что

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

соответствует стандартам OSHA (<10 ppm).

Индустриализация должна решить проблемы низкотемпературной производительности и стоимости. Низкотемпературный WO<sub>2.9</sub> (легированный Pd, чувствительность при комнатной температуре 20) использовался в портативных детекторах (питание от батареи, энергопотребление <1 Вт), а годовая производственная линия из 50 000 единиц достигла согласованности >95%. Ожидается, что в будущем датчики WO<sub>2.9</sub> будут интегрированы в Интернет вещей (IoT) для мониторинга нескольких газов (таких как NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO) в режиме реального времени и содействия развитию умных городов.

## 6.5 Антибактериальные и биомедицинские применения

WO<sub>2.9</sub> делают его потенциальным в биомедицинской области и пригодным для покрытий, медицинских приборов и носителей лекарств. В этом разделе он анализируется с четырех сторон: антибактериальный принцип, форма применения, эффективность и безопасность, а также исследование совместимости.

### 6.5.1 Принцип фотокаталитической стерилизации

WO<sub>2.9</sub> основан на генерации активных форм кислорода (ROS). Свет ( $\lambda > 420$  нм) возбуждает пары электрон-дырка, и электроны зоны проводимости реагируют с O<sub>2</sub> с образованием супероксидных радикалов (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>, E = -0,33 эВ против NHE), а дырки реагируют с H<sub>2</sub>O с образованием гидроксильных радикалов (•OH, E = 2,8 эВ). ROS повреждают мембраны бактериальных клеток (перекисное окисление липидов), белки (окислительное разрушение) и ДНК (повреждение оснований) со степенью стерилизации более 99%.

Кислородные дефекты усиливают выработку ROS. Ширина запрещенной зоны WO<sub>2.9</sub> (2,4-2,8 эВ) поддерживает реакцию на видимый свет (скорость поглощения 70-80%), дефектные участки увеличивают время жизни носителей (10<sup>-8</sup> с), а выходы O<sub>2</sub><sup>-•</sup> и •OH достигают 10-20 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> и 50-70 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> соответственно, что лучше, чем у WO<sub>3</sub> (5-10 и 20-30 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>). Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) обнаружил характерные пики •OH (1:2:2:1), подтверждая этот механизм.

Процесс стерилизации делится на три этапа: адсорбция (прикрепление бактерий, <5 мин), генерация ROS (освещение 10-30 мин) и разрушение клеток (перфорация мембраны, 30-60 мин). Грамотрицательные бактерии (такие как Escherichia coli) легче уничтожаются из-за их тонких клеточных стенок, а скорость стерилизации выше, чем у грамположительных бактерий (таких как Staphylococcus aureus, 90% против 85%).

### 6.5.2 Покрытия и медицинские изделия

WO<sub>2.9</sub> может использоваться для приготовления антибактериальных покрытий или непосредственно для медицинских приборов. Покрытие наносится на подложки из

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



нержавеющей стали, титанового сплава или стекла методом распыления (суспензия  $WO_{2.9}$ , 10 мг/мл) или электроосаждения (толщина 1-5 мкм) с адгезией 10-15 МПа (тест на царапину). Медицинские приборы (такие как катетеры, имплантаты) интегрируют  $WO_{2.9}$  методом порошковой металлургии (прессование 500 МПа, спекание 800 °C) или 3D-печати (технология SLS) для формирования антибактериальной поверхности.

Покрытие должно быть оптимизировано для однородности и долговечности. Наночастицы (50-100 нм) диспергируются ультразвуком (1000 Вт, 1 ч) для предотвращения агломерации и подвергаются термической обработке (400 °C) для улучшения сцепления с подложкой (связь WOM, M - металл). Испытания на износ (1000 трений) показали потерю покрытия <5% и снижение антибактериальной скорости <10% после погружения в воду на 30 дней. При проектировании устройства содержание  $WO_{2.9}$  (10-20 мас. %) должно сбалансировать антибактериальные свойства и механические свойства (твердость 5-6 ГПа).

### 6.5.3 Антимикробная эффективность и безопасность

$WO_{2.9}$  имеет бактерицидный уровень 99,9% против *Escherichia coli* ( $10^6$  КОЕ/мл) после облучения 300 Вт Хе лампой ( $\lambda > 420$  нм) в течение 30 мин, что лучше, чем у  $TiO_2$  (95-97%). Для *Staphylococcus aureus* бактерицидный уровень составляет 98% в течение 60 мин, а бактерицидный уровень для устойчивых к лекарствам бактерий (таких как MRSA) составляет 95%, что указывает на широкий спектр антибактериальных свойств. В условиях темноты антибактериальный уровень составляет <5%, подтверждая, что фотокатализ является доминирующим механизмом.

Оценка безопасности имеет решающее значение. Скорость растворения  $WO_{2.9}$  (в воде, 37°C, 30 дней) составляет <0,1 мг/л, что ниже порога токсичности ( $W^{6+}$  <1 мг/л, стандарт ВОЗ). Тесты на цитотоксичность (клетки L929, метод МТТ) показали, что уровень выживаемости составлял >90% при концентрации <100 мкг /мл, и не было никакой очевидной воспалительной реакции (IL-6 <10 пг /мл). Эксперименты на животных (подкожная имплантация мышам, 28 дней) не показали некроза тканей или накопления металла (содержание W в печени и почках <0,05 мкг /г).

### 6.5.4 Исследования биосовместимости

$WO_{2.9}$  оценивали в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. *In vitro* скорость пролиферации остеобластов (МС3Т3-Е1) на покрытиях  $WO_{2.9}$  достигала 85-90% (7 дней), а активность ALP (маркер дифференцировки костей) увеличивалась на 20%, что было лучше, чем у голого субстрата (70-75%). *In vivo* эксперименты по имплантации костей кролика (12 недель) показали, что скорость формирования новой кости (BV/TV) увеличивалась с 30% до 40% без реакции отторжения (воспалительные клетки <5%).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Для оптимизации совместимости требуется модификация поверхности. Гидроксирование (плазма  $O_2$ , 10 мин) увеличивает гидрофильность (контактный угол от  $60^\circ$  до  $20^\circ$ ) и увеличивает прикрепление клеток на 30%. Прививка ПЭГ (молекулярная масса 2000, 1 мг/мл) снижает иммуногенность (активация комплемента  $< 10\%$ ) и подходит для долгосрочной имплантации.  $WO_{2.9}$  также может использоваться в качестве носителя лекарственных средств (например, загрузка антибиотика, скорость высвобождения  $50-70 \text{ мкг} / \text{см}^2 \cdot \text{день}$ ) для усиления антибактериального и лечебного действия.

## 6.6 Гибкая электроника и новые области

Гибкость и универсальность  $WO_{2.9}$  делают его перспективным в гибкой электронике и новых областях (таких как квантовые устройства и материалы ИИ). В этом разделе обсуждаются технология подготовки, носимые приложения и будущие направления.

### Приготовление $WO_2$ на гибких подложках

$WO_{2.9}$  на гибких подложках (таких как PET, PI, PDMS) требует как адгезионных, так и электрических свойств. Метод распыления (чернила  $WO_{2.9}$ , концентрация 10-20 мг/мл, сопло 0,5 мм) образует тонкую пленку (толщина 100-500 нм), а адгезия достигает 8-10 МПа после высыхания ( $80^\circ\text{C}$ , 2 ч). Электроосаждение (0,1 М прекурсор  $WO_{2.9}$ , 1 В, 30 мин) готовит слой наночастиц (50-100 нм), что подходит для точного контроля небольших площадей ( $< 5 \text{ см}^2$ ).

Оптимизация подготовки требует решения проблемы совместимости подложки. Температурная стойкость ПЭТ ( $< 150^\circ\text{C}$ ) ограничивает высокотемпературный отжиг, требуя низкотемпературного отвердителя (такого как ПВА, 5 мас. %). Гидрофобность ПДМС (контактный угол  $110^\circ$ ) была улучшена плазменной обработкой ( $O_2$ , 5 мин), а однородность осаждения  $WO_{2.9}$  была улучшена на 40%. Проводимость была улучшена композитными УНТ (1:1) или нанопроволоками Ag (5 мас. %), а удельное сопротивление пленки было снижено до  $10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Процесс подготовки необходимо масштабировать. Распыление рулон-рулон (скорость 5-10 м/мин) обеспечивает непрерывное производство (ширина 1 м) с отклонением толщины  $< 10$  нм. Механические свойства гибкой пленки (деформация растяжения  $> 5\%$ ) оптимизированы за счет многослойной конструкции ( $WO_{2.9}/\text{CNT}/\text{PDMS}$ ), а изменение сопротивления составляет  $< 5\%$  после 1000 изгибов.

### 6.6.2 Приложения для носимых устройств

$WO_{2.9}$  используется в носимых устройствах для датчиков, дисплеев и элементов хранения энергии. Газовые датчики ( $WO_{2.9}$  нанопровода, подложка PDMS) обнаруживают  $H_2S$  (1-10 ppm) в поте с чувствительностью 10-20 и временем отклика 10 с, что подходит для

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

мониторинга здоровья. Электрохромные дисплеи ( $WO_{2.9}$ /PET, площадь  $10\text{ cm}^2$ ) достигают  $\Delta T$  60-70% и времени отклика 2-3 с, что может использоваться в умных браслетах. Суперконденсаторы ( $WO_{2.9}$ /графен, 50 мкм) обеспечивают 400-500 Фг с затуханием <5% после 5000 изгибов для питания устройства.

Приложения должны оптимизировать гибкость и функциональную интеграцию. Композитная пленка  $WO_{2.9}$ /CNT (сопротивление  $0,1\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) формируется в схемы с помощью струйной печати (разрешение 100 мкм), интегрируя датчики и дисплеи. В упаковке используется силикон (толщина 0,5 мм), который водонепроницаем до IP67 и устойчив к коррозии от пота (pH 4-8, отсутствие повреждений в течение 30 дней). Носимая накладка  $WO_{2.9}$  (площадь  $5\text{ cm}^2$ ), разработанная CTIA GROUP, использовалась для спортивного мониторинга с энергопотреблением <0,5 Вт, демонстрируя коммерческий потенциал.

### 6.6.3 Новые направления (квантовые устройства, материалы ИИ)

$WO_{2.9}$  используется в качестве электрода или активного слоя в квантовых устройствах. Датчики на основе квантовых точек (композит  $WO_{2.9}/QD$ , размер QD 5 нм) имеют чувствительность  $10^4\text{ A/W}$  к инфракрасному свету (900-1200 нм) и скорость обнаружения  $10^{12}$  Джонса, что подходит для приборов ночного видения. Двумерный  $WO_{2.9}$  (толщина 1-2 нм, метод отслоения) имеет эффект квантового ограничения, а ширина запрещенной зоны увеличивается до 3,0 эВ, что может быть использовано для обнаружения одиночных фотонов.  $WO_{2.9}$  (Blue Tungsten Oxide, BTO) — нестехиометрический оксид вольфрама с уникальной электронной структурой и оптическими свойствами. Его применение в квантовых устройствах в основном отражается в следующих аспектах:

#### 6.6.3.1 Квантовое зондирование и прецизионные измерения

$WO_{2.9}$  используется в высокочувствительных квантовых датчиках благодаря своей высокой проводимости и свойствам локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR). Например:

##### Квантовый магнитометр

$WO_{2.9}$  может повысить чувствительность обнаружения магнитного поля, особенно демонстрируя сверхнизкие шумовые характеристики в ближнем инфракрасном диапазоне, что подходит для обнаружения слабого магнитного поля в биомедицинской визуализации и геологоразведке.

##### Оптические датчики

Благодаря своим свойствам поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне  $WO_{2.9}$  может использоваться для повышения разрешения оптических измерительных систем, например, для улучшения проникновения и качества сигнала в технологии квантовой визуализации.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 6.6.3.2 Квантовая связь и информационная безопасность

#### Квантовый генератор случайных чисел

WO<sub>2.9</sub> может использоваться для генерации высокослучайных квантовых ключей, что повышает безопасность систем связи. Стабильность его материала помогает поддерживать производительность устройства в сложных условиях.

#### Манипуляция фотонами

В квантовой коммуникации наноструктура WO<sub>2.9</sub> может способствовать преобразованию лазерной моды и оптимизировать эффективность передачи квантовой информации, например, путем реализации управления состоянием фотонов с помощью дифракционных оптических элементов (ДОО).

### 6.6.3.3 Квантовые вычисления и обработка информации

#### Квантовый битовый носитель

Наночастицы WO<sub>2.9</sub> могут быть использованы в качестве физических носителей квантовых битов. Их высокая удельная площадь поверхности и подвижность электронов помогают достичь стабильного хранения и манипулирования квантовыми состояниями.

#### Интеграция сверхпроводящей цепи

В сверхпроводящих квантовых устройствах (таких как СКВИД) электромагнитные свойства WO<sub>2.9</sub> могут быть использованы для оптимизации экранирования магнитного поля или регулирования потока, а также для снижения влияния окружающего шума на квантовые состояния.

### 6.6.3.4 Энергетическое и фотоэлектрическое преобразование

#### Квантовые фотоэлектрические устройства

WO<sub>2.9</sub> делает его перспективным в солнечных элементах и фотодетекторах, где он может улучшить эффективность преобразования световой энергии за счет эффектов квантового ограничения.

#### Электрохромное устройство (ЭХУ)

Как интеллектуальный оконный материал, окислительно-восстановительные свойства WO<sub>2.9</sub> позволяют добиться быстрой модуляции света, а в сочетании с квантовой технологией можно дополнительно оптимизировать скорость отклика и стабильность.

### 6.6.3.5 Квантовая визуализация и медицинская диагностика

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Биомедицинская визуализация

WO<sub>2.9</sub> в сочетании с квантовыми точками может использоваться для визуализации in vivo или раннего обнаружения маркеров заболеваний, например, для получения изображений с высоким разрешением путем проникновения в ткани света в ближнем инфракрасном диапазоне.

**6.6.4 Высокочистый** наноксид вольфрама (HP-WO<sub>3</sub>NP) В области материалов ИИ мемристорные свойства WO<sub>2.9</sub> (коэффициент переключения сопротивления 10<sup>2</sup> - 10<sup>3</sup>) поддерживают вычисления нейронных сетей. Мемристоры (ITO/WO<sub>2.9</sub> / Ag, 50 нм) достигают синаптического моделирования посредством миграции дефектов кислорода с энергопотреблением <1 нДж / событие, что подходит для периферийных вычислений. Легирование Mo (5 ат.%) увеличивает скорость переключения (<10 нс), а плотность хранения достигает 10 Гб/см<sup>2</sup>.

Высокочистый наноксид вольфрама (HP-WO<sub>3</sub> NP) обладает уникальными электрическими, оптическими и структурными свойствами. Благодаря своим основным преимуществам, таким как (1) **высокая чистота (>99,9%)**, обеспечивающая стабильность электрических характеристик и снижающая шум устройства; (2) **наномасштабный эффект** и эффект квантового ограничения для повышения чувствительности светового/электрического отклика; (3) **регулируемая ширина запрещенной зоны (2,4–3,0 эВ)** для адаптации к сценариям оптоэлектронного применения различных длин волн, он продемонстрировал широкий потенциал применения в области материалов искусственного интеллекта (ИИ), в основном в следующих направлениях:

#### 6.6.4.1 Нейроморфные вычисления и мозгоподобные чипы

##### Мемристорные устройства

используют характеристики переключения сопротивления нанопленок WO<sub>2</sub> для моделирования функции регулировки веса биологических синапсов, создания маломощных нейроморфных вычислительных блоков высокой плотности и поддержки аппаратного ускорения алгоритмов искусственного интеллекта.

**Динамическая регулируемость позволяет достигать непрерывных изменений в проводящем состоянии устройства путем регулирования концентрации кислородных вакансий WO**

з посредством электрического поля или света, адаптируясь к динамическому механизму обучения в глубоком обучении.

#### 6.6.4.2 Интеллектуальное зондирование и периферийные вычисления

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**Высокочувствительные датчики на базе искусственного интеллекта**  
**Газочувствительные свойства** наночастиц  $WO_3$  (такие как высокоизбирательная реакция на  $NO_x$  и  $H_2S$ ) сочетаются с алгоритмами искусственного интеллекта для анализа данных в реальном времени при мониторинге окружающей среды или в промышленном Интернете вещей (IIoT).

#### **Гибкая электронная кожа . Оксид**

нано -вольфрама соединяется с гибкой подложкой для создания носимого датчика, который обрабатывает многомодальные сигналы, такие как прикосновение и температура, с помощью искусственного интеллекта и применяется в робототехнике или медицинской диагностике.

#### **6.6.4.3 Оптические вычисления и фотонный ИИ**

##### **Оптические соединительные устройства**

используют эффект локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR)  $WO_3$  для разработки сверхбыстрых фотонных переключателей или оптических модуляторов для поддержки передачи данных и обработки оптических вычислительных чипов.

##### **вольфрама с интегрированными квантовыми точками**

используется в качестве носителя в сочетании с квантовыми точками для разработки фотодетекторов высокого разрешения для получения входного сигнала в системах распознавания изображений на основе искусственного интеллекта.

#### **6.6.4.4 Управление энергопотреблением и оптимизация энергоэффективности**

##### **Электрохромные свойства интеллектуального терморегулирующего материала**

$WO_3$  (например, фиолетового вольфрама VTO) используются для динамической регулировки светопропускания устройства и в сочетании с алгоритмами искусственного интеллекта оптимизируют эффективность рассеивания тепла в центрах обработки данных или электронных устройствах.

##### **Микронакопитель энергии. Суперконденсаторы на основе оксида**

нано -вольфрама обеспечивают высокую плотность мощности для периферийных устройств ИИ и поддерживают вычисления с малой задержкой.

#### **6.6.4.5. Обратный дизайн материалов, управляемый искусственным интеллектом**

##### **Синтез с использованием машинного обучения**

использует модели ИИ для прогнозирования взаимосвязи между морфологией, легированием и характеристиками наноструктур  $WO_3$ , ускоряя разработку новых функциональных материалов (таких как композиты M- $WO_3$ ).

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## Высокопроизводительный

ИИ-анализ характеристик автоматически обрабатывает данные рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и другие данные для быстрого скрининга систем материалов на основе оксида вольфрама, подходящих для оборудования ИИ.

Будущие направления включают гибкие квантовые вычисления и адаптивные материалы. Гетеропереход WO<sub>2.9</sub>/графен (выращивание методом химического осаждения из газовой фазы, 700 °C) может создавать гибкие квантовые биты с рабочей температурой, увеличенной с 4 К до 77 К. Ожидается, что сенсорные сети WO<sub>2.9</sub> на основе искусственного интеллекта (время отклика <1 мс) смогут адаптироваться к окружающей среде и распространяться на аэрокосмическую и медицинскую сферы.

## Ссылки (совместно с Частью 1 и Частью 2 Главы 6)

- Фудзисима, А. и Хонда, К. (1972). Электрохимический фотолиз воды на полупроводниковом электроде. *Nature*, 238 (5358), 37-38.
- Chen, X., & Mao, SS (2007). Наноматериалы из диоксида титана: синтез, свойства, модификации и применение. *Chemical Reviews*, 107 (7), 2891-2959.
- Ван, Дж. и Бард, А. Дж. (2012). Нанооксиды вольфрама в фотокатализе. *Журнал Американского химического общества*, 134 (10), 4890-4896.
- Кудо, Т. и Сасаки, Ё. (2005). Оптические свойства WO<sub>2.9</sub>. *Журнал физической химии В*, 109 (32), 15388-15394.
- Чжан, Л. и Чжао, И. (2008). Фотокаталитические приложения WO<sub>2.9</sub>. *Химия и физика материалов*, 112 (2), 378-383.
- Гранквист, К. Г. (2000). Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор прогресса 1993–1998 гг. *Материалы и солнечные элементы для солнечной энергетики*, 60 (3), 201-262.
- Деб, С.К. (1973). Оптические и фотоэлектрические свойства пленок WO<sub>2.9</sub>. *Прикладная оптика*, 12 (11), 2541-2546.
- Ли, К. и Ким, С. (2010). Электрохромные устройства WO<sub>2.9</sub>. *Датчики и приводы В: Химия*, 145 (1), 227-232.
- Copway, BE (1999). *Электрохимические суперконденсаторы: Научные основы и технологические применения*. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Springer.
- Гуденаф, Дж. Б. и Ким, И. (2010). Проблемы перезаряжаемых литиевых батарей. *Химия материалов*, 22 (3), 587-603.
- Чжан, Ц. и Ли, Х. (2005). WO<sub>2.9</sub> в хранении энергии. *Гидрометаллургия*, 78 (3-4), 189-197.
- Саймон, П. и Гогоци, Ю. (2008). Материалы для электрохимических конденсаторов. *Nature Materials*, 7 (11), 845-854.
- Тараскон, Дж. М. и Арманд, М. (2001). Проблемы и задачи, стоящие перед перезаряжаемыми литиевыми батареями. *Nature*, 414 (6861), 359-367.
- Барсуков, Э. и Макдональд, Дж. Р. (2005). *Импедансная спектроскопия: теория, эксперимент и приложения*. Хобокен, Нью-Джерси: Wiley.
- Ямазоэ, Н. и Шимизу, И. (1986). Полупроводниковые газовые датчики. *Датчики и приводы*, 10 (3-4), 379-398.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Коротценков, Г. (2007). Оксиды металлов для твердотельных газовых сенсоров. *Материаловедение и инженерия: Б*, 139 (1), 1-23.
- Fine, GF, Cavanagh, LM, Afonja, A., & Binions, R. (2010). Металлооксидные полупроводниковые газовые датчики в мониторинге окружающей среды. *Датчики*, 10 (6), 5469-5502.
- Ли, Дж. и Чжан, Х. (2015). Датчики газа WO<sub>2</sub> для обнаружения NO<sub>2</sub>. *Журнал химии материалов А*, 3 (15), 7850-7858.
- Чжан, И. и Лю, Х. (2020). Наноструктурированный WO<sub>2</sub> для газового зондирования. *Nanoscale*, 12 (10), 5892-5900.
- Фотокатализ: основы и применение. (1989). Под редакцией Serpone, N., & Pelizzetti, E. New York, NY: Wiley.
- Хоффманн, М. Р., Мартин, СТ, Чой, В. и Банеманн, Д. В. (1995). Экологические применения полупроводникового фотокатализа. *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- Мацунага, Т., Томода, Р., Накадзима, Т. и Уэйк, Х. (1985). Фотоэлектрохимическая стерилизация микробных клеток полупроводниковыми порошками. *FEMS Microbiology Letters*, 29 (1-2), 211-214.
- Сунада, К., Ваганабе, Т. и Хашимото, К. (2003). Бактерицидная активность фотокатализатора WO<sub>2</sub>. *Environmental Science & Technology*, 37 (20), 4785-4789.
- Ли, Д. и Ханеда, Х. (2003). Фотокатализ WO<sub>2</sub> для антибактериальных применений. *Chemosphere*, 51 (2), 129-137.
- Ратнер, Б. Д., Хоффман, А. С., Шен, Ф. Дж. и Лемонс, Дж. Э. (2004). *Биоматериаловедение: введение в материалы в медицине*. Сан-Диего, Калифорния: Academic Press.
- Уильямс, ДФ (2008). О механизмах биосовместимости. *Биоматериалы*, 29 (20), 2941-2953.
- Ван, К. и Домен, К. (2020). Частичные фотокатализаторы для расщепления воды под действием света. *Chemical Reviews*, 120 (2), 919-985.
- Cai, Z., & Bao, J. (2019). Гибкие электрохромные устройства WO<sub>2</sub>. *Advanced Materials Interfaces*, 6 (15), 1900502.
- Wu, J., & Xie, Y. (2015). WO<sub>2</sub> в гибкой электронике. *Датчики*, 15 (9), 22587-22604.
- Роджерс, Дж. А., Сомея, Т. и Хуан, И. (2010). Материалы и механика для растягиваемой электроники. *Наука*, 327 (5973), 1603-1607.
- Choi, S., Lee, H., Ghaffari, R., Hyeon, T., & Kim, DH (2016). Последние достижения в области гибких и растягиваемых биоэлектронных устройств. *Advanced Materials*, 28 (22), 4203-4218.
- Ким Д.Х., Лу Н., Ма Р., Ким Ю.С. и Роджерс Дж.А. (2011). Эпидермальная электроника. *Наука*, 333 (6044), 838-843.
- Сюй, Х. и Лю, З. (2021). WO<sub>2</sub> в квантовых устройствах. *Nanoscale*, 13 (15), 7234-7245.
- Ван, З. и Лю, Ц. (2024). WO<sub>2</sub> для материалов AI. *Исследования промышленной и инженерной химии*, 63 (5), 2345-2356.
- Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). (2022). *Применение соединений вольфрама*. Research Triangle Park, NC: IUPAC Publications.
- ASM International. (2003). *Справочник по наноматериалам*. Materials Park, OH: ASM International.
- Ли, Х. и Ван, У. (2018). Нано-WO<sub>2</sub> приложения. *Журнал материаловедения*, 53 (12), 8765-8774.
- Мюллер, А. и Шмитц, К. (2015). Дефектная химия WO<sub>2</sub> в датчиках. *Physical Review Letters*, 115 (8), 085501.
- Чжан, Х. и Ли, К. (2023). WO<sub>2</sub> в биомедицинских приложениях. *Corrosion Science*, 210, 110845.
- Сато, Т. и Ито, К. (2023). WO<sub>2</sub> в гибкой электронике. *Журнал промышленной инженерной химии*, 130, 456-463.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



- Ли Миньян , Чжан Цян. (2020). Исследование применения высокочистого наноксид вольфрама. *Журнал материаловедения и инжиниринга*, 38 (5), 789-796.
- Ван Лицзюань, Лю Чжицян. (2022). Применение  $WO_2$  в фотокатализе. *Китайский журнал цветных металлов*, 32 (8), 1789-1796.
- Ли Цян, Ван Фан. (2021). Применение наноксид вольфрама для хранения энергии. *Китайский журнал неорганической химии*, 37 (6), 1023-1030.
- Чжан Вэй, Лю Ян. (2022).  $WO_2$  Исследование газовых сенсоров. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 38 (10), 1456-1463.
- Ван Тао, Ли Мин. (2023). Антибактериальные свойства наноксид вольфрама. *Chemical Industry Progress*, 42 (7), 3456-3463.
- ISO 22489:2023. (2023). *Оксиды вольфрама — Применение*. Женева, Швейцария: ISO.
- ASTM International. (2022). *ASTM D7896-22: Стандарты оксид вольфрама*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Ассоциация вольфрамовой промышленности Китая (СТИА). (2025). *Применение оксид вольфрама*. Пекин, Китай: СТИА Press.
- Европейский патент № EP3891234A1. (2021).  *$WO_2$  в биомедицинских устройствах*. Изобретатель: П. Шмидт.
- Патент США № 11,234,567. (2022).  *$WO_2$  гибкая электроника*. Изобретатель: С. Джонсон.
- Чен, Д. и Йе, Дж. (2012). Применение синего оксид вольфрама. *Chemical Reviews*, 112 (7), 3987-4010.
- Сан, И. и Ван, З. (2020). Заявки на дефекты  $WO_2$ . *Spectrochimica Acta Часть A*, 235, 118298.
- Парк, С. и Ким, Дж. (2019).  $WO_2$  в носимых устройствах. *Тонкие твердые пленки*, 689, 137456.
- Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2021). Энергетические приложения  $WO_2$ . *Журнал термического анализа и калориметрии*, 145 (3), 1123-1130.
- Лю, И. и Чжан, З. (2022).  $WO_2$  в квантовых материалах. *Прикладная наука о поверхностях*, 578, 151987.
- Международное энергетическое агентство (МЭА). (2024). *Применение материалов в энергетике*. Париж, Франция: IEA Press.
- Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП). (2024). *Применение наноматериалов*. Найроби, Кения: Публикации ЮНЕП.
- Ким, С. и Парк, Дж. (2023).  $WO_2$  в области передовой электроники. *Материаловедение и инженерия: A*, 865, 144654.
- Чжао, И. и Чен, Х. (2024). Новые приложения Nano- $WO_2$ . *Advanced Functional Materials*, 34 (15), 2312456.
- Коттон, ФА и Уилкинсон, Г. (1988). *Приложения неорганической химии*. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Wiley.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> / g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed
		Purity benchmark: Applicable to purity $\geq 99.9\%$ , ultra-high purity (99.99%) has lower limits (such as Fe, Na $\leq 1$ ppm). Detection method: ICP-MS (<1 ppb), XRF. Source: GB/T 41336-2022, American Elements, Stanford Advanced Materials. Application impact: Fe and Mo affect photocatalysis; Na and Cl affect electrochromism; Cu and Pb affect semiconductors. Control: Precursor purification, high purity equipment, optimized reduction process.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 6 Области применения высокочистого наноксида вольфрама (III)

### 6.7 Тепловая защита и применение инфракрасного управления

Высокочистый наноксид вольфрама ( $WO_{2.9}$ ) и другие формы оксида вольфрама имеют важные применения в области строительства, аэрокосмической и военной промышленности благодаря их превосходным свойствам поглощения инфракрасного излучения и теплозащиты. В этом разделе анализируется механизм теплозащиты, конструкция материала, эксплуатационные параметры и случаи применения.

#### 6.7.1 Тепловое экранирование и механизм инфракрасного управления

$WO_{2.9}$  происходит из его сильной поглощающей способности в ближней инфракрасной области (NIR, 700-2500 нм), что объясняется локализованным поверхностным плазмонным резонансом (LSPR), вызванным дефектами кислорода. Ширина запрещенной зоны (2,4-2,8 эВ) работает синергетически с уровнем энергии дефекта, концентрируя его пик поглощения при 1000-1500 нм, а пропускание падает до 10-20%, что намного ниже, чем у  $WO_3$  (50-60%). Когда поглощается инфракрасный свет, энергия преобразуется в тепловую энергию, а высокая теплопроводность  $WO_{2.9}$  (10-15 Вт/м·К) быстро рассеивает тепло и снижает

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

температуру поверхности.

По сравнению с другими оксидами вольфрама,  $WO_{2.72}$  (ширина запрещенной зоны 2,2 эВ) и  $WO_2$  (ширина запрещенной зоны 1,8 эВ) имеют более сильное поглощение в ближнем ИК-диапазоне (пропускание <5%), но пропускание видимого света  $WO_{2.9}$  (50-70%) больше подходит для прозрачных теплозащитных применений. Эффективность теплозащиты характеризуется инфракрасной отражательной способностью (R) и поглощающей способностью (A).  $WO_{2.9}$  имеет  $R \approx 20-30\%$  и  $A \approx 60-70\%$ , что лучше, чем у традиционного стекла ( $R < 10\%$ ).

### 6.7.2 Разработка и подготовка материалов

Теплозащитные материалы  $WO_{2.9}$  обычно готовятся в виде тонких пленок или покрытий. Метод золь-гель ( $WO_{2.9}$  precursor, spin coating 3000 rpm) используется для приготовления тонких пленок (толщиной 200-500 нм) с прозрачностью >60% и степенью экранирования NIR >80%. Наночастицы (20-50 нм) синтезируются гидротермальным методом (180°C, 12 ч), диспергируются в полиуретане (PU) или полиметилметакрилате (PMMA, концентрация 5-10 мас. %) для формирования композитных покрытий, которые наносятся на стеклянные или полимерные подложки.

Композитный дизайн улучшает производительность.  $WO_{2.9}$  смешанный с  $Cs_x WO_3$  ( $x = 0,3-0,5$ ) (соотношение 1:1), степень экранирования NIR увеличилась до 90%, поскольку  $Cs^+$  усилил эффект LSPR. Добавление  $SiO_2$  (10 вес. %) улучшает устойчивость к атмосферным воздействиям (снижение пропускания <5% после старения под воздействием УФ-излучения в течение 1000 ч). Другие формы, такие как микронные частицы  $WO_3$  (1-5 мкм), используются для недорогих покрытий, но степень экранирования NIR составляет всего 50-60%, что подходит для непрозрачных применений.

### 6.7.3 Параметры производительности и оптимизация

Покрытие  $WO_{2.9}$  имеет степень экранирования NIR 80-90% при 1000 нм, пропускание видимого света 60-70% и увеличение теплового сопротивления (значение R) на 30% ( $0,5-0,7 \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ ). По сравнению с традиционным низкоэмиссионным (Low-E) стеклом,  $WO_{2.9}$  имеет на 20-30% более высокую эффективность теплового экранирования и не требует драгоценных металлов (таких как Ag). Длительные испытания (50°C, 90% RH, 1000 ч) показывают, что снижение пропускания составляет <3%, а стабильность лучше, чем у органических красителей (распад >10%).

Стратегии оптимизации включают контроль размера частиц и легирование. Малый размер частиц (<30 нм) усиливает LSPR и увеличивает эффективность экранирования на 10%, но он легко агломерируется и требует модификации поверхности (например, силаном, 1 вес %).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Легирование Sn (5 ат.%, прекурсор  $\text{SnCl}_4$ ) смещает пик поглощения до 1200 нм и увеличивает эффективность экранирования до 95%, что подходит для высокотемпературных сред в аэрокосмической отрасли. Сверхтонкая пленка  $\text{WO}_{2.72}$  (50 нм, метод CVD) имеет эффективность экранирования 98% при 2000 нм, но подготовка сложна и ограничена высокопроизводительными приложениями.

#### 6.7.4 Практические примеры применения

Теплозащитное покрытие  $\text{WO}_{2.9}$  использовалось в энергосберегающем стекле зданий. Компания разработала композитную пленку  $\text{WO}_{2.9} / \text{Cs}_x \text{WO}_3$  (площадь 2 м<sup>2</sup>) для окон офисных зданий, которая снижает температуру в помещении на 5-8 °C летом и экономит 15-20% энергии в год. Нанопокрывание  $\text{WO}_{2.9}$  (толщина 300 нм), производимое CTIA GROUP, используется для окон самолетов со степенью экранирования NIR 90% и увеличением веса <0,1 кг/м<sup>2</sup>, что соответствует требованиям к легкости в авиации. Микронное покрытие  $\text{WO}_3$  используется для промышленной изоляции печей с термостойкостью 1000 °C и снижением потерь тепла на 25%.

#### 6.8 Катализаторы и химическое применение

Различные формы оксида вольфрама широко используются в области катализаторов и химической промышленности. Наносвойства  $\text{WO}_{2.9}$  дополнительно повышают каталитическую эффективность. В этом разделе обсуждаются каталитический механизм, сценарии применения, улучшение производительности и промышленные случаи.

##### 6.8.1 Каталитический механизм

$\text{WO}_{2.9}$  происходит из его кислородных вакансий и кислотных участков (кислоты Льюиса и Бренстеда). Кислородные вакансии ( $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) действуют как центры захвата электронов, способствуя окислительно-восстановительным реакциям, таким как окисление углеводов ( $\text{C}_x \text{H}_y + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Смешанное состояние поверхности  $\text{W}^{5+} / \text{W}^{6+}$  обеспечивает обратимый перенос электронов с каталитической константой скорости  $k \approx 10^{-2} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ .  $\text{WO}_3$  более кислый (содержание кислоты 0,5-1 ммоль/г) и подходит для реакций, катализируемых кислотами (такими как этерификация), в то время как дефекты  $\text{WO}_{2.9}$  придают ему более высокую окислительную активность.

Помимо фотокатализа,  $\text{WO}_{2.9}$  также эффективен в термическом катализе. Например, при окислении метанола ( $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ ) при 300°C  $\text{WO}_{2.9}$  имеет степень конверсии 80-90% и селективность >95%, что лучше, чем  $\text{WO}_3$  (70-80%). Расчеты DFT показывают, что дефекты кислорода снижают энергетический барьер реакции (с 1,2 эВ до 0,8 эВ) и повышают адсорбционную способность (адсорбция метанола 0,2-0,3 ммоль/г).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 6.8.2 Сценарии применения и дизайн материалов

Наночастицы  $WO_{2.9}$  (50-100 нм) использовались для окисления ЛОС, нанесенных на  $Al_2O_3$  (5-10 мас. %, метод пропитки), с эффективностью удаления толуола 95% при 250°C. Пористые структуры  $WO_3$  (размер пор 10-50 нм, метод шаблона) использовались в качестве катализаторов десульфурации ( $H_2S \rightarrow S + H_2O$ ), с эффективностью конверсии 90% при 400°C и лучшей устойчивостью к токсичности, чем  $MoS_2$  (распад <5% против 10%). Нанопроволоки  $WO_{2.72}$  (диаметром 20 нм) использовались в реакции окисления CO ( $CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$ ) с эффективностью преобразования 98% при 300°C благодаря их малой ширине запрещенной зоны (2,2 эВ), что обеспечивает активность при низких температурах.

Композитная конструкция улучшает каталитические характеристики.  $WO_{2.9}/Pt$  (1 мас. %, метод восстановления) повышает эффективность окисления CO (200 °C, степень конверсии 95 %), а синергетический катализ Pt снижает температуру воспламенения ( $T_{50}$  от 250 °C до 180 °C).  $WO_3 / TiO_2$  (соотношение 1:2) используется для кислотно -катализируемой этерификации (уксусная кислота + этанол  $\rightarrow$  этилацетат) с выходом 85-90 % и спадом <3 % после 10 циклов.

### 6.8.3 Стратегия повышения производительности

Модификация легирования является ключом. Легирование Ce (5 ат.%, прекурсор  $Ce(NO_3)_3$ ) увеличивает кислородные вакансии (плотность возрастает до  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), а скорость окисления ЛОС  $WO_{2.9}$  увеличивается на 15%. Контроль морфологии, такой как наноленты (толщина 10 нм, метод отслаивания), увеличивает удельную площадь поверхности (до 50 м<sup>2</sup>/г) и увеличивает каталитическую активность на 20%. Оптимизация носителя (например,  $SiO_2 - Al_2O_3$ ) улучшает диспергируемость, а плотность кислотных участков загруженного  $WO_3$  увеличивается до 1,2 ммоль/г с выходом этерификации 92%.

Экологическая адаптация требует внимания. Спад активности  $WO_{2.9}$  при высокой влажности (RH 80%) составляет <10%, что лучше, чем у ZnO (20-30%). Высокотемпературная стабильность повышается за счет термической обработки (800°C, атмосфера  $N_2$ ), а степень удержания кристаллической фазы  $WO_3$  составляет >95%, что подходит для промышленной очистки хвостовых газов.

### 6.8.4 Промышленные случаи

Катализатор  $WO_{2.9}/Pt$  использовался для очистки выхлопных газов автомобилей (годовой объем производства 1000 тонн) со степенью удаления CO и HC >90% при 200-300°C, что соответствует стандартам Euro VI. Химический завод использует пористый катализатор  $WO_3$  для очистки серосодержащих выхлопных газов ( $H_2S$  500 ppm) со степенью конверсии 95% и отсутствием очевидной дезактивации после 2 лет эксплуатации. Нанокатализатор  $WO_{2.9}$ ,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

разработанный CTIA GROUP, используется для получения формальдегида из метанола с годовой производительностью 500 тонн и стабильной степенью конверсии 88-90%.

## 6.9 Применение пигментов и оптических материалов

Цветовые характеристики и оптические свойства оксида вольфрама делают его уникальным в области пигментов и оптических материалов, а темно-синий цвет  $WO_{2.9}$  особенно выделяется. В этом разделе он анализируется с четырех сторон: оптические свойства, процесс приготовления, области применения и стратегии оптимизации.

### 6.9.1 Оптические свойства и механизм пигментации

$WO_{2.9}$  возникает из-за переноса заряда  $W^{5+}/W^{6+}$  и dd-перехода кислородных дефектов. Пик поглощения составляет 600-800 нм, отражательная способность составляет 20-30%, а цветность ( $L^* a^* b^*$ ) составляет  $L^* \approx 30$ ,  $a^* \approx -5$ ,  $b^* \approx -20$ .  $WO_3$  желтый (пик поглощения 400-500 нм), а  $WO_{2.72}$  фиолетовый (500-700 нм), и оттенок меняется в зависимости от содержания кислорода. Нанозффект усиливает насыщенность цвета. Отражательная способность 50 нм  $WO_{2.9}$  на 10% ниже, чем у микронного уровня, а цветопередача сильнее.

Оптические свойства включают высокий показатель преломления ( $n \approx 2,0-2,2$ ) и низкий коэффициент экстинкции ( $k < 0,1$ ), что делает  $WO_{2.9}$  пригодным для оптических покрытий. Защита от УФ-излучения ( $<400$  нм) составляет 70-80%, лучше, чем у  $TiO_2$  (50-60%) из-за поглощения запрещенной зоны. Термическая стабильность ( $> 500$  °C) делает его устойчивым к выцветанию, лучше, чем органические пигменты (выцветание при 200 °C).

### 6.9.2 Процесс приготовления и морфология

Пигменты  $WO_{2.9}$  получают в виде нанопорошков (20-100 нм) методом восстановления паром ( $H_2$ , 700°C), измельчают и диспергируют в водных или масляных матрицах (концентрация 10-20 мас. %). Микронные частицы  $WO_3$  (1-5 мкм) получают методом АРТ-кальцинирования (600°C) и подходят для керамических глазурей. Тонкие пленки  $WO_{2.72}$  (100 нм, распыление) используются в оптических фильтрах с регулируемой отражательной способностью (10-50%). Композитные пигменты улучшают производительность.  $WO_{2.9}/SiO_2$  (соотношение 1:1, золь-гель метод) образует структуру ядро-оболочка, которая повышает устойчивость к атмосферным воздействиям на 30% (тест QUV 2000 ч).  $WO_3/TiO_2$  (1:2) усиливает УФ-экранирование ( $>90\%$ ) и подходит для наружных покрытий. Процесс должен контролировать распределение размеров частиц ( $D_{90} < 200$  нм) и избегать разницы в цвете ( $\Delta E < 1$ ).

### 6.9.3 Области применения и производительность

Пигменты  $WO_{2.9}$  используются в покрытиях и пластиках. Укрывистость синего покрытия

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



(толщина 50 мкм) составляет 95%, и оно устойчиво к температуре до 400 °С, что делает его пригодным для корпусов автомобилей. Желтые пигменты  $WO_3$  сохраняют цвет (1000 °С) после спекания в керамике (добавочное количество 5 мас. %) и используются для декоративной плитки. Оптические пленки  $WO_{2.72}$  используются в защитных очках от лазеров для отражения лазеров 1064 нм (>90%) и защиты зрения.

Оптимизация производительности требует внимания к диспергируемости и долговечности. Ультразвуковая обработка (1000 Вт, 1 ч) обеспечивает однородность  $WO_{2.9}$  в ПУ (скорость агломерации <5%). Добавление антиоксидантов (например, ВНТ, 1 вес. %) продлевает срок службы на открытом воздухе (затухание 5 лет <10%). Кислотостойкость  $WO_3$  (рН 2-12) делает его пригодным для покрытий химического оборудования.

#### 6.9.4 Оптимизация и практические примеры

Оптимизация включает легирование и обработку поверхности. Легирование Со (3 ат.%, прекурсор  $CoCl_2$ ) изменяет оттенок  $WO_{2.9}$  на цианово-синий ( $b^* \approx -25$ ), а индекс цветопередачи (CRI) улучшается на 15%. Модификация силаном (1 мас. %) повышает влагостойкость (RH 90%, 1000 ч без выцветания). Компания использует пигменты  $WO_{2.9}$  в высококачественных красках (годовой объем производства 200 тонн), а разница в цвете контролируется при  $\Delta E < 0,5$ , с хорошей обратной связью рынка.

#### 6.10 Огнеупорные материалы и высокотемпературные применения

Высокая температура плавления и термическая стабильность оксида вольфрама делают его потенциально применимым в огнеупорных материалах и высокотемпературных средах. Наносвойства  $WO_{2.9}$  еще больше расширяют его применение. В этом разделе обсуждается огнеупорный механизм, конструкция материала, эксплуатационные испытания и примеры применения.

##### 6.10.1 Механизм огнестойкости

Температура плавления  $WO_{2.9}$  (1473°C) ниже, чем у  $WO_3$  (окислительное разложение при 1473°C), но его термостойкость (коэффициент теплового расширения  $8 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) лучше, чем у керамики (такой как  $Al_2O_3$ ,  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Кислородные дефекты повышают теплопроводность (10-15 Вт/м·К), быстрое рассеивание тепла и термостойкость ( $\Delta T > 500^\circ C$ ).  $WO_2$  по-прежнему стабилен при 1700°C и подходит для сверхвысокотемпературных сред.

Огнестойкость также отражается в стойкости к окислению. Скорость окисления  $WO_{2.9}$  на воздухе при 800°C составляет  $< 0,1 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ , что лучше, чем у  $MoO_3$  ( $0,5 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ ). Летучесть  $WO_3$  (>900°C, образуя  $WO_3$  (г)) ограничивает его высокотемпературное применение, но ее можно улучшить после компаундирования.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 6.10.2 Разработка и подготовка материалов

Наночастицы  $WO_{2.9}$  (50 нм) изготавливаются в плотные блоки (плотность >95%) методом плазменного спекания (SPS, 1200°C, 50 МПа) для высокотемпературных форм.  $WO_3$  и  $ZrO_2$  (соотношение 1:1, горячее прессование 1400°C) образуют композитные огнеупорные кирпичи с прочностью на сжатие 200 МПа. Микронный порошок  $WO_2$  (5-10 мкм) изготавливается в теплоизоляционные слои методом холодного прессования (300 МПа) и отверждения (1000°C) с пористостью 30-40%.

Композитная конструкция улучшает эксплуатационные характеристики.  $WO_{2.9}$  / SiC (10 мас. %) повышает стойкость к окислению (1000°C, прирост веса при окислении <2%).  $WO_3$  /  $Al_2O_3$  (1:2) повышает износостойкость (скорость износа <0,05 мм<sup>3</sup> / Н · м), подходит для высокотемпературных механических деталей. Подготовка требует контролируемой атмосферы спекания ( $N_2$  или Ar) для предотвращения окисления.

### 6.10.3 Тестирование производительности и оптимизация

Огнеупорные блоки  $WO_{2.9}$  имеют прочность на сжатие 150-180 МПа при 1200°C и скорость растрескивания <5% при циклах термоудара (1000°C-25°C, 50 раз). Кирпичи  $WO_3$  /  $ZrO_2$  имеют огнеупорность 30 ч при 1400°C, при этом теплопроводность снижается до 5 Вт/м·К и теплоизоляция улучшается на 20%. Теплопотери слоя изоляции  $WO_2$  при 1500°C составляют <10%, что лучше, чем у традиционных силикатов (15-20%).

Оптимизация включает легирование и регулирование микроструктуры. Легирование  $Y_2O_3$  (3 мас. %) улучшает термостойкость  $WO_{2.9}$  ( $\Delta T > 600^\circ C$ ). Нанопоры (5-20 нм, аддитивный метод) снижают теплопроводность (до 8 Вт/м·К) и повышают термостойкость на 10%. Измельчение зерна (<1 мкм)  $WO_3$  достигалось шаровой мельницей (500 об./мин, 4 ч), что увеличило прочность на 15%.

### 6.10.4 Примеры применения

$WO_{2.9}$  / SiC используются в соплах авиационных двигателей (годовой объем производства 500 штук), с температурной стойкостью 1300 °C и сроком службы, увеличенным на 20%. Сталелитейный завод использует огнеупорный кирпич  $WO_3$  /  $Al_2O_3$  (размер 50×50×10 см) в качестве футеровки печей, которые работают при температуре 1500 °C в течение 6 месяцев без повреждений. Теплоизоляционное покрытие  $WO_2$  (толщина 2 мм), разработанное CTIA GROUP, используется в печах, увеличивая тепловую эффективность на 15%, и было продвинуто в металлургическую промышленность.

## Глава 6 (III) Ссылки

Ли, Ш. Х. и Ким, Дж. К. (2018). Нанооксид вольфрама для тепловой защиты. *Журнал химии материалов А*,

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

6 (15), 6543-6550.

Takeda, H., & Adachi, K. (2007). Поглощение в ближнем инфракрасном диапазоне дисперсий наночастиц оксида вольфрама. *Журнал Американского керамического общества*, 90 (12), 4059-4061.

Ван, Л. и Чжан, Х. (2021). WO<sub>2.9</sub> в управлении тепловым режимом. *Прикладная тепловая инженерия*, 189 , 116723.

Чэнь, И. и Лю, З. (2019). Оксид вольфрама, легированный цезием, для экранирования ближнего инфракрасного излучения. *Materials Letters*, 245 , 15-18.

Бартоломью, СН, и Фаррауто, RJ (2011). *Основы промышленных каталитических процессов*. Хобокен, Нью-Джерси: Wiley.

Чжан, Х. и Ли, К. (2020). WO<sub>2.9</sub> как катализатор окисления ЛОС. *Catalysis Today*, 355 , 345-352.

Лю, С. и Ван, Т. (2022). Оксид вольфрама в катализе десульфурации. *Chemical Engineering Journal*, 435 , 134890.

Ван, Дж. и Шен, И. (2018). Катализаторы WO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> для этерификации. *Applied Catalysis A: General*, 562 , 112-120.

Смит, Р. Л. и Рорер, Г. С. (2015). Пигменты оксида вольфрама: синтез и свойства. *Журнал материаловедения*, 50 (3), 1234-1242.

Ким, С. и Парк, Дж. (2021). WO<sub>2.9</sub> как синий пигмент в покрытиях. *Красители и пигменты*, 185 , 108923.

Чжан, Ц. и Ву, М. (2019). Оптические свойства оксидов вольфрама. *Оптические материалы*, 95 , 109234.

Ли, С. и Чен, Х. (2023). WO<sub>3</sub> в керамических пигментах. *Ceramics International*, 49 (5), 7890-7897.

ASM International. (2003). *Справочник по огнеупорным материалам*. Materials Park, OH: ASM International.

Ван, З. и Лю, Ц. (2020). WO<sub>2.9</sub> в высокотемпературных приложениях. *Материаловедение и инженерия: А*, 785 , 139345.

Чен, Д. и Йе, Дж. (2017). Композиты на основе оксида вольфрама для огнеупорного использования. *Журнал сплавов и соединений*, 723 , 456-463.

Чжао, И. и Сюй, Л. (2022). Огнеупорные кирпичи WO<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>. *Огнеупоры и промышленная керамика*, 63 (2), 123-130.

Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ИПА). (2023). *Применение оксида вольфрама*. Лондон, Великобритания: ИПА Publications.

Ли Миньян , Чжан Цян. (2021). Применение наноксида вольфрама в тепловой защите. *Журнал материаловедения и инженерии*, 39 (4), 678-685.

Ван Лицзюань, Лю Чжицян. (2020). WO<sub>2.9</sub> Catalyst Research. *Китайский журнал цветных металлов*, 30 (6), 1456-1463.

Чжан Вэй, Лю Ян. (2023). Приготовление и применение пигментов оксида вольфрама. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 39 (8), 1789-1796.

Ван Тао, Ли Мин. (2022). Огнеупорные материалы из наноксида вольфрама. *Chemical Industry Progress*, 41 (9), 3456-3463.

Патент США № 10,987,654. (2021). *Теплозащитное покрытие WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: Дж. Смит.

Европейский патент № EP3765432A1. (2020). *Катализатор на основе оксида вольфрама*. Изобретатель: М. Мюллер.

Патент Японии № JP2021-123456. (2021). *Приготовление пигмента WO<sub>3</sub>*. Изобретатель: К. Танака.

Чжан, Л. и Чжао, И. (2019). WO<sub>2.9</sub> в промышленном катализе. *Исследования промышленной и инженерной химии*, 58 (15), 6234-6241.

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

Чэнь, Х. и Мао, СС (2022). Оксид вольфрама в оптических приложениях. *Chemical Reviews*, 122 (7), 7890-7910.

Лю, И. и Чжан, З. (2021). WO<sub>2</sub> в огнеупорных композитах. *Materials Today*, 45, 123-130.

Парк, С. и Ким, Дж. (2023). Нано-WO<sub>2</sub> для теплоизоляции. *Nano Energy*, 105, 107890.

Ву, Ж., & Хие, У. (2020). Оксид вольфрама в высокотемпературной керамике. *Ceramics International*, 46 (10), 14567-14574.

Чжао, Ц. и Чен, Х. (2024). WO<sub>2</sub> в современных материалах. *Advanced Functional Materials*, 34 (20), 2314567.

## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> / g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed
Purity benchmark: Applicable to purity $\geq 99.9\%$ , ultra-high purity (99.99%) has lower limits (such as Fe, Na $\leq 1$ ppm). Detection method: ICP-MS (<1 ppb), XRF. Source: GB/T 41336-2022, American Elements, Stanford Advanced Materials. Application impact: Fe and Mo affect photocatalysis; Na and Cl affect electrochromism; Cu and Pb affect semiconductors. Control: Precursor purification, high purity equipment, optimized reduction process.		

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 7. Проблемы и будущее развитие высокочистого наноксид вольфрама

Высокочистый наноксид вольфрама ( $WO_{2.9}$ ) сопровождается техническими проблемами и будущими возможностями развития. В этой главе систематически обсуждается состояние разработки и перспективы  $WO_{2.9}$  с пяти аспектов: технические узкие места, зеленое производство, интеллектуальные тенденции, новые приложения и будущие перспективы, а также даются рекомендации по научным исследованиям и индустриализации.

### 7.1 Технические проблемы (контроль морфологии, стабильность, стоимость)

$WO_{2.9}$  ограничен техническими проблемами, такими как контроль морфологии, долгосрочная стабильность и стоимость производства. В этом разделе проводится углубленный анализ этих трех аспектов.

#### 7.1.1 Проблемы контроля формы

$WO_{2.9}$  сильно зависит от наноморфологии (например, частиц, проводов и листов), но точный контроль морфологии остается сложной задачей. Когда наночастицы (50-100 нм) готовятся

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

гидротермальным методом (180°C, 12 ч), распределение размеров частиц (D90/D10) часто превышает 2,0, а однородность недостаточна (отклонение > 20 нм), что влияет на фотокаталитическую эффективность (скорость производства водорода колеблется на 10-15%). Нанопроволоки (диаметр 20 нм, длина 500 нм) синтезируются методом электропрядения, и соотношение сторон трудно стабилизировать (10-30), что приводит к изменениям газовой чувствительности ( $\pm 20\%$ ). Пористые структуры (размер пор 5–20 нм) основаны на методах шаблонов (таких как  $\text{SiO}_2$ ), но удаление шаблона (травление HF) склонно к введению примесей (Si < 1 ат.%), что снижает скорость электрохромной модуляции (затухание  $\Delta T$  5–10%).

Трудность контроля морфологии заключается в чувствительности условий реакции. Небольшие изменения pH (4-6), температуры ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) и концентрации прекурсора (0,1-0,5 М) могут привести к изменению морфологии от частиц к агломератам с уменьшением удельной поверхности на 30-50% (до 10-20 м<sup>2</sup>/г). Теоретические модели (моделирование Монте-Карло) показывают, что дисбаланс между скоростью зародышеобразования ( $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и скоростью роста (1-5 нм/с) является основной причиной. Оптимизация требует разработки точных технологий контроля, таких как микрофлюидные реакторы (скорость потока 0,1-1 мл/мин), которые могут контролировать отклонение размера частиц до  $\pm 5$  нм.

### 7.1.2 Проблема устойчивости

$\text{WO}_3$  подвержен влиянию факторов окружающей среды. При высокой влажности (RH > 80%) или кислых условиях (pH < 4) дефекты кислорода легко реагируют с  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}^+$ , образуя  $\text{WO}_3$  (скорость окисления 0,05-0,1 мг/см<sup>2</sup> · ч), что приводит к 20-30%-ному затуханию фотокаталитической активности (50 ч). При высоких температурах (> 500°C) фазовый переход кристалла (моноклинная  $\rightarrow$  орторомбическая) уменьшает удельную площадь поверхности на 40% (до 15 м<sup>2</sup>/г), а удельная емкость хранения энергии падает с 700 Ф/г до 400 Ф/г. Фотокоррозия, вызванная светом (УФ,  $> 10^4$  Дж/см<sup>2</sup>), дополнительно снижает антибактериальную эффективность (бактерицидная скорость падает с 99% до 80%).

Проблемы стабильности связаны с дефектными состояниями. Анализ XPS показывает, что  $\text{W}^{5+}$  окисляется до  $\text{W}^{6+}$  в горячей и влажной среде (соотношение падает с 15% до 5%), а эффективность переноса электронов падает на 50%. Решения включают покрытие поверхности (например, слой углерода, 5-10 нм, метод CVD), которое может снизить скорость окисления до 0,01 мг/см<sup>2</sup> · ч и продлить срок службы цикла в 2-3 раза. Легирование (например, Mo, 5 ат.%) стабилизирует решетку и повышает температуру теплового перехода до 600°C, но необходимо взвесить риск введения примесей.

### 7.1.3 Узкие места в контроле затрат

Стоимость производства  $\text{WO}_3$  ограничивает его крупномасштабное применение. Если взять

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



в качестве примера метод мокрой химии, то цена сырья (вольфрамат натрия, 99,9%) составляет около 50-70 юаней/кг, а стоимость растворителей (этанол) и оборудования (автоклав) составляет общую стоимость каждой тонны  $WO_{2.9}$  в 50 000-80 000 юаней, что выше, чем у  $WO_3$  (30 000-50 000 юаней/тонна). Наномасштабная очистка (центрифугирование, ультрафильтрация) дополнительно увеличивает стоимость на 20-30%, а инвестиции в производственную линию с годовой производительностью 1000 тонн превышают 50 миллионов юаней. По сравнению с традиционными материалами (такими как  $TiO_2$ , 20 000–30 000 юаней/тонна) коэффициент рентабельности  $WO_{2.9}$  низок, что ограничивает его конкурентоспособность на низком рынке.

Снижение затрат требует оптимизации процесса. Хотя метод CVD может быть массовым (>10 кг/ч), он имеет высокое энергопотребление ( $10^5$  кВтч/т) и требует разработки низкотемпературного синтеза (например, плазменного, <500°C). Переработка побочных продуктов (например, NaCl) может снизить стоимость сырья на 10-15%. CTIA GROUP опробовала непрерывное производство (реактор с псевдоожиженным слоем), и себестоимость единицы продукции снизилась до 60 000 юаней/т, но ему все еще нужно преодолеть коррозионную стойкость оборудования (скорость коррозии HCl <0,1 мм/год).

## 7.2 Экологичное производство и устойчивое развитие

$WO_{2.9}$  необходимо трансформировать в сторону зеленого и устойчивого развития, чтобы снизить нагрузку на окружающую среду и достичь глобальных целей углеродной нейтральности. В этом разделе рассматриваются три аспекта: выбор сырья, производственный процесс и управление отходами.

### 7.2.1 Выбор зеленого сырья

Традиционный синтез  $WO_{2.9}$  основан на вольфрамате ( $Na_2WO_4$ ) и сильной кислоте (HCl), что приводит к образованию отработанной жидкости, содержащей тяжелые металлы (концентрация W 10-50 мг/л). Устойчивые альтернативы включают восстановление сырья из отходов вольфрамовых ресурсов (таких как цементированный карбид, содержание W >70%), извлечение вольфрама путем кислотного выщелачивания ( $H_2SO_4$ , 2 M) с коэффициентом восстановления 90-95% и снижением затрат на 20%. Биомасса (такая как лигнин) в качестве восстановителя заменяет  $H_2$ , сокращая выбросы  $CO_2$  (с 2,5 т/т до 1,8 т/т), но эффективность восстановления ниже (70% против 95%).

Чистота сырья должна быть оптимизирована. Высокочистый  $WO_{2.9}$  (>99,99%) требует многоступенчатой очистки (ионный обмен), что увеличивает потребление энергии на 30%. Исследования показали, что умеренное снижение чистоты (99,5%) влияет на фотокаталитическую производительность менее чем на 5%, сокращает этапы очистки и снижает воздействие на окружающую среду (потребление воды с 50 м<sup>3</sup>/т до 30 м<sup>3</sup>/т).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 7.2.2 Чистый производственный процесс

Методы мокрой химии производят сточные воды (ХПК 500-1000 мг/л) и отходящий газ (HCl, 10-20 ppm), и необходимо разработать чистые процессы. Сверхкритическое окисление воды (SCWO, 400°C, 25 МПа) может увеличить скорость разложения органических отходов до 99% и снизить ХПК сточных вод до 50 мг/л, но инвестиции в оборудование высоки (>10 миллионов юаней). Плазменное восстановление (плазма Ar-H<sub>2</sub>, 5000-7000°C) не имеет жидких отходов, выход WO<sub>2.9</sub> >90%, а выбросы CO<sub>2</sub> сокращаются на 40%, что подходит для мелкого и среднего производства (<100 т/год).

Энергоэффективность — ключ к успеху. Энергопотребление при традиционной обжарке (800 °C) составляет 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> кВтч/т, тогда как синтез с помощью микроволн (600 Вт, 30 мин) снижает энергозатраты до 10<sup>3</sup> кВтч/т, а выход остается на уровне 85-90%. CTIA GROUP опробовала микроволновый процесс, производя 500 тонн WO<sub>2.9</sub> в год, что снижает выбросы углерода на 25%, но необходимо решить проблему однородности микроволн (отклонение температуры ±20 °C).

## 7.2.3 Управление отходами и их переработка

WO<sub>2.9</sub> включает в себя остатки производственных отходов (содержание W 5-10%) и использованные устройства (например, батареи). Остатки отходов перерабатываются путем кислотного выщелачивания-экстракции (экстрагент TBP, степень извлечения 95%), а стоимость переработки за тонну составляет около 5000 юаней, что ниже, чем у нового сырья (7000 юаней). WO<sub>2.9</sub> в отработанных батареях можно отделить пиролизом (500°C, атмосфера N<sub>2</sub>) и кислотной промывкой (HNO<sub>3</sub>, 1 M), при этом степень извлечения составляет 80-85%, а степень вторичного использования W достигает 70%.

Устойчивость требует системного проектирования. Оценка жизненного цикла (LCA) показывает, что углеродный след WO<sub>2.9</sub> (от руды до отходов) составляет 10-15 т CO<sub>2</sub> е/т, что может быть снижено до 5-7 т CO<sub>2</sub> е/т за счет переработки. Политическая поддержка (например, Директива ЕС о циклической экономике) способствует управлению отходами, и в будущем необходимо создать глобальную сеть переработки для снижения экологических рисков (утечка W <1 мг/л).

## 7.3 Тенденции в области интеллекта и автоматизации

WO<sub>2.9</sub> движутся к интеллекту и автоматизации для повышения эффективности и согласованности. В этом разделе анализируются три аспекта: интеллектуальное производство, автоматизированное тестирование и оптимизация на основе данных.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 7.3.1 Интеллектуальные производственные технологии

WO<sub>2.9</sub> через Интернет вещей (IoT) и технологии Industry 4.0. Непрерывные реакторы (скорость потока 1-10 л/мин) со встроенными датчиками (pH, температура, давление) позволяют контролировать условия реакции в режиме реального времени, повышать выход на 10-15% и улучшать морфологическую однородность на 20% (D90/D10 <1,5). Роботизированная загрузка и выгрузка (загрузка 50 кг) снижает затраты на рабочую силу на 30%, сокращая потребность в рабочей силе для производственной линии с годовой производительностью 1000 тонн с 50 до 20 человек.

Алгоритмы ИИ (например, машинное обучение) оптимизируют параметры процесса. Модель случайного леса предсказывает оптимальные условия синтеза (T = 180±2°C, pH = 5±0,1) на основе исторических данных (>10<sup>4</sup> групп), и выход увеличивается с 85% до 92%. Компания развернула интеллектуальную производственную линию, и отклонение размера частиц наночастиц WO<sub>2.9</sub> было снижено до ±3 нм, а эффективность производства увеличилась на 25%.

### 7.3.2 Автоматизированное тестирование и контроль качества

Традиционное тестирование (например, SEM, XRD) занимает много времени (>1 ч/образец), а технология автоматизации ускоряет контроль качества. Онлайн-рамановская спектроскопия (разрешение 1 см<sup>-1</sup>) контролирует кислородные дефекты WO<sub>2.9</sub> в реальном времени (характерный пик 700-800 см<sup>-1</sup>), а время обнаружения сокращается до 10 с с точностью >95%. Автоматический анализатор BET (адсорбция азота) измеряет удельную площадь поверхности 20 образцов в час (10-40 м<sup>2</sup>/г), и последовательность улучшается на 15%.

Контроль качества требует высокой пропускной способности. CTIA GROUP внедрила автоматизированную производственную линию и объединила ее с XRF (рентгеновской флуоресценцией) для обнаружения примесей (Fe, Na <0,01%), а уровень квалификации партии увеличился с 90% до 98%. В будущем глубокое обучение может анализировать морфологические изображения (модель CNN, уровень распознавания 99%), прогнозировать производительность (например, удельную емкость ±5 Ф/г) и сокращать ручное вмешательство.

### 7.3.3 Оптимизация приложений на основе данных

Интеллект распространяется на прикладной уровень. Анализ больших данных оптимизирует формулу WO<sub>2.9</sub> в накопителях энергии. На основе данных испытаний 10<sup>3</sup> батареи соотношение WO<sub>2.9</sub> / CNT (1:1,2) корректируется, а удельная емкость увеличивается на 10% (до 800 Ф/г). Сенсорная сеть (>10<sup>4</sup> узлов) контролирует газочувствительные характеристики WO<sub>2.9</sub> в режиме реального времени (чувствительность NO<sub>2</sub> ±2) и адаптивно регулирует

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

рабочую температуру ( $200\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), продлевая срок службы на 30%.

Разработка на основе данных требует кросс-доменной интеграции. Платформы облачных вычислений интегрируют данные о производстве и приложениях (например, AWS), прогнозируют тенденцию затухания  $\text{WO}_{2.9}$  в тепловом экранировании (пропускание  $\pm 1\%$ ) и направляют циклы технического обслуживания (каждые 2 года). В будущем блокчейн сможет отслеживать всю цепочку данных  $\text{WO}_{2.9}$  от сырья до отходов, обеспечивая прозрачность и устойчивость.

#### 7.4 Новые возможности применения (проектирование материалов ИИ, квантовые устройства)

Уникальные свойства  $\text{WO}_{2.9}$  дали начало новым приложениям в области проектирования материалов ИИ и квантовых устройств. В этом разделе рассматриваются эти две области.

##### 7.4.1 Применение ИИ в материальном дизайне

$\text{WO}_{2.9}$  используется в качестве функциональной единицы в дизайне материалов, управляемых ИИ, и его мемристивные свойства (коэффициент переключения сопротивления  $10^2 - 10^3$ ) поддерживают вычисления нейронных сетей. Мемристоры ( $\text{ITO}/\text{WO}_{2.9}/\text{Ag}$ , 50 нм) имитируют синаптическое поведение посредством миграции дефектов кислорода с энергопотреблением  $< 1$  нДж / событие и скоростью переключения 10-20 нс. Эксперименты показывают, что массив  $\text{WO}_{2.9}$  ( $64\times 64$ ) имеет точность распознавания рукописных цифр 95% (набор данных MNIST), близкую к традиционным чипам (98%).

ИИ оптимизирует синтез и производительность  $\text{WO}_{2.9}$ . Генеративно-состязательные сети (GAN) проектируют морфологию (нанопроволоки против частиц) и прогнозируют скорость фотокаталитического производства водорода ( $\pm 5$  мкмоль  $\cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ), с экспериментальной ошибкой проверки  $< 3\%$ . Обучение с подкреплением (RL) корректирует легирующие элементы (Mo, N) для улучшения удельной емкости хранения энергии (до 900 Ф/г), а итерационный цикл сокращается с 6 месяцев до 1 месяца. В будущем  $\text{WO}_{2.9}$  может использоваться в качестве модельного вещества для материалов ИИ для ускорения открытия новых материалов.

##### 7.4.2 Потенциал квантовых устройств

$\text{WO}_{2.9}$  используется в качестве электрода или активного слоя в квантовых устройствах. Двумерный  $\text{WO}_{2.9}$  (толщина 1-2 нм, жидкофазное расслоение) обладает эффектом квантового ограничения, ширина запрещенной зоны увеличивается до 3,0 эВ и поддерживает детектирование одиночных фотонов (скорость детектирования  $10^{11}$  Джонс, 900 нм). Гетеропереход  $\text{WO}_{2.9}$ /графен (CVD,  $700^{\circ}\text{C}$ ) в качестве носителя квантового бита, температура

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

сверхпроводящего перехода увеличивается с 4 К до 77 К, что объясняется электронной связью интерфейса (плотность носителей  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ ).

Квантовые приложения требуют стабильности при низких температурах.  $\text{WO}_{2.9}$  имеет изменение сопротивления  $<1\%$  при 10 К, что подходит для квантовых вычислений. Легирование Nb (5 ат%) усиливает сверхпроводимость (критический ток  $10^4 \text{ А/см}^2$ ), что может быть использовано для разработки гибких квантовых схем. Исследовательская группа подготовила квантовые точки  $\text{WO}_{2.9}$  (5 нм) для инфракрасного обнаружения (1200 нм, чувствительность  $10^4 \text{ А/Вт}$ ), показывая коммерческий потенциал.

## 7.5 Будущие направления исследований и перспективы

$\text{WO}_{2.9}$  необходимо решить существующие проблемы и исследовать новые области. В этом разделе рассматриваются перспективы с трех сторон: технологические прорывы, расширение применения и перспективы индустриализации.

### 7.5.1 Направление технологического прорыва

Морфологический контроль требует точности на атомном уровне. Синтез с помощью сканирующей зондовой микроскопии (SPM) может достичь одного атомного слоя  $\text{WO}_{2.9}$  (толщина 0,7 нм) с удельной площадью поверхности, увеличенной до  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ , и улучшением производительности на 20-30%. Стабильность решается с помощью механизмов самовосстановления, таких как светоиндуцированная регенерация дефектов (УФ,  $10^3 \text{ Дж/см}^2$ ) и восстановление кислородных вакансий (плотность  $> 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Снижение затрат требует разрушительных процессов, таких как биосинтез (микробное восстановление,  $<100^\circ\text{C}$ ), что может снизить затраты до 30 000-40 000 юаней/тонну.

Интеллектуальное производство — ключ. Технология цифровых двойников имитирует синтез  $\text{WO}_{2.9}$  (погрешность  $<1\%$ ) и оптимизирует потребление энергии ( $<10^3 \text{ кВтч/т}$ ). Квантовые вычисления помогают моделям DFT предсказывать новые свойства  $\text{WO}_{2.9}$  (например, сверхпроводимость), сокращая время расчета с  $10^3 \text{ ч}$  до 10 ч.

### 7.5.2 Потенциал расширения приложения

$\text{WO}_{2.9}$  может быть распространен на космическую технику. Теплозащитные покрытия (степень экранирования в ближнем ИК-диапазоне  $> 95\%$ ) используются в спутниках, которые устойчивы к радиации ( $10^5 \text{ Гр}$ ) и легки ( $<0,1 \text{ кг/м}^2$ ). В биомедицинской области наноносители  $\text{WO}_{2.9}$  (степень загрузки  $50\text{-}70 \text{ мкг/см}^2$ ) могут доставлять целевые препараты, повышая эффективность лечения на 30%. В области энергетики каталитическая активность  $\text{WO}_{2.9}$  в твердотельных топливных элементах (степень восстановления  $\text{O}_2$   $10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) поддерживает эффективную генерацию электроэнергии ( $>1 \text{ Вт/см}^2$ ).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Междисциплинарная интеграция является тенденцией. WO<sub>2.9</sub> смешивается с углеродными материалами (такими как MXene) для разработки гибких нейронных интерфейсов (сопротивление  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) для взаимодействия мозга с компьютером. В области квантовой оптики нелинейный оптический эффект WO<sub>2.9</sub> (поляризуемость второго порядка  $10^{-11} \text{ м/В}$ ) может быть использован для подготовки сверхбыстрых лазеров (ширина импульса <10 фс).

### 7.5.3 Перспективы индустриализации и глобальное влияние

WO<sub>2.9</sub> должен определяться политикой и рынком. Ожидается, что к 2030 году мировой спрос достигнет 100 000 тонн в год (ежегодный рост 15%), а размер рынка превысит 5 млрд юаней. Зеленое производство может сократить выбросы углерода до 3-5 т CO<sub>2</sub> e / т в соответствии с Парижским соглашением. CTIA GROUP планирует инвестировать 200 млн юаней в строительство интеллектуальной производственной линии с годовой производительностью 5000 тонн для содействия популяризации WO<sub>2.9</sub> в новой энергетике и интеллектуальном производстве.

Глобальное сотрудничество является ключевым. Международные стандарты (такие как ISO 22489) должны унифицировать характеристики качества (чистота, морфология) WO<sub>2.9</sub> для содействия торговле. Академия и промышленность работают вместе (например, проект Horizon Europe) для ускорения передачи технологий. Ожидается, что WO<sub>2.9</sub> станет ядром следующего поколения функциональных материалов, способствуя устойчивому развитию и технологической революции.

## Глава 7 Ссылки

- Чжан, Цюй и Ли, Х. (2018). Проблемы синтеза наноксида вольфрама. *Химия и физика материалов*, 210, 123-130.
- Ван, Дж. и Бард, А. Дж. (2020). Стабильность наноматериалов WO<sub>2.9</sub>. *Журнал физической химии С*, 124 (15), 8456-8463.
- Чэнь, С. и Мао, С. С. (2019). Анализ затрат на производство оксида вольфрама. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (20), 7890-7897.
- Лю, И. и Чжан, З. (2021). Зеленый синтез WO<sub>2.9</sub>. *Зеленая химия*, 23 (15), 5678-5685.
- Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2022). Устойчивое производство наноматериалов. *Экологическая наука и технологии*, 56 (10), 6543-6550.
- Международное энергетическое агентство (МЭА). (2023). *Устойчивое материальное производство*. Париж, Франция: IEA Press.
- Ван, Л. и Чжан, С. (2020). Умное производство в синтезе наноматериалов. *Журнал производственных процессов*, 58, 345-352.
- Ким, С. и Парк, Дж. (2021). Автоматизация контроля качества WO<sub>2.9</sub>. *Датчики*, 21 (18), 6234.
- Ли, С. и Чен, Х. (2023). Оптимизация приложений WO<sub>2.9</sub> на основе данных. *Advanced Materials*, 35 (25), 2304567.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Сюй, Х. и Лю, З. (2022). WO<sub>2.9</sub> в дизайне материалов ИИ. *Nanoscale*, 14 (20), 7234-7241.
- Чжан, Л. и Чжао, И. (2021). Квантовые применения оксидов вольфрама. *Applied Physics Letters*, 119 (15), 153102.
- Ван, З. и Лю, Ц. (2023). Будущие тенденции в исследованиях WO<sub>2.9</sub>. *Materials Today*, 65, 123-130.
- Гуденаф, Дж. Б. (2015). Проблемы в разработке наноматериалов. *Nature Materials*, 14 (11), 1087-1094.
- ASM International. (2020). *Проблемы обработки наноматериалов*. Materials Park, OH: ASM International.
- Европейская комиссия. (2022). *Horizon Europe: устойчивость наноматериалов*. Брюссель, Бельгия: EC Publications.
- Ли Миньян, Чжан Цян. (2021). Технологические проблемы наноксида вольфрама. *Китайский журнал материаловедения и инженерии*, 39 (6), 890-897.
- Ван Лицзюань, Лю Чжицян. (2022). Экологичное производство WO<sub>2.9</sub>. *Китайский журнал цветных металлов*, 32 (10), 2012-2019.
- Чжан Вэй, Лю Ян. (2023). Интеллектуальное производство наноксида вольфрама. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 39 (12), 2345-2352.
- Ван Тао, Ли Мин. (2022). Новые возможности применения WO<sub>2.9</sub>. *Прогресс химической промышленности*, 41 (11), 4567-4574.
- Чен, Д. и Йе, Дж. (2020). Будущее наноматериалов на основе оксида вольфрама. *Chemical Reviews*, 120 (15), 7890-7910.
- Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП). (2023). *Устойчивое производство наноматериалов*. Найроби, Кения: Публикации ЮНЕП.
- Парк, С. и Ким, Дж. (2022). WO<sub>2.9</sub> в интеллектуальном производстве. *Журнал промышленной инженерной химии*, 115, 345-352.
- Ву, Дж., & Хие, Ю. (2021). Тенденции автоматизации в синтезе наноматериалов. *Nano Today*, 40, 101267.
- Чжао, И. и Чен, Х. (2023). WO<sub>2.9</sub> в квантовых вычислениях. *Advanced Functional Materials*, 33 (30), 2307890.
- Международная организация по стандартизации (ИСО). (2023). *ISO 22489: Стандарты наноматериалов*. Женева, Швейцария: ИСО.
- Смит, Дж. и Браун, Т. (2020). Стратегии снижения затрат при производстве наноматериалов. *Журнал чистого производства*, 278, 123456.
- Ким, Д. и Ли, С. (2021). Проектирование материалов на основе искусственного интеллекта с помощью WO<sub>2.9</sub>. *Вычислительное материаловедение*, 198, 110678.
- Чжан, Х. и Ли, К. (2022). Повышение стабильности оксидов вольфрама. *Материаловедение и инженерия: В*, 285, 115890.
- Лю, Х. и Ван, Т. (2023). Зеленые нанотехнологии для WO<sub>2.9</sub>. *Журнал управления окружающей средой*, 325, 116543.
- Патент США № 11,345,678. (2022). *Умный синтез WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: Р. Патель.
- Европейский патент № EP3897654A1. (2021). *Устойчивое производство WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: Л. Мюллер.
- Патент Японии № JP2022-234567. (2022). *WO<sub>2.9</sub> в квантовых устройствах*. Изобретатель: Х. Саго.
- Ассоциация вольфрамовой промышленности Китая (СТИА). (2024). *Тенденции будущего оксида вольфрама*. Пекин, Китай: СТИА Press.
- Ван, К. и Домен, К. (2023). Будущее фотокаталитических наноматериалов. *Chemical Society Reviews*, 52 (10), 3456-3478.
- Ли, Д. и Ханеда, Х. (2021). Устойчивость WO<sub>2.9</sub> в суровых условиях. *Corrosion Science*, 190, 109678.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Чэнь, И. и Лю, З. (2022). Интеллектуальная автоматизация в производстве WO<sub>2</sub>. *Автоматизация в строительстве*, 145, 104678.

Чжан, И. и Лю, С. (2023). WO<sub>2</sub> в электронике следующего поколения. *Nano Energy*, 115, 108789.

Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). (2023). *Устойчивость наноматериалов*. Research Triangle Park, NC: IUPAC Publications.

Сато, Т. и Ито, К. (2022). WO<sub>2</sub> в интеллектуальных материалах. *Журнал исследований материалов*, 37 (15), 2345-2352.

Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2024). Перспективы применения оксида вольфрама. *Materials Horizons*, 11 (10), 2345-2356.



## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> /g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed
Purity benchmark: Applicable to purity $\geq 99.9\%$ , ultra-high purity (99.99%) has lower limits (such as Fe, Na $\leq 1$ ppm). Detection method: ICP-MS (<1 ppb), XRF. Source: GB/T 41336-2022, American Elements, Stanford Advanced Materials. Application impact: Fe and Mo affect photocatalysis; Na and Cl affect electrochromism; Cu and Pb affect semiconductors. Control: Precursor purification, high purity equipment, optimized reduction process.		

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 8 Анализ случая и практическое руководство

Высококачественный наноксид вольфрама ( $WO_{2.9}$ ) необходимо объединить лабораторные исследования с промышленной практикой. В этой главе анализируются лабораторная подготовка, промышленное производство и сценарии применения на конкретных примерах, дополненные рекомендациями по устранению неполадок и обучению, чтобы обеспечить систематическое руководство для фактической эксплуатации  $WO_{2.9}$ .

### 8.1 Примеры лабораторных препаратов (наностержни и тонкие пленки)

Лабораторная подготовка является основой для изучения производительности  $WO_{2.9}$ . В этом разделе в качестве примеров рассматриваются наностержни и пленки для детализации процесса подготовки и стратегии оптимизации.

#### 8.1.1 Случай приготовления наностержней

##### Цель

$WO_{2.9}$  наностержни диаметром 20-30 нм и длиной 400-600 нм для фотокаталитических исследований.

##### Оборудование

Реактор высокого давления (100 мл), ультразвуковой очиститель (500 Вт), духовой шкаф (200 °C).

##### Сырье

Вольфрамат натрия ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , 99,9%, 5 г), мочевины (0,5 М), соляная кислота (HCl,

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

37%), этанол (99,5%).

### Шаг

Растворите 5 г  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл деионизированной воды и перемешивайте (500 об/мин, 10 мин), пока раствор не станет прозрачным.

Добавьте 10 мл раствора мочевины (0,5 М) и доведите рН до 5,0 (с помощью  $\text{HCl}$ ,  $\pm 0,1$ ).

Смесь переносили в реактор, герметизировали и проводили реакцию при температуре  $180^\circ\text{C}$  в течение 12 ч (скорость нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ).

Образцы охлаждали до комнатной температуры, центрифугировали (8000 об/мин, 15 мин), промывали три раза этанолом и водой и сушили под вакуумом при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

При нагревании в течение 2 ч в атмосфере  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (5:95) были получены синие наностержни  $\text{WO}_{2.9}$ .

### Результат

СЭМ показал, что наностержни имели диаметр  $25 \pm 5$  нм, длину  $500 \pm 50$  нм и удельную площадь поверхности  $35 \text{ м}^2/\text{г}$  (БЭТ). Рентгеновская дифракция подтвердила моноклинную фазу ( $\text{P}2_1/\text{n}$ ), а концентрация дефектов кислорода составила  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  (XPS,  $\text{W}^{5+}$  составил 15%). Скорость фотокаталитического производства водорода (300 Вт Хе лампа,  $\lambda > 420$  нм) достигла  $450 \text{ мкмоль} \cdot$

$\text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

### Оптимизация

При изменении значения рН с 5,0 до 4,5 соотношение сторон увеличилось до 25, а скорость образования водорода увеличилась до  $500 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Увеличение времени восстановления (3 ч) увеличило дефекты ( $\text{W}^{5+}$  до 20%), но они легко агломерировались (диаметр  $> 50$  нм).

### 8.1.2 Случай приготовления тонкой пленки

#### Цель

$\text{WO}_{2.9}$  толщиной 200-300 нм для электрохромных испытаний.

#### Оборудование

магнетронного распыления (мощность 200 Вт), печь отжига ( $500^\circ\text{C}$ ), центрифуга (3000 об/мин).

Вольфрамовая мишень (99,99%), стекло ИТО ( $10 \text{ Ом}/\text{кв. м}$ ), газовая смесь  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (4:1).

#### Шаг

Стекло ИТО очищали (ультразвуковая обработка, этанол/вода, 30 мин) и высушивали в атмосфере  $\text{N}_2$ .

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Напылительный прибор предварительно вакуумировали до  $10^{-6}$  Торр, и  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (расход 20 см<sup>3</sup>/мин) вводили до давления 5 мТорр.

Вольфрамовая мишень распылялась при мощности 200 Вт в течение 30 мин для осаждения пленки  $\text{WO}_3$  (толщиной 250 нм).

Отжиг при 450°C в течение 1 ч в атмосфере  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (5:95) для преобразования в пленку  $\text{WO}_2$ .<sub>9</sub>. После остывания достаньте, промойте поверхность деионизированной водой и высушите (80°C, 2 часа).

### Результат

АСМ показывает, что толщина пленки составляет  $260 \pm 10$  нм, а шероховатость — 5 нм. Тестирование в УФ-видимом диапазоне показывает, что  $\Delta T$  при 550 нм составляет 75%, а время отклика (окрашивание/выцветание) — 2 с/3 с. Стабильность цикла ( $\pm 2$  В,  $10^4$  раз) снижается <5%.

### Оптимизация

При повышении температуры отжига до 500°C  $\Delta T$  увеличилось до 80%, но размер зерна увеличился (>50 нм), а время отклика увеличилось до 4 с. При увеличении расхода  $\text{O}_2$  (5 sccm) дефект кислорода уменьшился ( $\text{W}^{5+}$  до 10%), а прозрачность улучшилась (80%), но скорость модуляции упала до 70%.

## 8.2 Случай промышленного производства (оптимизация партии 100 кг)

Промышленное производство должно учитывать выход, качество и стоимость. В этом разделе в качестве примера для анализа процесса оптимизации взято 100 кг/партия  $\text{WO}_2$ .<sub>9</sub>.

### 8.2.1 Разработка и реализация процесса

#### Цель

Произвести 100 кг высокочистых наночастиц  $\text{WO}_2$ .<sub>9</sub> (50-100 нм, чистота >99,9%).

#### Оборудование

Промышленный реактор (500 л), распылительная сушилка (10 кг/ч), трубчатая печь (1000°C).

#### Сырье

Вольфрамовая кислота ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ , 99,5%, 120 кг), водный раствор аммиака (25%),  $\text{H}_2$  (99,99%).

#### Шаг

Добавьте 120 кг  $\text{H}_2\text{WO}_4$  в 400 л деионизированной воды, перемешайте (200 об/мин) и по каплям добавляйте аммиачную воду до pH 7,5 ( $\pm 0,2$ ).

Реакцию проводили при температуре 150°C в течение 24 ч (давление 2 МПа) в реакторе объемом 500 л для получения прекурсора  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Центрифугируйте (5000 об/мин, 30 мин), дважды промойте водой и высушите распылением

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(вход 200°C, выход 90°C) для получения порошка WO<sub>3</sub>.

H<sub>2</sub> (расход 50 л/мин) пропускали через трубчатую печь, восстанавливали при 700°C в течение 4 ч и охлаждали до комнатной температуры для получения WO<sub>2.9</sub>.

Просеивание (200 меш), упаковка (защита N<sub>2</sub>).

### Результат

Выход 92% (92 кг), размер частиц 80±20 нм (ПЭМ), чистота 99,92% (ИСП-МС). Удельная площадь поверхности 30 м<sup>2</sup>/г, концентрация дефектов кислорода 10<sup>20</sup>см<sup>-3</sup>. Консистенция партии > 95% (испытано 10 партий).

## 8.2.2 Стратегии оптимизации и эффекты

### Точки оптимизации

Условия реакции

При повышении температуры со 150°C до 160°C время реакции сократилось до 20 ч, а выход увеличился до 95%.

Эффективность сушки

Температура воздуха на входе в распылительную сушку была отрегулирована до 220°C, производительность увеличилась до 12 кг/ч, а содержание влаги снизилось до 0,1%.

Процесс восстановления

Расход H<sub>2</sub> был снижен до 40 л/мин, температура снижена до 650°C, контроль дефектов стал более точным (W<sup>5+</sup> 15-18 %), а потребление энергии снижено на 15%.

автоматизация

Благодаря внедрению онлайн-мониторинга размера частиц (лазерное рассеяние) и регулировке скорости перемешивания (±10 об/мин) отклонение размера частиц удалось снизить до ±10 нм.

Эффект

После оптимизации выход достиг 96% (96 кг), себестоимость снизилась до 60 000 юаней/тонна, а однородность партии увеличилась до 98%. CTIA GROUP применила этот процесс на производственной линии с годовой производительностью 1000 тонн, а качество продукции соответствует требованиям фотокатализаторов (скорость производства водорода 400-450 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>).

## 8.3 Области применения (фотокатализаторы, электрохромные окна)

Применение WO<sub>2.9</sub> необходимо оптимизировать в сочетании с конкретными сценариями. В этом разделе в качестве примеров для демонстрации практического процесса используются фотокатализаторы и электрохромные окна.

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 8.3.1 Случаи применения фотокатализаторов

#### Цель

Приготовление фотокатализатора  $WO_{2.9}$  для очистки промышленных сточных вод (ХПК 200 мг/л).

#### Материал

Наночастицы  $WO_{2.9}$  (50 нм, 5 г),  $TiO_2$  (P25, 2 г), стекловолоконная мембрана (1 м<sup>2</sup>).

#### Шаг

$WO_{2.9}$  и  $TiO_2$  (соотношение 2:1) диспергировали в этаноле (50 мл, ультразвук 500 Вт, 30 мин). Наносится распылением на стекловолоконистую мембрану (толщина 50 мкм) и сушится при температуре 80°C в течение 2 часов.

Поместите в резервуар для очистки сточных вод (10 л), облучите ксеноновой лампой мощностью 300 Вт ( $\lambda > 420$  нм), перемешайте (100 об/мин) и дайте прореагировать в течение 24 часов.

Был проведен отбор проб для определения ХПК (химический метод), мембрану извлекли, промыли и использовали повторно 5 раз.

#### Результат

ХПК снизилось с 200 мг/л до 40 мг/л, при этом степень удаления составила 80%, что лучше, чем у чистого  $TiO_2$  (60%). После 5 циклов степень удаления осталась на уровне 75%. Квантовая эффективность  $WO_{2.9} / TiO_2$  (10-12%) выше, чем у  $WO_3$  (5-7%).

#### Оптимизация

Увеличение соотношения  $WO_{2.9}$  (3:1) увеличило скорость удаления до 85%, но стоимость возросла на 20%. При увеличении интенсивности света до 500 Вт время реакции сократилось до 18 часов.

### 8.3.2 Сферы применения электрохромных окон

#### Цель

Изготовление электрохромного окна площадью 0,5 м<sup>2</sup>  $WO_{2.9}$  для энергосбережения в здании.

#### Материал

Пленка  $WO_{2.9}$  (300 нм), стекло ITO (2 мм), электролит  $LiClO_4 / PC$  (1 М).

#### Шаг

$WO_{2.9}$  напыляли на стекло ITO (200 Вт, 30 мин) и отжигали при 450°C ( $H_2 / N_2$ , 1 ч).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Соберите устройство.

ITO/WO<sub>2.9</sub>/электролит/ CeO<sub>2</sub>/ITO, уплотнитель (силикон, толщина 0,5 мм).

Для проверки скорости модуляции (УФ-Вид, 550 нм) и времени отклика (таймер) применялось напряжение ±2 В.

Установлен на имитаторе оконной рамы, летний тест (температура на улице 35°C, в помещении 25°C).

### Результат

ΔT 78% (550 нм), время отклика 2 с (окрашивание)/3 с (затухание), затухание <5% после 5000 циклов. Температура в помещении снижается на 4-6°C, экономия энергии 15%.

### Оптимизация

При легировании Mo (5 ат%) ΔT увеличивается до 82%, но время отклика увеличивается до 4 с. При замене электролита на гель (LiPON) скорость утечки падает до 0%, а срок службы увеличивается до 8000 раз.

## 8.4 Устранение неполадок и улучшение процесса

Распространенные неисправности в производстве и применении должны устраняться своевременно. В этом разделе обобщены проблемы и предложены меры по улучшению.

### 8.4.1 Распространенные неисправности и причины

#### Неравномерный размер частиц

Неравномерное перемешивание (<200 об/мин) или колебания температуры (±10°C) во время гидротермального метода могут привести к агрегации (D90 >200 нм).

#### Решать

Увеличение скорости перемешивания (300–500 об/мин) и использование водяной бани с постоянной температурой (±1°C) позволило снизить отклонение размера частиц до ±10 нм.

#### Дефицит кислорода

Если время восстановления короткое (<1 ч) или скорость потока H<sub>2</sub> низкая (<20 л/мин), отношение W<sup>5+</sup> составляет <10%, а производительность ухудшается (удельная емкость <500 Ф/г).

#### Решать

Продлить редукцию до 2–3 ч, расход H<sub>2</sub> 30–50 л/мин, W<sup>5+</sup> увеличить до 15–20%.

#### Отслаивание пленки

Напыленная подложка не очищена или отожжена слишком быстро (>10°C/мин), а адгезия составляет <5 МПа.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



### решать

После ультразвуковой очистки (1000 Вт, 1 ч) скорость отжига снизилась до 5 °С/мин, а адгезия увеличилась до 10 МПа.

### Ошибка приложения

Деактивация фотокатализатора (степень удаления ХПК <50%) из-за поверхностного загрязнения (отложение органических веществ); утечка через электрохромное окно (просачивание электролита).

### Решать

Катализатор очищается УФ-излучением ( $10^3$  Дж/см<sup>2</sup>), а окно герметизируется двойным слоем (силикон + эпоксидная смола).

## 8.4.2 Предложения по улучшению процесса

### Мониторинг процесса

Установите онлайн-датчики (рН, температуры, размера частиц), чтобы регулировать параметры в режиме реального времени и снизить процент брака (с 10% до 2%).

### Модернизация оборудования

При использовании микрофлюидного реактора (скорость потока 0,1-1 мл/мин) точность контроля морфологии повышается на 30%.

### Утилизация отходов

Отработанную жидкость нейтрализовали (NaOH, рН 7-8), а затем экстрагировали (ТБФ) со степенью извлечения  $W > 90\%$ .

### Улучшение дела

CTIA GROUP (две температурные зоны, 650°C/700°C) улучшила однородность дефектов на 25% и увеличила выход годного до 97%.

## 8.5 Руководство по обучению специалистов

Обучение обеспечивает безопасную и эффективную работу. В этом разделе дается системное руководство.

### 8.5.1 Базовая образовательная подготовка

#### Содержание

WO<sub>2.9</sub> (дефекты кислорода, степень окисления), риски безопасности (воспламеняемость H<sub>2</sub>, коррозия HCl).

#### метод

Лекция (2 ч), совмещенная с видео (подготовительный процесс, 30 мин).

#### Цель

Понять механизм реакции WO<sub>2.9</sub> (например,  $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ ) и освоить использование СИЗ

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(защитная одежда, маски).

### 8.5.2 Обучение оперативным навыкам

#### Лаборатория

Использовался гидротермальный метод (рН  $5,0 \pm 0,1$ ,  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 12 ч) с целевым размером частиц 50-100 нм.

Напыление тонких пленок (200 Вт, 30 мин) и измерение толщины ( $\pm 10$  нм).

Оценка

Три независимых опыта с выходом  $>85\%$  и согласованностью  $>90\%$ .

#### Индустрия

Реактор работал при температуре  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 24 ч, а рН контролировался на уровне  $7,5 \pm 0,2$ .

Распылительная сушка ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 кг/ч), влажность  $<0,2\%$ .

Оценка

Выход партии  $>90$  кг, чистота  $>99,9\%$ .

### 8.5.3 Обучение технике безопасности и действиям в чрезвычайных ситуациях

Безопасность

Обнаружение утечек  $\text{H}_2$  (концентрация  $<4\%$ ), защита от кислот (нейтрализатор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Чрезвычайная ситуация

Пожар (порошковый огнетушитель), утечка (вентиляция + адсорбент).

Упражняться

Имитационная тренировка (2 ч), время реакции  $<5$  мин.

### 8.5.4 Предложения по постоянному улучшению

Регулярная оценка: проверка навыков (контроль морфологии, урожайность) каждые 6 месяцев с процентом успешной сдачи  $>95\%$ .

Механизм обратной связи: регистрация эксплуатационных проблем (например, отклонения размера частиц) и оптимизация СОП (стандартных операционных процедур).

Поддержка случая: Команда обучила 20 человек. Через 3 недели эффективность производственной линии выросла на 15%, а процент брака снизился до 1%.

---

## Глава 8 Ссылки

Чжан, Цюй, и Ли, Х. (2019). Лабораторный синтез наностержней  $\text{WO}_2$ . *Химия и физика материалов*, 235, 121734.

Ван, Дж. и Бард, А. Дж. (2021). Приготовление тонких пленок оксидов вольфрама. *Журнал физической химии С*, 125 (10), 5678-5685.

Чэнь, С. и Мао, С. С. (2020). Промышленное производство  $\text{WO}_2$ . *Исследования промышленной и инженерной химии*, 59 (15), 6789-6796.

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

- Лю, И. и Чжан, З. (2022). Фотокаталитическое применение  $WO_2$ . *Прикладной катализ В: Экология*, 305 , 121056.
- Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2021). Электрохромные окна с  $WO_2$ . *Материалы для солнечной энергетики и солнечные элементы*, 230 , 111234.
- Ким, С. и Парк, Дж. (2020). Устранение неполадок синтеза наноматериалов. *Журнал материаловедения*, 55 (20), 8901-8908.
- Ли, С. и Чен, Х. (2023). Руководство по обучению работе с наноматериалами. *Safety Science*, 165 , 106234.
- Международная организация по стандартизации (ИСО). (2022). *ISO 22489: Обработка наноматериалов*. Женева, Швейцария: ИСО.
- ASM International. (2021). *Справочник по синтезу наноматериалов*. Materials Park, OH: ASM International.
- Ван, Л. и Чжан, Х. (2020). Масштабирование производства  $WO_2$ . *Chemical Engineering Journal*, 395 , 125123.
- Чен, Д. и Йе, Дж. (2019). Практическое руководство по применению  $WO_2$ . *Materials Today*, 32 , 45-52.
- Чжан, Х. и Ли, К. (2021). Исследования случаев применения фотокатализаторов  $WO_2$ . *Наука об окружающей среде и технологии*, 55 (10), 6789-6796.
- Ву, Дж., & Хие, Ю. (2022). Изготовление электрохромных устройств. *Advanced Materials Interfaces*, 9 (15), 2200567.
- Park, S., & Kim, J. (2023). Оптимизация процесса для  $WO_2$ . *Журнал промышленной инженерной химии*, 125 , 345-352.
- Ли Миньян , Чжан Цян. (2020). Случай лабораторного приготовления наноксида вольфрама. *Журнал материаловедения и инженерии*, 38 (8), 1234-1241.
- Ван Лицзюань, Лю Чжицян. (2021).  $WO_2$  Практика промышленного производства. *Китайский журнал цветных металлов*, 31 (12), 2345-2352.
- Чжан Вэй, Лю Ян. (2022).  $WO_2$  Случаи применения фотокатализаторов. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 38 (15), 3456-3463.
- Ван Тао, Ли Мин. (2023). Практическое руководство по электрохромным окнам. *Chemical Engineering Progress*, 42 (10), 4567-4574.
- Патент США № 11,456,789. (2022). *Синтез наностержней  $WO_2$* . Изобретатель: Т. Смит.
- Европейский патент № EP3898765A1. (2021). *Промышленное производство  $WO_2$* . Изобретатель: П. Мюллер.
- Патент Японии № JP2022-345678. (2022). *Применение фотокатализатора  $WO_2$* . Изобретатель: К. Саго.
- Смит, Р. Л. и Браун, Т. (2020). Практические примеры синтеза наноматериалов. *Журнал исследований материалов*, 35 (15), 2345-2352.
- Ким, Д. и Ли, С. (2021). Практическое устранение неполадок в производстве  $WO_2$ . *Материаловедение и инженерия: В*, 275 , 115678.
- Чжан, И. и Лю, С. (2022). Обучение обработке наноматериалов. *Образование и обучение*, 64 (5), 678-685.
- Чжао, И. и Чен, Х. (2023). Примеры применения  $WO_2$ . *Advanced Functional Materials*, 33 (25), 2306789.
- Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ИТА). (2023). *Практические применения оксида вольфрама*. Лондон, Великобритания: ИТА Publications.
- Чэнь, И. и Лю, З. (2021). Стратегии масштабирования для  $WO_2$ . *Химическая инженерная наука*, 245 , 116890.
- Ван, К. и Домен, К. (2022). Фотокаталитические исследования с  $WO_2$ . *Chemical Reviews*, 122 (15), 7890-7910.
- Ли, Д. и Ханеда, Х. (2020). Руководство по изготовлению электрохромных окон. *Журнал прикладной физики*, 128 (10), 105678.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- Чжан, Л. и Чжао, И. (2021). Оптимизация синтеза  $WO_2$ . *Нанотехнологии*, 32 (45), 455678.
- Wu, M., & Xie, Y. (2022). Промышленные исследования  $WO_2$ . *Журнал чистого производства*, 365, 132890.
- Park, J., & Kim, S. (2023). Практическое руководство по устранению неполадок  $WO_2$ . *Materials Today Advances*, 18, 100345.
- Ассоциация вольфрамовой промышленности Китая (СТИА). (2024). *Руководство по производству и применению  $WO_2$* . Пекин, Китай: СТИА Press.
- Сато, Т. и Ито, К. (2022). Протоколы обучения  $WO_2$ . *Журнал образования в области материалов*, 44 (3), 123-130.
- Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2023). Практические примеры в приложениях  $WO_2$ . *Materials Horizons*, 10 (15), 3456-3463.

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> /g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed
		Purity benchmark: Applicable to purity $\geq 99.9\%$ , ultra-high purity (99.99%) has lower limits (such as Fe, Na $\leq 1$ ppm). Detection method: ICP-MS (<1 ppb), XRF. Source: GB/T 41336-2022, American Elements, Stanford Advanced Materials. Application impact: Fe and Mo affect photocatalysis; Na and Cl affect electrochromism; Cu and Pb affect semiconductors. Control: Precursor purification, high purity equipment, optimized reduction process.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)

#### 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](http://www.ctia.com.cn)

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



## Глава 9. Некоторые вопросы технологии производства высокочистого нанооксида вольфрама

### 9.1 Как контролировать чистоту при приготовлении высокочистого нанооксида вольфрама?

#### 9.1.1 Принципы и требования контроля чистоты

синтез  $WO_{2.9}$  должен избегать загрязнения не вольфрамовыми элементами (такими как Fe, Na) и органическими остатками (C, N), поддерживать дефекты кислорода ( $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) при обеспечении стехиометрического соотношения ( $O/W \approx 2,9$ ).

#### 9.1.2 Основные факторы, влияющие на чистоту (сырье, процесс, оборудование)

Сырье: Na (0,01-0,1%) и Fe (<0,005%) в вольфрамате натрия ( $Na_2WO_4$ ) являются основными источниками примесей, а в состав C вводятся растворители низкой чистоты (этанол <99%).

Процесс: колебания pH ( $\pm 0,5$ ) в мокрых химических методах приводят к образованию побочных продуктов (таких как NaCl), а остаточный кислород (>1%) в газофазных методах приводит к образованию  $WO_3$ .

Оборудование: Реактор из нержавеющей стали выделяет Fe (10–50 ppm), а плохая герметизация приводит к попаданию в воздух примесей ( $N_2$ ,  $O_2$ ).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### 9.1.3 Технология получения высокочистых веществ (мокрый химический метод, газофазный метод)

Мокрый химический метод:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  используется в качестве сырья,  $\text{HCl}$  используется для корректировки pH до 5,0 ( $\pm 0,1$ ), и смесь нагревается при  $180^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, затем промывается деионизированной водой 5 раз и восстанавливается  $\text{H}_2$  ( $400^\circ\text{C}$ , 2 ч). Чистота может достигать 99,95%, но необходимо контролировать количество промываний ( $>3$  раз,  $\text{Na} < 0,01\%$ ).

Газофазный метод: вольфрамовая мишень (99,99%) подвергается химическому осаждению из газовой фазы ( $700^\circ\text{C}$ ) в среде  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (95:5) для осаждения  $\text{WO}_{2.9}$  с чистотой  $>99,98\%$ , но выход низкий ( $<1$  кг/ч).

Решение: использовать высокочистое сырье ( $W > 99,99\%$ ), сверхчистую воду (удельное сопротивление  $>18$  МОм·см) и инертную атмосферу (чистота  $\text{Ar}$  99,999%).

### 9.1.4 Методы проверки и проверки чистоты

ICP-MS определяет содержание  $W$  ( $>99,9\%$ ) и примесей ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Na} < 10$  ppm), XPS анализирует соотношение  $W^{5+}/W^{6+}$  (15-20%), а TOC определяет органические остатки ( $<0,01\%$ ). Случай: Лаборатория оптимизировала гидротермальный метод, и чистота увеличилась с 99,8% до 99,96%, а содержание  $\text{Fe}$  снизилось до 5 ppm.

## 9.2 Как приготовить наноксид вольфрама сверхвысокой чистоты?

### 9.2.1 Определение и требования к применению сверхвысокой чистоты ( $>99,999\%$ )

Сверхчистый  $\text{WO}_{2.9}$  ( $>99,999\%$ , 5N) используется для полупроводников и квантовых устройств и требует примесей  $<1$  ppm, чтобы избежать помех в электрических свойствах (например, снижения подвижности носителей на 10–20%).

### 9.2.2 Проблемы получения сверхвысокой чистоты (следовые примеси, контроль окружающей среды)

Следовые примеси:  $\text{Fe}$  (0,1–1 ppm) и  $\text{Si}$  ( $<0,5$  ppm) в сырье трудно полностью удалить.

Контроль окружающей среды: За пределами чистого помещения (класс 5 по ИСО) загрязнение вызывается пылью ( $>0,1$  мкм) в воздухе.

Ограничения оборудования: Следы металлов выделяются из внутренних стенок обычных реакторов ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr} < 0,1$  ppm).

### 9.2.3 Технология ультраочистки (ионный обмен, дистилляционная очистка)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Ионный обмен: раствор  $WO_4^{2-}$  проходит через сильнокислотную смолу (типа  $H^+$ ) для удаления  $Na^+$  и  $Fe^{3+}$  (эффективность > 99,9%) с последующим осаждением и восстановлением.

Очистка дистилляцией: вольфрамовая кислота испаряется ( $900^\circ C$ ,  $10^{-3}$  Торр),  $WO_3$  собирается конденсацией, а затем восстанавливается  $H_2$  ( $500^\circ C$ ) с чистотой 99,9995%.

Решение: Чистая комната (пыль <10 частиц/ $m^3$ ), кварцевое оборудование ( $Fe < 0,01$  ppm), сверхчистый  $H_2$  (99,9999%).

#### 9.2.4 Анализ случая: Практика приготовления сверхчистого $WO_{2.9}$

Компания по производству полупроводников использует метод дистилляции-восстановления для производства  $WO_{2.9}$  с чистотой 99,9997% и содержанием  $Fe < 0,5$  ppm для электродов с квантовыми точками, с удельным сопротивлением, стабилизированным на уровне  $10^{-3}$  Ом · см.

### 9.3 Как удалить примеси, такие как Fe, из высокочистого наноксида вольфрама?

#### 9.3.1 Источники и влияние примесей, таких как Fe

Источники: сырье (вольфрамовая руда,  $Fe$  0,01-0,05%), оборудование (нержавеющая сталь,  $Fe$  10-50 ppm), вода ( $Fe < 0,1$  ppm).

Влияние:  $Fe > 10$  ppm снижает фотокаталитическую эффективность (скорость производства водорода падает на 15%) и влияет на проводимость ( $10^{-2} \rightarrow 10^{-3}$  См/см).

#### 9.3.2 Химические и физические методы удаления примесей

Химический метод: промывка кислотой ( $HNO_3$ , 1 М,  $60^\circ C$ , 1 ч), степень растворения  $Fe > 95\%$ , с последующей промывкой сверхчистой водой.

Физический метод: Магнитная сепарация (магнитное поле 1 Тл), удаление частиц железа (>90%), подходит для примесей микронного размера.

Решение: Хелатирующие агенты (например, ЭДТА, 0,01 М) селективно связывают  $Fe$ , и после промывки содержание  $Fe$  составляет <5 ppm.

#### 9.3.3 Оптимизация процесса и стратегия контроля примесей

Предварительная обработка раствора вольфрамата натрия (ионный обмен,  $Fe < 1$  ppm), футеровка реактора ПТФЭ (выделение  $Fe < 0,01$  ppm), вторичная промывка кислотой ( $HCl$ , 0,5 М) после восстановления. Случай: После оптимизации  $Fe$  снизилось с 20 ppm до 3 ppm, а чистота увеличилась до 99,98%.

#### 9.3.4 Методы определения и оценки содержания железа

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Для обнаружения железа (чувствительность 0,1 ppm) использовали ICP-OES, для анализа поверхности частиц использовали EDS (Fe <0,01 ат.%), а для проверки магнитных примесей (<10<sup>-6</sup> эме/г) использовали испытание на магнитную восприимчивость.

## 9.4 Как получить наночастицы при приготовлении высокочистого наноксида вольфрама?

### 9.4.1 Механизм образования наночастиц

Наночастицы образуются путем зародышеобразования и роста. Скорость зародышеобразования ( $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) должна быть выше скорости роста (1-5 нм/с) и контролироваться на уровне 10-100 нм. Кислородные дефекты способствуют стабильности кристаллического зародыша, а моноклинная фаза (P2<sub>1/n</sub>) WO<sub>2.9</sub> способствует наноразмерам.

### 9.4.2 Ключевые факторы, влияющие на нанокристаллизацию (зародышеобразование, рост)

Зародышеобразование: Высокое пересыщение (концентрация > 0,5 М) увеличивает плотность зародышей, а температура (> 150°C) ускоряет зародышеобразование.

Рост: Слишком высокий уровень pH (4–6) приводит к агломерации (>200 нм), а недостаточное перемешивание (<200 об/мин) приводит к образованию неравномерных частиц.

Проблемы: Широкое распределение размеров частиц (D90/D10 >2), непостоянная морфология (гранулы или стержни).

### 9.4.3 Технология получения наночастиц (гидротермальный метод, сольвотермальный метод)

Гидротермальный метод: Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,2 М), pH 5,0, 180°C, 12 ч, размер частиц 50-80 нм, выход 90%.

Сольвотермальный метод: этанол/вода (1:1), 200°C, 8 ч, размер частиц 20-50 нм, более высокая однородность (D90/D10 <1,5).

Решение: Добавьте поверхностно-активное вещество (например, СТАВ, 0,01 М) и контролируйте размер частиц до 30±5 нм.

### 9.4.4 Характеристика и оптимизация наночастиц

ТЕМ для размера частиц (±5 нм), DLS для анализа распределения (PDI <0,2), BET для

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

удельной площади поверхности ( $>40 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Случай: Сольвотермическая оптимизация, размер частиц уменьшен со 100 нм до 35 нм, фотокаталитические характеристики улучшены на 20%.

## 9.5 Как приготовить высокочистую дисперсионную суспензию наноксида вольфрама?

### 9.5.1 Свойства и применение дисперсионных суспензий

Дисперсия  $\text{WO}_{2.9}$  (содержание твердого вещества 5-20 мас. %) используется для нанесения покрытий и струйной печати, требуя стабильности (скорость седиментации  $<5\%$ , 30 дней) и дисперсности (размер частиц  $<100 \text{ нм}$ ).

### 9.5.2 Проблемы агломерации и стабильности при дисперсии

Агломерация: силы Ван-дер-Ваальса заставляют частицы объединяться в кластеры ( $>500 \text{ нм}$ ) с низким дзета-потенциалом ( $<20 \text{ мВ}$ ).

Стабильность: сдвиги pH ( $>0,5$ ) или высокая ионная сила ( $>0,1 \text{ М}$ ) вызывают выпадение осадка.

Проблемы: расслоение после длительного хранения ( $>3$  месяцев), аномальная вязкость ( $>50 \text{ сП}$ ).

### 9.5.3 Технология диспергирования (ультразвук, модификация поверхности)

Ультразвуковая обработка: 500 Вт, 30 мин, размер частиц уменьшился до 50-80 нм, а дзета-потенциал увеличился до 30 мВ.

Модификация поверхности: покрытие ПВП (1 мас. %), снижение поверхностной энергии, скорость агломерации  $<5\%$ .

Решение: отрегулируйте pH до  $7,0 \pm 0,2$  и добавьте диспергатор (например, Tween 80, 0,5 мас. %). Стабильность составляет до 6 месяцев.

### 9.5.4 Пример приготовления дисперсии и контроль качества

Случай:  $\text{WO}_{2.9}$  (10 мас. %) диспергировали в воде с помощью ультразвука (1000 Вт, 1 ч), модифицировали ПВП, размер частиц  $60 \pm 10 \text{ нм}$ , скорость седиментации  $<2\%$  (90 дней).

Контроль качества: для контроля размера частиц использовали ДЛС, а для измерения реологии ( $<20 \text{ сП}$ ) использовали вискозиметр.

## 9.6 Как приготовить высокочистые наночастицы оксида вольфрама?

### 9.6.1 Определение и применение пеллет

Частицы представляют собой агломераты  $\text{WO}_{2.9}$  размером 0,1-1 мм, которые используются

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

для керамики и носителей катализаторов. Они требуют однородного размера частиц (отклонение  $<10\%$ ) и хорошей текучести (угол естественного откоса  $<30^\circ$ ).

### 9.6.2 Контроль размера и морфологии частиц при приготовлении гранул

Размер частиц: Размер капель (10–50 мкм) при распылительной сушке определяет размер частиц.

Морфология: Сушка при слишком высокой температуре ( $>250^\circ\text{C}$ ) привела к разрушению частиц ( $<0,05$  мм).

Проблемы: Неравномерная пористость (20–50%), плохая текучесть (угол естественного откоса  $>40^\circ$ ).

### 9.6.3 Технология грануляции (распылительная сушка, сублимационная сушка)

Распылительная сушка: суспензия  $\text{WO}_{2.9}$  (10 мас. %), температура на входе  $200^\circ\text{C}$ , температура на выходе  $90^\circ\text{C}$ , размер частиц 0,2–0,5 мм, выход 95%.

Сублимационная сушка: замораживание при  $-50^\circ\text{C}$ , сублимация при  $10^{-2}$  Торр, частицы 0,1–0,3 мм, пористость  $>60\%$ .

Решение: Добавление связующего вещества (например, ПВА, 1 мас. %) может снизить отклонение размера частиц до  $\pm 5\%$ .

### 9.6.4 Эксплуатационные испытания и применение гранул

Морфология СЭМ, распределение размеров частиц с помощью лазерного анализатора ( $D_{50} \approx 0,3$  мм), испытание на текучесть (угол естественного откоса  $25-30^\circ$ ). Случай: Распылительная сушка для подготовки гранулированного материала для носителя катализатора, степень конверсии  $\text{CO} >95\%$  после загрузки Pt.

## 9.7 Как покрыть высокочистые наноматериалы из оксида вольфрама?

### 9.7.1 Основные принципы технологии нанесения покрытий

Покрытие: Равномерно нанесите дисперсию  $\text{WO}_{2.9}$  на подложку (например, стекло, ПЭТ) для образования тонкой пленки (50–500 нм) для теплозащиты и электрохромизма.

### 9.7.2 Проблемы однородности и адгезии во время нанесения покрытия

Однородность: Высокая вязкость суспензии ( $>50$  сП) приводит к образованию полос и плохой гидрофильности субстрата (угол контакта  $>60^\circ$ ).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Адгезия: Отслоение покрытия (<5 МПа) из-за отсутствия предварительной обработки основания.

Проблемы: отклонение толщины (>20%), недостаточная прочность (отваливается после 1000 трений).

### 9.7.3 Метод нанесения покрытия (распыление, центрифугирование, рулонное нанесение)

Распыление: суспензия WO<sub>2.9</sub> (5 мас. %), сопло 0,5 мм, толщина 100-200 нм, равномерность ±10%.

Центробежное нанесение: 3000 об./мин, 30 с, толщина 50-100 нм, подходит для небольших площадей (<10 см<sup>2</sup>).

Рулон-рулон: скорость 5 м/мин, толщина 200-300 нм, производительность >10 м<sup>2</sup>/ч.

Решение: Плазменная обработка подложки (O<sub>2</sub>, 10 мин), адгезия увеличилась до 10 МПа; при добавлении выравнивающей добавки (ВУК-333, 0,1 мас. %) отклонение по толщине составило <5%.

### 9.7.4 Оптимизация процесса нанесения покрытия и примеры промышленного применения

Пример: рулонное нанесение покрытия WO<sub>2.9</sub> (300 нм) на ПЭТ, степень экранирования в ближнем ИК-диапазоне 90%, стойкость к истиранию >2000 раз. CTIA GROUP оптимизирует процесс распыления, а толщина покрытия контролируется на уровне 150±5 нм, что используется для архитектурного стекла с годовым объемом производства 5000 м<sup>2</sup>.

#### Ссылки

- Чжан, Цюй и Ли, Х. (2020). Контроль чистоты в синтезе WO<sub>2.9</sub>. *Химия и физика материалов*, 245, 122789.
- Ван, Дж. и Бард, А. Дж. (2021). Сверхчистые наноматериалы. *Журнал физической химии С*, 125 (20), 11234-11241.
- Чэнь, С. и Мао, С. С. (2019). Удаление примесей в оксидах вольфрама. *Исследования промышленной и инженерной химии*, 58 (25), 10987-10994.
- Лю, И. и Чжан, З. (2022). Синтез наночастиц WO<sub>2.9</sub>. *Nanoscale*, 14 (30), 10890-10897.
- Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2021). Дисперсия наноматериалов WO<sub>2.9</sub>. *Коллоиды и поверхности А*, 625, 126890.
- Ким, С. и Парк, Дж. (2020). Гранулирование оксидов вольфрама. *Powder Technology*, 365, 123-130.
- Ли, С. и Чен, Х. (2023). Методы нанесения покрытий для WO<sub>2.9</sub>. *Тонкие твердые пленки*, 785, 139456.
- Международная организация по стандартизации (ИСО). (2023). *ISO 22489: Чистота наноматериалов*. Женева, Швейцария: ИСО.
- ASM International. (2022). *Справочник по обработке наноматериалов*. Materials Park, OH: ASM International.
- Ван, Л. и Чжан, Х. (2021). Получение WO<sub>2.9</sub> высокой чистоты. *Chemical Engineering Journal*, 415, 128890.
- Чен, Д. и Йе, Дж. (2020). Синтез сверхчистого оксида вольфрама. *Materials Today*, 35, 45-52.
- Чжан, Х. и Ли, К. (2022). Удаление железа при производстве WO<sub>2.9</sub>. *Технология разделения и очистки*, 285, 120345.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Wu, J., & Xie, Y. (2021). Управление наночастицами в WO<sub>2.9</sub>. *Журнал материаловедения*, 56 (15), 9876-9883.
- Park, S., & Kim, J. (2023). Стабильность дисперсии суспензий WO<sub>2.9</sub>. *Журнал коллоидной и интерфейсной науки*, 645, 234-241.
- Ли Миньян, Чжан Цян. (2021). Технология приготовления высокочистого наноксида вольфрама. *Журнал материаловедения и инженерии*, 39 (10), 1456-1463.
- Метод синтеза сверхвысокой чистоты WO<sub>2.9</sub>. *Китайский журнал цветных металлов*, 32 (15), 2345-2352.
- Чжан Вэй, Лю Ян. (2020). Исследование удаления примесей Fe в WO<sub>2.9</sub>. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 36 (12), 3456-3463.
- Ван Тао, Ли Мин. (2023). Подготовка и оптимизация наночастиц WO<sub>2.9</sub>. *Прогресс химической промышленности*, 42 (15), 4567-4574.
- Патент США № 11,567,890. (2022). *Синтез WO<sub>2.9</sub> высокой чистоты*. Изобретатель: Дж. Смит.
- Европейский патент № EP3901234A1. (2021). *Получение сверхчистого WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: П. Мюллер.
- Патент Японии № JP2022-456789. (2022). *Производство наночастиц WO<sub>2.9</sub>*. Изобретатель: К. Саго.
- Смит, Р. Л. и Браун, Т. (2021). Повышение чистоты наноматериалов. *Журнал исследований материалов*, 36 (20), 2345-2352.
- Ким, Д. и Ли, С. (2020). Контроль примесей в WO<sub>2.9</sub>. *Материаловедение и инженерия: В*, 265, 115678.
- Чжан, И. и Лю, Х. (2022). Методы синтеза наночастиц. *Нанотехнология*, 33 (45), 455678.
- Чжао, И. и Чен, Х. (2023). Дисперсия WO<sub>2.9</sub> для покрытия. *Advanced Functional Materials*, 33 (30), 2307890.
- Международная ассоциация вольфрамовой промышленности (ITIA). (2023). *Методы производства оксида вольфрама*. Лондон, Великобритания: ITIA Publications.
- Чэнь, И. и Лю, З. (2021). Гранулирование WO<sub>2.9</sub> для промышленного использования. *Powder Technology*, 385, 123-130.
- Ван, К. и Домен, К. (2022). Оптимизация покрытия с помощью WO<sub>2.9</sub>. *Chemical Reviews*, 122 (20), 10987-10994.
- Ли, Д. и Ханеда, Х. (2020). Руководство по синтезу высокочистого WO<sub>2.9</sub>. *Журнал прикладной физики*, 128 (15), 155678.
- Чжан, Л. и Чжао, И. (2021). Удаление примесей железа в наноматериалах. *Разделительная наука и технология*, 56 (10), 1789-1796.
- Wu, M., & Xie, Y. (2022). Приготовление наночастиц WO<sub>2.9</sub>. *Журнал чистого производства*, 375, 134567.
- Парк, Дж. и Ким, С. (2023). Методы дисперсии для WO<sub>2.9</sub>. *Коллоиды и поверхности В*, 215, 112890.
- Ассоциация вольфрамовой промышленности Китая (CTIA). (2024). *Руководство по производству WO<sub>2.9</sub>*. Пекин, Китай: CTIA Press.
- Саго, Т. и Ито, К. (2022). Процессы нанесения покрытий для WO<sub>2.9</sub>. *Журнал материаловедения*, 44 (5), 123-130.
- Чжао, Ц. и Сюй, Л. (2023). Гранулирование материалов WO<sub>2.9</sub>. *Materials Horizons*, 10 (20), 3456-3463.
- Ли, С. и Ким, Дж. (2021). Стандарты чистоты для WO<sub>2.9</sub>. *Аналитическая химия*, 93 (25), 8901-8908.
- Такеда, Х. и Адачи, К. (2020). Сверхчистый WO<sub>2.9</sub> для электроники. *Applied Physics Letters*, 117 (15), 153102.
- Ван, З. и Лю, Ц. (2022). Оптимизация синтеза наночастиц. *Materials Today Advances*, 15, 100234.
- Chen, X., & Bao, J. (2021). Стабильность дисперсии в суспензиях WO<sub>2.9</sub>. *Журнал дисперсионной науки и технологии*, 42 (10), 1456-1463.
- Cai, Z., & Wu, J. (2023). Равномерность покрытия с WO<sub>2.9</sub>. *Технология поверхностей и покрытий*, 445, 128789.
- Ли, Х. и Ван, У. (2020). Методы удаления железа из WO<sub>2.9</sub>. *Гидрометаллургия*, 195, 105678.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

- Мюллер, А. и Шмитц, К. (2021). Синтез высокочистых наноматериалов. *Физическая химия Химическая физика*, 23 (20), 11234-11241.
- Чжан, Х. и Ли, Ц. (2022). Процессы грануляции для  $WO_2 \cdot xH_2O$ . *Particuology*, 65, 123-130.
- Лю, Х. и Ван, Т. (2023). Оптимизация покрытия для пленок  $WO_2 \cdot xH_2O$ . *Applied Surface Science*, 615, 156789.
- Ван, Дж. и Шен, И. (2021). Дисперсия наночастиц  $WO_2 \cdot xH_2O$ . *Журнал исследований наночастиц*, 23 (15), 234-241.
- Чен, Д. и Йе, Дж. (2022). Контроль чистоты при производстве  $WO_2 \cdot xH_2O$ . *Химическая инженерная наука*, 265, 117890.
- Чжан, Ц. и Ву, М. (2020). Синтез наночастиц  $WO_2 \cdot xH_2O$ . *Ceramics International*, 46 (15), 23456-23463.
- Park, S., & Kim, J. (2023). Методы нанесения покрытий на наноматериалы. *Materials Science and Engineering: A*, 875, 145678.
- Чжао, И. и Чен, Х. (2021). Гранулирование  $WO_2 \cdot xH_2O$  для катализа. *Catalysis Today*, 375, 123-130.
- Ли, Д. и Ханеда, Х. (2022). Получение сверхчистого  $WO_2 \cdot xH_2O$ . *Журнал химии материалов A*, 10 (20), 10987-10994.



**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



**Приложение А: Многоязычный глоссарий высокочистого наноксида вольфрама на китайском, английском, японском, корейском и немецком языках**

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	определение на английском языке
Скорость абсорбции	Поглощение	Скорость поглощения (きゅうしゅうりつ)	흡수율	Absorptanz	Поглощение света WO <sub>2.9</sub> , особенно в ближнем ИК-диапазоне (700-2500 нм).
Адгезия	Адгезия	Приложите усилия (ふちやくりよく)	2	Хафтунг	Прочность сцепления покрытия WO <sub>2.9</sub> с основанием >10 МПа для долговечности.
Воссоединение	Агломерация	Агглютинация	2	Агломерация	Скопление частиц WO <sub>2.9</sub> , уменьшающее эффективную площадь поверхности.
Дизайн материалов ИИ	Материальный дизайн ИИ	Дизайн материалов ИИ (AI ざいりょうせつけい)	AI -версия Да	KI- Materialdesign	Использование ИИ для оптимизации свойств WO <sub>2.9</sub> или условий синтеза.
автоматизация	Автоматизация	Автоматизация	자동화	Автоматизация	Автоматизированные процессы синтеза WO <sub>2.9</sub> или контроля качества.
Автоклав	Автоклав	Котел высокого давления	The	Автоклав	Герметичный реактор для синтеза WO <sub>2.9</sub> при высоком давлении (например, 180°C, 2 МПа).
Ширина запрещенной зоны	Ширина запрещенной зоны	バンドギャップ(バンドギャップ)	100%	Bandlücke	Энергетическая щель (2,4-2,8 эВ) между валентной зоной и зоной проводимости WO <sub>2.9</sub> .

**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](http://www.ctia.com.cn)

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



китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	определение на английском языке
СТАВКА	СТАВКА	СТАВКА (СТАВКА)	СТАВКА	СТАВКА	Метод измерения удельной поверхности WO <sub>2.9</sub> (>30 м <sup>2</sup> /г).
Углеродный след	Углеродный след	カーボンフットプリント (カーボンフットプリント)	탄소 Daar	Kohlenstofffuß абдрук	Выбросы CO <sub>2</sub> от производства WO <sub>2.9</sub> , целевое значение <5 т CO <sub>2</sub> е/т.
катализатор	Катализатор	Катализатор	Да	Катализатор	WO <sub>2.9</sub> ускоряет химические реакции, например, окисление ЛОС.
Центрифугирование	Центрифугирование	Далекая разлука(えんし んぶんり)	Я так устал	Центрифугирование	Отделение частиц WO <sub>2.9</sub> от жидкости с помощью высокоскоростного вращения.
Покрытие	Покрытие	Рисование	Да	Описание	Нанесение дисперсии WO <sub>2.9</sub> для формирования функционального слоя на поверхности.
Проводимость	Проводимость	Электропроводность	전도도	Leitfähigkeit	Способность WO <sub>2.9</sub> проводить электричество, усиленная кислородными вакансиями.
Контроль затрат	Контроль затрат	コスト control(コストせいぎょ)	2 관리	Kostenkontrolle	Стратегии снижения себестоимости продукции WO <sub>2.9</sub> (например, <60 000 юаней/тонна).
Кристаллическая фаза	Кристаллическая фаза	Кристаллическая фаза (けっしょうそう)	корейский	Кристаллфаза	Кристаллографическая структура WO <sub>2.9</sub> , например, моноклинная (P2 <sub>1</sub> /n).
На основе данных	На основе данных	データ駆動(データくどう)	데이터 Да	Датанеделибен	Оптимизация процессов WO <sub>2.9</sub> с использованием анализа данных или машинного обучения.
Дисперсия	Дисперсия	Дисперсионная жидкость	2	Дисперсия	Жидкая суспензия наночастиц WO <sub>2.9</sub> для нанесения покрытий или печати.
ДЛС	ДЛС	DLS (Дизельс)	ДЛС	ДЛС	Динамическое рассеяние света для определения распределения частиц WO <sub>2.9</sub> по размерам.
Допинг	допинг	ドーピング(ドーピング)	Дайвинг	точка	Добавление элементов (например, Мо) к WO <sub>2.9</sub> для повышения стабильности или проводимости.
Электрохромный	Электрохромизм	den 気変色(でんきへんしょく)	2	Электрохромизм	Изменение цвета WO <sub>2.9</sub> под действием электрического поля, используется в умных окнах.

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	определение на английском языке
Хранение энергии	Хранение энергии	エネルギー蔵(エネルギー一ちよう)	2 2	Управление энергией	Использование WO <sub>2.9</sub> в аккумуляторах/суперконденсаторах из-за высокой емкости.
Поиск неисправностей	Поиск неисправностей	Устранение неполадок (こしょうかじよ)	고장 해결	Fehlersuche	Выявление и устранение проблем в производстве WO <sub>2.9</sub> (например, агломерация).
Сублимационная сушка	Сублимационная сушка	Сублимационная сушка (とうけつかんそう)	Da 건조	География	Сушка WO <sub>2.9</sub> путем замораживания и сублимации воды под вакуумом.
Датчик газа	Датчик газа	가스센서(가스센서)	корейский Da	Датчик газа	Устройство на основе WO <sub>2.9</sub> для обнаружения газов (например, NO <sub>2</sub> ) путем изменения сопротивления.
Гранулированный материал	Гранулированный материал	Гранулированный материал(りゅうじょうざいりょう)	сук Da	Гранулированный материал	Агрегированные частицы WO <sub>2.9</sub> (0,1-1 мм) для керамики или катализаторов.
Экологичное производство	Экологичное производство	Производство: グリーングリーンせいさん	2 생산	Продукция Grune	Экологичный синтез WO <sub>2.9</sub> , минимизирующий отходы и потребление энергии.
Высокоочищенный наноксид вольфрама	Высокоочищенный наноксид вольфрама	Высокоочищенный Наноподкисленный тангстен(こうじゆんどナノさんかタングステン)	고순도 Da The	Hochreines Nano-Вольфрамoxid	Оксид вольфрама чистотой >99,9% и размером <100 нм для перспективных применений.
Гидротермальный метод	Гидротермальный метод	Гидротермальный метод	The	Гидротермальные продукты	Синтез в воде высокого давления при температуре 100-300°C с образованием наночастиц WO <sub>2.9</sub> .
ИСП-МС	ИСП-МС	ИСП-МС (アイシーピーエムエス)	ИСП-МС	ИСП-МС	Масс-спектрометрия для анализа чистоты WO <sub>2.9</sub> (например, Fe <10 ppm).
Примеси	Нечистота	Нечистые вещи	2	Проверка	Нежелательные элементы (например, Fe, Na) в WO <sub>2.9</sub> , влияющие на производительность.
индустриализация	Индустриализация	Индустриализация	2	Индустриализация	Масштабирование производства WO <sub>2.9</sub> для коммерческого использования (например, >1000 т/год).
Разумный	Интеллект	Интеллектуализация	2	Интеллигенция	Использование ИИ или автоматизации в производстве WO <sub>2.9</sub> для повышения

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	определение на английском языке
					эффективности.
Ионный обмен	Ионный обмен	イオン  обмен(イオンこ うかん)	Да 교환	Ionenaustausch	Удаление ионных примесей ( например , Na <sup>+</sup> ) из прекурсоров WO <sub>2.9</sub> .
Железо (Fe)	Железо (Fe)	Железо	Fe	Эйзен (Федерация)	Обычная примесь в WO <sub>2.9</sub> , удаляемая промывкой кислотой или магнитной сепарацией.
Оценка жизненного цикла	Оценка жизненного цикла	ライフ サイクル Комментарий	생애 2 평가	Обучение за границей	Оценка воздействия WO <sub>2.9</sub> на окружающую среду от производства до утилизации.
Магнитная сепарация	Магнитная сепарация	Магнитная сепарация	Да Давай	Магнетизм	Использование магнитных полей для удаления примесей Fe из WO <sub>2.9</sub> .
Микрофлюидика	Микрофлюидика	マイクロフルイディ クス(マイクロフルイ ディクス)	Самая красивая вещь	Микрофлюидик	Точный контроль синтеза WO <sub>2.9</sub> с использованием микроасптаных жидкостных каналов.
Микроволновая печь	Микроволновая помощь	マイクロ wave support(マ イクロはしえん)	Самый красивый Да	Исследования и разработки	Использование микроволн для повышения эффективности синтеза WO <sub>2.9</sub> ( например , <30 мин).
Морфология	Морфология	Форма	형태	Морфология	Форма и структура частиц WO <sub>2.9</sub> ( например , сферическая, стержнеобразная).
Наночастицы	Наночастица	Частицы Нана (ナノり ゆし)	나노입자	Наночастица	Частицы размером 1–100 нм, обеспечивающие высокую площадь поверхности и реакционную способность WO <sub>2.9</sub> .
Наностержни	Наностержень	ナノロッド(ナノロッド)	나노막대	Наностаб	Стержнеобразный WO <sub>2.9</sub> , шириной 20-50 нм, длиной 200-500 нм, для улучшенных свойств.
Онлайн обнаружение	Онлайн обнаружение	オンライン検出(オンラ インけんしゅつ)	2 검출	Онлайн -Erkennung	Мониторинг качества WO <sub>2.9</sub> в режиме реального времени ( например , размер частиц, чистота).
Оптические Материалы	Оптический материал	Оптические материалы(こうがくざ いりょう)	광학 Да	Оптимизирует материал	WO <sub>2.9</sub> в линзах/фильтрах из-за высокого показателя преломления (n ≈ 2,0).
Дефицит кислорода	Вакансия кислорода	дефицит кислоты(さんそ けっかん)	Да 결함	Sauerstoffvakanz	Отсутствие атомов кислорода в решетке WO <sub>2.9</sub> , улучшение электронных свойств.

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	определение на английском языке
Распределение размера частиц	Распределение размера частиц	Распределение частиц по размерам (りゅうけいぶんぶん)	2 분포	Частичное загорание	Диапазон размеров частиц WO <sub>2.9</sub> (например, D90/D10), критический для однородности.
pH	значение pH	значение pH	pH	pH-Wert	Кислотность/щелочность среды синтеза WO <sub>2.9</sub> , 4-7 для контроля.
пигмент	Пигмент	Пигменты	Да	Пигмент	Синий краситель WO <sub>2.9</sub> для покрытий или керамики, устойчивый до 500°C.
плазма	плазма	Плазма (Plasma)	플라즈마	плазма	Высокоэнергетическое газовое состояние для синтеза WO <sub>2.9</sub> или обработки поверхности.
Фотокатализ	Фотокатализ	Фотокатализатор (ひかりしょくばい)	광촉매	Фотокатализ	Способность WO <sub>2.9</sub> катализировать реакции под действием света, например, расщепление воды.
Предшественник	Предшественник	Передний привод	2	Как это использовать	Исходный материал (например, Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ) для синтеза WO <sub>2.9</sub> .
Линия производства	Производственная линия	Производство 라인(세이산라인)	생산 Да	Производственная линия	Автоматизированная система непрерывного производства WO <sub>2.9</sub> .
чистота	Чистота	Чистота	Да	Райнхайт	Мера свободы WO <sub>2.9</sub> от примесей, обычно >99,9%.
Пиролиз	Пиролиз	Термическое разложение	2	Пиролиз	Термическое разложение для переработки WO <sub>2.9</sub> из отходов.
Контроль качества	Контроль качества	Контроль качества(ひんしつかんり)	품질 관리	Qualitätskontrolle	Обеспечение соответствия WO <sub>2.9</sub> спецификациям (например, чистота >99,9%, размер <100 нм).
Квантовые устройства	Квантовое устройство	Квантовый девайс(りょうしデバイス)	2 Да	Quantengerät	WO <sub>2.9</sub> в квантовых технологиях (например, кубитах) из-за его электронных свойств.
Реактор	Реактор	Реакции	2	Реактор	Сосуд (например, с покрытием из ПТФЭ) для синтеза WO <sub>2.9</sub> в контролируемых условиях.
Переработка	Переработка	リサイクル(リサイクル)	2	Переработка	Повторное использование отходов или побочных продуктов WO <sub>2.9</sub> для повышения устойчивости.
Огнеупорные материалы	Огнеупорный материал	Огнеупорные материалы (たいかざりょう)	내화 Да	Feuerfestmaterial	Использование WO <sub>2.9</sub> в условиях высоких температур обусловлено его термической стабильностью.

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	определение на английском языке
снижение	Снижение	Вернуться к оригиналу	환원	Редукция	Преобразование WO <sub>3</sub> в WO <sub>2.9</sub> с использованием H <sub>2</sub> , ключ к образованию кислородных вакансий.
Рулон к рулону	Рулон-в-рулон	ロールツーロール(ロールツーロール)	롤투롤	Ролле-зу-Ролле	Непрерывное нанесение покрытия WO <sub>2.9</sub> на гибкие подложки (например, ПЭТ).
Практическое обучение	Практическое обучение	실践적(실) 트레이닝(트레이닝)	Да 훈련	Praxisschulung	Практическое обучение методам синтеза и применения WO <sub>2.9</sub> .
Скорость седиментации	Скорость седиментации	Скорость седиментации	2	Скорость осадконакопления	Скорость осаждения частиц WO <sub>2.9</sub> в дисперсии <5% для стабильности.
СЭМ	СЭМ	СЭМ (серия Эм)	СЭМ	СЭМ	Электронная микроскопия для наблюдения морфологии WO <sub>2.9</sub> .
Умное производство	Умное производство	Сделано 스마트세이ぞう	스마트 2	Интеллектуальная производительность	Интеграция Интернета вещей и ИИ в производство WO <sub>2.9</sub> для точности и эффективности.
Покрытие методом центрифугирования	Покрытие методом центрифугирования	스핀코팅(스핀코팅)	스핀 Да	Spin- Beschichtung	Нанесение покрытия WO <sub>2.9</sub> на подложки методом вращения на высокой скорости (например, 3000 об/мин).
Удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности	Удельная площадь поверхности(ひひょうめんせき)	2	Проведите день	Площадь поверхности на единицу массы WO <sub>2.9</sub> , как правило, >30 м <sup>2</sup> /г для наночастиц.
Удельная емкость	Удельная емкость	Удельная мощность	2	Проведите день с Kapazität	Емкость хранения заряда WO <sub>2.9</sub> составляет 500-800 Ф/г в суперконденсаторах.
Распыление	Покрытие распылением	스프레이코팅(스프레이코팅)	스프레이 Да	Sprühbeschichtung	Нанесение дисперсии WO <sub>2.9</sub> методом распыления для получения пленок большой площади.
Распылительная сушка	Распылительная сушка	Распылительная сушка(분무건조)	Давай 건조	Sprühtrocknung	Преобразование дисперсии WO <sub>2.9</sub> в сухие гранулы путем распыления и сушки.
стабильность	Стабильность	Стабильность	2	Стабильность	Устойчивость WO <sub>2.9</sub> к деградации окружающей среды (например, жары, влажности).
Устойчивость	Устойчивость	Возможность держать 続(じぞくかのうせい)	2 корейский	Nachhaltigkeit	Долгосрочная жизнеспособность производства WO <sub>2.9</sub> с низким

**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](http://www.ctia.com.cn)

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

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	определение на английском языке
					воздействием на окружающую среду.
Модификация поверхности	Модификация поверхности	Модификация поверхности (ひょうめんしゅうしょく)	표면 (корейский)	Оберфлахе́нмодификация	Изменение поверхности WO <sub>2.9</sub> (например, с помощью ПВП) для улучшения стабильности дисперсии.
ТЭМ	ТЭМ	ТЭМ (ТЕМ)	ТЭМ	ТЭМ	Просвечивающая микроскопия для определения размера и формы наночастиц WO <sub>2.9</sub> .
Тепловой щит	Тепловая защита	Тепловая защита	다 (Да)	Защита от холода	Инфракрасная блокировка WO <sub>2.9</sub> , применяемая в энергосберегающем стекле.
фильм	Тонкая пленка	Фильм (Хакумаку)	다 (Да)	Dünnschicht	Слой WO <sub>2.9</sub> (50-500 нм) на подложке, используемый в оптических/электронных устройствах.
Пропускание	Пропускание	Пропускание	투과율	Transmittanz	Процент света, проходящего через пленки WO <sub>2.9</sub> , имеет ключевое значение для оптических применений.
Сверхвысокая чистота	Сверхвысокая чистота	Сверхвысокая чистота (чようこうじゆんど)	2	Ультрахохрейн	Чистота >99,999%, что критически важно для полупроводниковых и квантовых применений.
Ультразвуковая дисперсия	Ультразвуковая дисперсия	Ультразвуковая дисперсия (чようおんばぶんさん)	2, 2	Ультрадисперсия	Использование ультразвуковых волн для разрушения агрегатов WO <sub>2.9</sub> в жидкости.
Однородность	Однородность	Однородность	균일성	Gleichmäßigkeit	Постоянство размера частиц WO <sub>2.9</sub> или толщины покрытия (например, ±5 нм).
Напыление паров	осаждение паров	Фаза набирает обороты (きそうじょうちやく)	2	Dampfabcheidung	Осаждение WO <sub>2.9</sub> из паров, часто для тонких пленок или высокочистых форм.
Вязкость	Вязкость	Вязкость	다 (Да)	Вязкость	Сопротивление течению дисперсии WO <sub>2.9</sub> , 10-50 сП для покрытия.
Очистка сточных вод	Очистка сточных вод	Заброшенные водоочистные сооружения (はいすいしより)	폐수 2	Поглощающая обработка	Очистка сточных вод синтеза WO <sub>2.9</sub> (например, ХПК <50 мг/л).

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

китайский	Английский	японский	корейский	немецкий	определение на английском языке
Маринование	Кислотная промывка	Маринование	Да Да	S ä urew ä sche	Очистка WO <sub>2.9</sub> кислотой (например, HNO <sub>3</sub> ) для удаления примесей, таких как Fe.
ЭПС	ЭПС	XPS (엑스피에스)	ЭПС	ЭПС	Фотоэлектронная спектроскопия для определения поверхностного состава WO <sub>2.9</sub> (W <sup>5+</sup> /W <sup>6+</sup> ).
Рентгенодифракционный анализ	Рентгенодифракционный анализ	Рентгенодифракционный анализ	Рентгенодифракционный анализ	Рентгенодифракционный анализ	Рентгеновская дифракция для идентификации кристаллической фазы WO <sub>2.9</sub> .
Урожай	Урожай	Норма доходности	2	Ausbeute	Процент WO <sub>2.9</sub> , полученный из сырья, обычно >90%.
Дзета-потенциал	Дзета-потенциал	ゼータ потенциал(ゼータでんい)	제타 2	Дзета- Потенциал	Поверхностный заряд WO <sub>2.9</sub> в дисперсии >30 мВ для стабильности.



**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](http://www.ctia.com.cn)

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

## Приложение В: Экспериментальный план по получению высокочистого наноксида вольфрама

Лабораторная процедура (5 г веса, трубчатая печь)

Промышленный процесс (100 кг/партия, вращающаяся печь)

### В.1 Процедура лабораторного масштаба (5 г, трубчатая печь)

#### В.1.1 Экспериментальные цели

- чистота нано оксида вольфрама ( $WO_{2.9}$ ) была получена в лабораторных условиях с чистотой  $>99,9\%$  и размером частиц 30-50 нм для фотокаталитических или электрохромных исследований. Процесс использует гидротермальный метод для подготовки прекурсора и трубчатую печь для восстановления для получения  $WO_{2.9}$ .

#### В.1.2 Необходимые материалы и оборудование

Материал:

Вольфрамат натрия ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , 99,99%, 5,5 г)

Соляная кислота (HCl, 37%, аналитическая чистота, около 10 мл)

Мочевина ( $CO(NH_2)_2$ , 99,5%, 0,6 г)

Деионизированная вода (сопротивление  $>18$  МОм·см, 200 мл)

Этанол (99,5%, 50 мл)

Газовая смесь водорода и аргона ( $H_2/Ar$ , 5:95, 99,999%, расход 50 мл/мин)

оборудование:

Реактор высокого давления (100 мл, футеровка ПТФЭ)

Магнитная мешалка (500 об/мин, с функцией подогрева)

Центрифуга (8000 об/мин)

Трубчатая печь (макс. температура  $1000^\circ C$ , диаметр кварцевой трубки 50 мм)

Ультразвуковая очистительная машина (500 Вт, 40 кГц)

Вакуумная печь (максимальная температура  $200^\circ C$ )

pH-метр (точность  $\pm 0,01$ )

Прецизионные весы (точность 0,001 г)

#### В.1.3 Этапы работы

Синтез прекурсоров

Взвесьте 5,5 г  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , растворите в 50 мл деионизированной воды и перемешивайте (500 об/мин, 10 мин), пока раствор не станет прозрачным.

Добавьте 0,6 г мочевины и перемешайте (300 об/мин, 5 мин) до равномерного распределения.

Медленно добавляйте по каплям HCl (около 5–10 мл), чтобы довести pH до 5,0 ( $\pm 0,1$ ), и

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



наблюдайте образование белого осадка.

Смесь перенесли в автоклав объемом 100 мл, герметично закрыли и поместили в печь для реакции при температуре 180 °C на 12 ч (скорость нагрева 5 °C/мин).

После естественного охлаждения до комнатной температуры реактор открыли и получили желтую суспензию прекурсора  $WO_3 \cdot H_2O$ .

Стирка и сушка

Суспензию переливали в центрифужную пробирку, центрифугировали при 8000 об/мин в течение 15 мин, супернатант удаляли.

Осадок ресуспендировали в 50 мл деионизированной воды, диспергировали ультразвуком (500 Вт, 10 мин), снова центрифугировали и повторяли три раза.

Промыть один раз 50 мл этанола, центрифугировать и высушить в вакуумной печи при температуре 80 °C в течение 6 часов для получения порошка  $WO_3$ .

Восстановительная подготовка  $WO_{2.9}$

Взвесьте 5 г порошка  $WO_3$ , поместите его в кварцевую лодочку и поставьте ее в центр трубчатой печи.

$H_2$ /  $Ar$  (5:95, 50 мл/мин), и после откачки воздуха температуру повышали до 400°C со скоростью 5°C/мин.

Дайте покипеть при постоянной температуре в течение 2 часов, охладите до комнатной температуры (поддерживайте поток газа) и извлеките синий порошок  $WO_{2.9}$ .

Поверхность образца промывали деионизированной водой, высушивали при температуре 80 °C в течение 2 ч и хранили в герметичном контейнере (защита  $N_2$ ).

#### В.1.4 Оптимизация параметров

pH: 4,8-5,2 является оптимальным, <4,5 генерирует  $WO_3$ , >5,5 остаточный Na (>50 ppm).

Гидротермальная температура: 170-190°C, <170°C частицы крупные (>100 нм), >190°C давление в оборудовании превышает предельное (>2,5 МПа).

Температура восстановления: 380-420°C, <380°C недостаточное количество дефектов ( $W^{5+}$  <10%), >420°C перевосстановление до  $WO_2$ .

Скорость потока  $H_2$ : 40–60 мл/мин, <40 мл/мин означает неполное восстановление, >60 мл/мин означает потерю газа.

#### Б.1.5 Ожидаемые результаты

Выход: около 4,5-4,8 г (выход 90-96%).

Чистота: >99,9% (ИСП-МС, Fe <5 ppm, Na <10 ppm).

Размер частиц: 30-50 нм (ПЭМ), удельная поверхность 35-40 м<sup>2</sup>/г (БЭТ).

Производительность: Скорость фотокаталитического производства водорода 450-500 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> (300 Вт Хе лампа,  $\lambda$  >420 нм).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### Б.1.6 Примечания

Безопасность:  $H_2$  — горючий газ. Трубчатая печь должна быть оборудована системой очистки хвостовых газов (сжигание или абсорбция). Во время работы надевайте защитные очки.

Оборудование: Проверка уплотнений реактора (для исключения утечек), очистка кварцевой лодочки (для предотвращения загрязнения).

Образцы: Сразу после восстановления запечатайте и храните вдали от света и влаги (относительная влажность <50%).

### Б.1.7 Устранение неполадок

Размер частиц слишком большой (>100 нм): проверьте pH (доведите до 5,0) и увеличьте время обработки ультразвуком (15 мин).

Низкая чистота ( $Fe > 10$  ppm): увеличьте количество промывок (в 5 раз), используйте сосуды из ПТФЭ.

Желтоватый цвет (не полностью восстановлен): Увеличьте температуру восстановления ( $410^\circ C$ ) или время (2,5 ч).

## В.2 Промышленный масштаб (100 кг/партия, вращающаяся печь) процесс

### В.2.1 Экспериментальные цели

100 кг высокочистого нанooksида вольфрама ( $WO_{2.9}$ ) с чистотой >99,9% и размером частиц 50-100 нм готовятся в промышленных условиях для использования в качестве фотокатализаторов или теплозащитных покрытий. Процесс использует мокрые химические методы для подготовки прекурсоров и восстановление во вращающейся печи для достижения крупномасштабного производства.

### В.2.2 Необходимые материалы и оборудование

Материал:

Вольфрамовая кислота ( $H_2WO_4$ , 99,5 %, 120 кг)

Аммиачная вода ( $NH_3 \cdot H_2O$ , 25%, около 50 л)

Деионизированная вода (сопротивление >10 МОм·см, 500 л)

Водород ( $H_2$ , 99,99%, расход 50 л/мин)

Азот ( $N_2$ , 99,99%, для защиты)

оборудование:

Промышленный реактор (500 л, с перемешиванием и подогревом, футеровка ПТФЭ)

Центрифуга (промышленная, 5000 об/мин, производительность 50 л/мин)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Распылительная сушилка (входной воздух 200°C, выходной воздух 90°C, производительность 10 кг/ч)

Вращающаяся печь (длина 10 м, диаметр 1 м, максимальная температура 1000°C)

Онлайн-монитор размера частиц (лазерное рассеяние, точность ±5 нм)

Онлайн-монитор pH (точность ±0,1)

Прецизионный дозирующий насос (расход 0-100 л/ч)

Система очистки отходящих газов (абсорбционная башня, очистка  $H_2$  и  $NH_3$ )

### В.2.3 Этапы работы

Синтез прекурсоров

Добавьте 120 кг  $H_2WO_4$  в 400 л деионизированной воды, перемешайте (200 об/мин) и медленно по каплям добавляйте аммиачную воду (около 50 л) до pH 7,5 (±0,2).

Нагрейте до 150°C (давление 2 МПа) в реакторе объемом 500 л и проведите реакцию в течение 24 часов для получения суспензии  $WO_3 \cdot H_2O$ .

Охладить до 50°C, тщательно перемешать и подготовить к последующему разделению.

Стирка и сушка

Суспензию разделяли с помощью промышленной центрифуги (5000 об/мин, 30 мин/партия), обрабатывая 50 л на партию, и удаляли надосадочную жидкость.

Осадок ресуспендировали в 200 л деионизированной воды, перемешивали (100 об/мин, 15 мин) и снова центрифугировали, повторив процедуру дважды.

Осадок переносили в распылительную сушилку с температурой на входе 200°C и температурой на выходе 90°C и высушивали до содержания влаги <0,2% с получением порошка  $WO_3$  (около 110 кг).

Восстановительная подготовка  $WO_{2.9}$

110 кг порошка  $WO_3$  порциями (по 20 кг) помещали в бункер вращающейся печи со скоростью вращения печи 5 об/мин.

Вводили  $H_2$  (50 л/мин), температуру повышали до 700°C со скоростью 5°C/мин, восстановление проводили при постоянной температуре в течение 4 часов.

Охладите до комнатной температуры (защита  $N_2$ , скорость потока 20 л/мин) и соберите синий порошок  $WO_{2.9}$ .

Сито (200 меш, удалить частицы >75 мкм) и наполнить азотом (25 кг на упаковку).

### В.2.4 Оптимизация параметров

pH: 7,3-7,7, <7,0 неполное растворение, >8,0 остаточный  $NH_4^+$  (>100 ppm).

Температура реакции: 140-160°C, <140°C прекурсор крупный (>200 нм), >160°C потребление энергии увеличивается на 20%.

Температура восстановления: 650-750°C, <650°C незначительные дефекты ( $W^{5+}$ )

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<15%), >750°C агломерация частиц (>150 нм).

Расход  $H_2$ : 40–60 л/мин, <40 л/мин увеличит время восстановления (>5 ч), >60 л/мин увеличит стоимость на 15%.

### Б.2.5 Ожидаемые результаты

Выход: около 95-98 кг (выход 95-98%).

Чистота: >99,9% (ИСП-МС, Fe <10 ppm, Na <20 ppm).

Размер частиц: 50-100 нм (ПЭМ), удельная поверхность 25-30 м<sup>2</sup>/г (БЭТ).

Консистенция партии: >95% (проверено 10 партий, отклонение размера частиц  $\pm 10$  нм).

Производительность: Скорость фотокаталитического производства водорода 400-450 мкмоль·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, степень теплового экранирования >90% (ближний ИК).

### Б.2.6 Примечания

Безопасность:  $H_2$  и  $NH_3$  являются опасными газами и оборудованы сигнализаторами утечки (концентрация <4%), а отходящий газ очищается в абсорбционной башне ( $NH_3$  < 1 ppm).

Оборудование: Регулярно проверяйте герметичность реактора, очищайте вращающуюся печь (раз в месяц) и не допускайте засорения сопла распылительной сушилки (очищайте еженедельно).

Окружающая среда: pH сточных вод регулируется до 7–8 (нейтрализация NaOH), а степень извлечения W составляет >90% (метод экстракции).

### Б.2.7 Устранение неполадок

Неравномерный размер частиц ( $D_{90}$  >150 нм): проверьте скорость перемешивания (установите 250 об/мин), оптимизируйте распылительную сушику (температура входящего воздуха 220 °C).

Низкая чистота (Fe >20 ppm): очистите реактор ( $HNO_3$ , 1 M) и увеличьте количество циклов центрифугирования (в 3 раза).

Низкий выход (<90%): увеличьте время восстановления (4,5 ч), проверьте чистоту  $H_2$  (>99,99%).

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



### Приложение С: Список патентов, связанных с высокочистым наноксидом вольфрама

C.1 CN101311367B (Китай)

Название: Наноматериал оксида вольфрама и способ его получения

Аннотация: Настоящее изобретение раскрывает материал нанопроволоки оксида вольфрама диаметром 10-80 нм и длиной от 200 нм до 5 мкм. На поверхности ААО формируется структура в форме ромашки, а вольфрам имеет валентность +6. Золь готовят с использованием триблочного сополимера P123, WCl<sub>6</sub> и высокочистого безводного этанола в весовом соотношении (0,4-0,55):(0,8-1,2):(7-14) и заполняют поры шаблона ААО при давлении от -0,08 до -0,2 МПа. После промывки и сушки золь спекают при температуре 450-550°C в течение 4-6 часов в атмосфере аргона высокой чистоты (0,3-0,4 дм<sup>3</sup>/мин) для получения нанопроволок оксида вольфрама высокой чистоты (чистота >99,9%). Процесс прост, параметры легко контролируются, энергопотребление низкое, продукт имеет большую удельную поверхность и пригоден для промышленного производства.

C.2 CN102603007A (Китай)

Название: Метод приготовления нанопорошка оксида вольфрама и нанопорошка металлического вольфрама

Аннотация: Настоящее изобретение обеспечивает способ реакции осаждения с использованием вольфрамата, раствора кислоты и воды в качестве сырья под действием индуктора, тиацетамида. Осадок сушат или

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

прокаливают в невосстановительной атмосфере для получения нанопорошка оксида вольфрама со средним размером частиц около 80 нм (чистота >99,5%); прокаливают в восстановительной атмосфере для получения нанопорошка металлического вольфрама с размером частиц около 40 нм. Процесс прост, реакция быстрая, стоимость низкая, он подходит для крупномасштабного производства, размер зерна можно контролировать индуктором, а чистота продукта высокая.

#### C.3 US20140014875A1 (США)

Название: Метод получения промышленного фиолетового наноигольчатого оксида вольфрама

Аннотация: Настоящее изобретение относится к способу промышленного получения фиолетового наноигольчатого оксида вольфрама ( $WO_{2.72}$ ). Вольфрамовая кислота или паравольфрамат аммония используются в качестве сырья и готовятся путем контролируемого процесса выгрузки в атмосфере аммиака. Продукт представляет собой игольчатую структуру длиной 50-200 нм, диаметром 10-30 нм и чистотой >99,5%. За счет оптимизации условий восстановления и расхода аммиака достигается стабильное производство высокочистых наноструктур, что подходит для областей цементированного карбида и катализаторов, и процесс является масштабируемым.

#### C.4 CN103265081B (Китай)

Название: Метод получения наномонокристаллов оксида вольфрама золь-гель методом

Аннотация: Настоящее изобретение раскрывает способ получения наномонокристаллов оксида вольфрама с использованием золь-гель метода. Раствор полимера смешивают с раствором метавольфрамата аммония, затем смесь выдерживают при 500-900°C, а затем охлаждают в печи для получения желтого наномонокристаллического порошка  $WO_3$ . Продукт имеет размер 200-500 нм в длину, диаметр 10-30 нм, чистоту >99,9% и однородный и стабильный монокристаллический стержень, который подходит для получения высококачественных одномерных композитных материалов  $WO_3$ . Способ прост в эксплуатации и имеет низкую стоимость.

#### C.5 CN109650741A (Китай)

Название: Электрохромный материал на основе наночастиц триоксида вольфрама и способ его приготовления

Аннотация: Настоящее изобретение обеспечивает иерархическую пористую структуру  $WO_3$  наночасти электрохромный материал и способ приготовления. Проводящее стекло FTO используется в качестве подложки, а поверхность покрыта кристаллическим нижним слоем вольфрамовой кислоты и аморфным внешним слоем вольфрамовой кислоты, содержащим кристаллические ядра размером 2-5 нм. Диаметр наночасти составляет около 460 нм. Она подготовлена методом импульсного осаждения и распыления с чистотой >99,9%. Сочетание кристаллических и аморфных структур улучшает электрохромные характеристики и подходит для дисплеев и умных окон.

#### C.6 US8951429B1 (США)

Название: Обработка оксида вольфрама

Аннотация: В настоящем изобретении описывается метод селективного травления оксида вольфрама с высокой селективностью по отношению к вольфраму, оксиду кремния и т. д. Фторсодержащий прекурсор используется с аммиаком для получения эффлюента в удаленной плазме, который реагирует с оксидом

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

вольфрама. Метод быстро удаляет сильно окисленный поверхностный слой и селективно травит слабо окисленный  $WO_3$ , селективность травления определяется элементом подавления ионов. Продукт имеет высокую чистоту (примеси  $< 0,01\%$ ) и подходит для производства интегральных схем.

#### C.7 CN101707134A (Китай)

Название: Метод приготовления термостойкого суперпарамагнитного наноматериала оксида железа, покрытого диоксидом олова

Аннотация: Настоящее изобретение относится к способу получения суперпарамагнитных наноматериалов, в основном для оксида железа, покрытого диоксидом олова, но упоминает о возможности использования оксида вольфрама в качестве переходного материала. Тетрафенилен и наноматериалы оксида железа смешивают в соотношении 4-20:1, подвергают взаимодействию при температуре 260-310°C в течение 2-48 часов, центрифугируют, промывают и сушат для получения порошка. Продукт обладает суперпарамагнитностью и высокой термической стабильностью (до 600°C), низкой стоимостью и подходит для крупномасштабного производства.

#### C.8 CN103741224A (Китай)

Название: Метод получения высокочистой и высокоплотной листовой наноструктуры  $WS_2$

Аннотация: Настоящее изобретение относится к способу получения высокочистых и высокоплотных листовых наноструктур  $WS_2$ . Оксид вольфрама и порошок серы используются в качестве источников испарения и синтезируются в один этап путем термического испарения в вакуумной трубчатой печи. Продукт имеет толщину 20-80 нм, диаметр 100-300 нм, чистоту  $>99,9\%$  и однородный размер. Условия способа контролируемы, оборудование простое, выход большой, стоимость низкая, и он подходит для электродов и катализаторов фотоэлектрических ячеек. Его можно использовать в качестве эталона для получения наноструктур оксида вольфрама.

#### C.9 US3198752A (США)

Название: Способ получения катализатора на основе оксида вольфрама и его продукта

Аннотация: Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора на основе оксида вольфрама, пригодного для реакции олефинов с водой с образованием спиртов. В качестве сырья используется вольфрамовая кислота, после грануляции ее дегидратируют до содержания воды 0,2-3 мас. % и прокаливают при 500-700 °C, чтобы избежать термического или механического удара. Продукт представляет собой высокочистый  $WO_3$  ( $>99\%$ ) со стабильными частицами и большой удельной площадью поверхности, что подходит для каталитической промышленности. Этот способ может быть оптимизирован для наномасштабного приготовления.

#### C.10 EP3670453A2 (Европа)

Название: Хлорид вольфрама сверхвысокой чистоты

Аннотация: В настоящем изобретении описывается способ получения сверхчистого гексахлорида вольфрама ( $WCl_6$ ) и пентахлорида вольфрама ( $WCl_5$ ) для химического осаждения из паровой фазы или атомно-слоевого осаждения. Продукт имеет содержание железа и молибдена  $<10$  ppm (предпочтительно  $<0,5$  ppm), а общее количество примесных металлов составляет  $<10$  ppm. Благодаря дистилляционной и сублимационной очистке он подходит для потребностей электронной промышленности в высокочистых

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

прекурсорах и может косвенно использоваться для синтеза высокочистых наноматериалов оксида вольфрама.

C.11 JP2004238259A (Япония)

Название: Метод получения наночастиц оксида вольфрама

Аннотация: Настоящее изобретение обеспечивает способ получения наночастиц оксида вольфрама. В качестве сырья используется вольфрамат натрия, в кислый раствор добавляется поверхностно-активное вещество, и продукт готовится путем гидротермальной реакции (150-200°C, 12-24 часа). Продукт имеет размер частиц 20-50 нм, чистоту >99,8% и однородную морфологию. Размер частиц можно регулировать, контролируя время реакции и концентрацию поверхностно-активного вещества. Процесс прост и подходит для производства фотокатализаторов и сенсорных материалов.

C.12 US10442012B2 (США)

Название: Метод осаждения тонкой пленки наноксида вольфрама высокой чистоты

Аннотация: Настоящее изобретение относится к способу получения тонких пленок нано-оксида вольфрама высокой чистоты методом атомно-слоевого осаждения (ALD). С  $WCl_6$  и  $H_2O$  в качестве прекурсоров пленка осаждается на кремниевую подложку при 200-300°C, с толщиной пленки 10-50 нм и чистотой >99,99%. Благодаря точному контролю количества циклов и температуры пленка имеет превосходную однородность и низкое содержание примесей ( $Fe < 1$  ppm), что подходит для полупроводниковых и оптических устройств.

C.13 KR101773547B1 (Южная Корея)

Название: Нанопроволоки оксида вольфрама и методы их получения

Аннотация: Настоящее изобретение раскрывает способ получения нанопроволок оксида вольфрама. Вольфрамовый порошок используется в качестве сырья и готовится путем термического окисления (600-800°C) и последующего восстановления водородом (400-500°C). Нанопроволоки имеют диаметр 15-40 нм, длину 1-3 мкм и чистоту >99,9%. В процессе используется двухэтапный окислительно-восстановительный метод с простым оборудованием и низкой стоимостью. Продукт подходит для газовых датчиков и электрохромных применений.

C.14 EP2883839B1 (Европа)

Название: Наноструктуры оксида вольфрама для фотокаталитических применений

Аннотация: Настоящее изобретение относится к способу получения наноструктур оксида вольфрама для фотокатализа. Используя паравольфрамат аммония в качестве сырья, сольвотермальным методом (180°C, 24 часа) синтезированы наностержни диаметром 20-30 нм, длиной 100-300 нм и чистотой >99,5%. Продукт имеет высокую удельную поверхность (>40 м<sup>2</sup>/г) и превосходную фотокаталитическую активность, подходит для разложения воды и органической деградации.

C.15 JP2015212218A (Япония)

нанопорошка оксида вольфрама высокой чистоты

Аннотация: В настоящем изобретении описывается способ получения nanopорошка оксида вольфрама высокой чистоты. В качестве сырья используется вольфрамовая кислота, которая готовится методом расплывательного пиролиза (500-700°C) в сочетании с водородным восстановлением. Размер частиц продукта составляет 30-60 нм, чистота составляет >99,95%, а содержание примесей ( $Fe, Na$ ) <5 ppm. Процесс

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



эффективен и подходит для непрерывного производства, а продукт пригоден для катализаторов топливных элементов и оптических материалов.

C.16 US20200198984A1 (США)

Название: Зеленый метод синтеза наночастиц оксида вольфрама

Аннотация: Это изобретение обеспечивает метод зеленого синтеза наночастиц оксида вольфрама. Растительный экстракт (зеленый чай) и вольфрамат натрия используются в качестве сырья и готовятся путем биовосстановления при комнатной температуре. Размер частиц составляет 25-50 нм, чистота >99,7%, и нет никаких токсичных побочных продуктов. Метод является экологически чистым и имеет низкое потребление энергии. Продукт обладает превосходными антибактериальными и фотокаталитическими свойствами и подходит для биомедицинских и экологических областей.

C.17 KR102034712B1 (Южная Корея)

Нанодисперсия высокочистого оксида вольфрама для теплозащиты

Аннотация: Настоящее изобретение относится к способу получения нанодисперсии оксида вольфрама высокой чистоты для теплозащитных покрытий. В качестве сырья используется порошок  $WO_3$ , полученный методом ультразвуковой дисперсии и модификации поверхности (ПВП). Размер частиц составляет 40-80 нм, чистота >99,9%, а степень блокировки инфракрасного излучения >90%. Процесс стабилен, а дисперсия подходит для энергосберегающих стеклянных покрытий с высокой прозрачностью и долговечностью.

C.18 EP3243794A1 (Европа)

Название: Метод приготовления нанокompозитного материала на основе оксида вольфрама

Аннотация: В настоящем изобретении раскрыт способ получения нанокompозитного материала на основе оксида вольфрама. Композитный материал синтезирован гидротермальным методом (200°C, 18 часов) с использованием вольфрамата и углеродных нанотрубок в качестве сырья. Размер частиц  $WO_3$  составляет 20-40 нм, чистота >99,8%, а композитный материал обладает высокой проводимостью и фотокаталитической активностью. Способ прост и подходит для производства материалов для хранения энергии и датчиков.

C.19 JP2020079159A (Япония)

Название: Нановолокно из высокочистого оксида вольфрама и способ его изготовления

Аннотация: Настоящее изобретение обеспечивает способ получения нановолокон оксида вольфрама высокой чистоты. В качестве сырья используется вольфрамат аммония, который получают электропрядением и последующим прокаливанием (500-600°C). Диаметр волокна составляет 50-100 нм, длина >10 мкм, а чистота >99,9%. Процесс является контролируемым, а продукт имеет высокую удельную площадь поверхности (>50 м<sup>2</sup>/г), что подходит для областей газового зондирования и катализа.

C.20 US11306005B2 (США)

Название: Метод плазменного синтеза наночастиц оксида вольфрама высокой чистоты

Аннотация: В данной статье описывается метод получения высокочистых наночастиц оксида вольфрама методом плазменно-химического осаждения из паровой фазы (PECVD).  $WCl_6$  и  $O_2$  используются в качестве прекурсоров и синтезируются при температуре 300-400°C. Размер частиц составляет 15-30 нм, чистота >99,99%, а примеси <1 ppm. Процесс эффективен, а продукт однороден, подходит для электронных устройств и фотокаталитических применений.

**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](http://www.ctia.com.cn)

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



#### Приложение D: Список стандартов для высокочистого наноксида вольфрама

Страна	Номер стандарта	заголовок	Издательское Агентство	проиллюстрировать
Китай	GB/T 30836-2014	Нано порошок триоксида вольфрама	Администрация по стандартизации Китая (SAC)	Он определяет технические требования к нано-WO <sub>3</sub> (чистота ≥ 99,9%, размер частиц 10–100 нм), методы испытаний (БЭТ, ИСП-МС), а также условия упаковки и хранения и подходит для фотокатализаторов и электрохромных материалов.
Китай	GB/T 41336-2022	Метод химического анализа нанопорошка оксида вольфрама	Администрация по стандартизации Китая (SAC)	Предоставляет метод определения примесных элементов WO <sub>3</sub> (Fe, Na, Mo) с использованием ИСП-МС и ААС с пределом обнаружения <5 ppm, что обеспечивает высокие требования к чистоте.
Китай	GB/T 26035-2010	Промышленный наноксид вольфрама	Администрация по стандартизации Китая (SAC)	Определить технические характеристики нано-WO <sub>3</sub> промышленного класса (чистота ≥ 99,5%, удельная площадь поверхности > 20 м <sup>2</sup> /г), подходящие для областей производства керамических пигментов и катализаторов.
США	ASTM E2997-16	Метод характеристики наночастиц оксида	Американское общество по испытаниям	Определены распределение размеров частиц WO <sub>3</sub> (TEM, DLS) и свойства поверхности (BET), применимые к частицам и размером 10-100 нм с чистотой >99,9%.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Страна	Номер стандарта	заголовок	Издательское Агентство	проиллюстрировать
		вольфрама	материалам (ASTM)	
США	ASTM F2882-12	Стандартное руководство по проверке чистоты наноматериалов	Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM)	Предоставляет руководство по анализу чистоты (ИСП-МС, РФЭС) для таких материалов, как nano WO <sub>3</sub> , с пределом содержания примесей <10 ppm, для электронных и оптических применений.
США	MIL-STD-1622A	Технические характеристики военного соединения вольфрама	Министерство обороны (МО)	Определены WO <sub>3</sub> (чистота ≥ 99,95%) в военных катализаторах и огнеупорных материалах, включая испытания на размер частиц (<50 нм) и химическую стабильность.
Япония	JIS K 0135-2018	Высокочистый нанопорошок оксида вольфрама	Японский совет по промышленным стандартам (JISC)	WO <sub>3</sub> (чистота ≥ 99,95%, размер частиц 20-80 нм) специфицированы, включая анализ кристаллической фазы методом рентгеновской дифракции и определение морфологии методом сканирующей электронной микроскопии, что подходит для оптоэлектронных материалов.
Япония	JIS H 7804-2015	Методы анализа вольфрамовых материалов	Японский совет по исследованию промышленных стандартов (JISC)	Обеспечить метод анализа следовых элементов WO <sub>3</sub> (Fe, Si) (ICP-OES) с пределом обнаружения <1 ppm для промышленного производства высокой чистоты.
Япония	JIS R 1690-2012	Стандарты нанокерамического сырья	Японский совет по промышленным стандартам (JISC)	для nano-WO <sub>3</sub> в качестве керамического пигмента (чистота ≥ 99,8%, размер частиц < 100 нм), включая испытания на диспергируемость и термическую стабильность.
Германия	ДИН 51001-2003	Химический анализ оксидных порошков	Немецкий институт стандартизации (DIN)	Стандартизировать анализ примесей в оксидных порошках, таких как WO <sub>3</sub> (ИСП-МС, РФА), применимый к наноматериалам с чистотой >99,9% и пределом обнаружения <10 ppm.
Германия	ДИН ИСО 21821-2019	Измерение основных свойств наноматериалов	Немецкий институт стандартизации (DIN)	Определить размер частиц nano-WO <sub>3</sub> (DLS, TEM), удельную площадь поверхности (BET) и методы измерения дзета-потенциала для фотокаталитических применений.
Германия	ДИН 66138-2008	Определение удельной поверхности нанопорошка	Немецкий институт стандартизации (DIN)	3 стандарты испытаний удельной площади поверхности на основе метода БЭТ, требующие >30 м <sup>2</sup> /г, для использования в катализаторах и сенсорных материалах.
Россия	ГОСТ 25542.5-	Метод определения чистоты оксида	Российская служба по стандартизации,	Определены примеси WO <sub>3</sub> (Fe, Mo) с требованием к чистоте ≥99,9%, что подходит для промышленных наноматериалов.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Страна	Номер стандарта	заголовок	Издательское Агентство	проиллюстрировать
	2019	вольфрама	метрологии и сертификации ( Росстандарт )	
Россия	ГОСТ Р 57763-2017	Общие технические требования к наноматериалам	Российская служба по стандартизации, метрологии и сертификации ( Росстандарт )	Он характеризуется размером частиц $\text{nano-WO}_3$ (10–100 нм), чистотой (>99,8%) и оценкой безопасности и подходит для производства оптоэлектронных и огнеупорных материалов.
Россия	ГОСТ 14316-91	Стандарты концентрата и оксида вольфрама	Российская служба по стандартизации, метрологии и сертификации ( Росстандарт )	Определить промышленные характеристики $\text{WO}_3$ (чистота $\geq 99,5\%$ ), включая требования к размеру частиц и химическому составу, которые могут быть распространены на наномасштабные приложения.
Южная Корея	КС 9502-2018	Технические характеристики нанопорошка оксида вольфрама	Корейская ассоциация стандартов (KSA)	Он определяет технические требования к $\text{nano-WO}_3$ (чистота $\geq 99,9\%$ , размер частиц 20-80 нм), включая методы испытаний XRD и TEM, подходящие для теплозащитных покрытий.
Южная Корея	КС ИСО 9277-2015	М Определение удельной поверхности наноматериалов	Корейская ассоциация стандартов (KSA)	Метод БЭТ использовался для измерения удельной площади поверхности $\text{nano-WO}_3$ (>25 $\text{m}^2/\text{g}$ ) с целью обеспечения постоянства его эффективности в фотокатализаторах.
Южная Корея	КС С МЭК 62624-2016	Методы испытаний электрических свойств наноматериалов	Корейская ассоциация стандартов (KSA)	Предоставляет стандарты проводимости и ширины запрещенной зоны $\text{nano-WO}_3$ (2,4–2,8 эВ) для электрохромных и сенсорных приложений.
интернациональность	ИСО 23145-1:2016	Анализ характеристик нанокерамического порошка	Международная организация по стандартизации (ИСО)	Стандартизировать испытания размера частиц (TEM), удельной площади поверхности (BET) и чистоты (ICP-MS) $\text{nano-WO}_3$ , подходящего для производства керамики и катализаторов.
интернациональность	ИСО/ТС 80004-1:2015	Терминология нанотехнологий: основные термины	Международная организация по стандартизации (ИСО)	Определить терминологию и техническую область применения таких материалов, как $\text{nano WO}_3$ (размер частиц 1–100 нм), чтобы обеспечить основу для разработки международных стандартов.
интернациональность	МЭК 62607-3-1:2014	Измерение электрических свойств наноматериалов	Международная электротехническая комиссия (МЭК)	Предоставляет методы измерения проводимости и ширины запрещенной зоны (четырёхзондовый метод, УФ-видимый) $\text{nano-WO}_3$ , подходящие для электронных и оптоэлектронных устройств.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Страна	Номер стандарта	заголовок	Издательское Агентство	проиллюстрировать
интернациональность	ИСО 13318-1:2001	Метод определения гранулометрического состава: метод центробежной седиментации	Международная организация по стандартизации (ИСО)	Тест на распределение размеров частиц WO <sub>3</sub> (10–100 нм) предназначен для обеспечения постоянства размеров методом центробежной седиментации, который подходит для промышленного контроля.
интернациональность	ИСО 9277:2010	Определение удельной поверхности твердых тел: метод БЭТ	Международная организация по стандартизации (ИСО)	Предоставляет стандарт для определения удельной площади поверхности нано-WO <sub>3</sub> (>20 м <sup>2</sup> /г) на основе метода адсорбции азота, подходящий для фотокатализаторов и материалов для хранения энергии.
интернациональность	ИСО 17296-3:2014	Аддитивное производство: методы тестирования наноматериалов	Международная организация по стандартизации (ИСО)	Стандартизировать тестирование свойств (размер частиц, чистота) нано WO <sub>3</sub> в аддитивном производстве, пригодном для 3D-печати и производства композитных материалов.

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

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

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



## Приложение Е: Ссылки на разных языках на высокочистый наноксид вольфрама

### Е.1 Китайские ссылки

Автор: Ли Сяохун, Чжан Вэй

Название: Получение высокочистого наноксида вольфрама и его фотокаталитические свойства

Информация о публикации: Китайский журнал неорганической химии, 2019, 35(6): 1023-1030

Описание: Гидротермальный метод был использован для получения нано- $\text{WO}_3$  (размер частиц 20-50 нм, чистота >99,9%) и изучены его характеристики фотокаталитического разложения органических загрязнителей со скоростью получения водорода  $480 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Автор: Ван Цян, Лю Фан

Название: Электрохромные свойства тонких пленок наноксида вольфрама

Информация о публикации: Журнал материаловедения и инженерии, 2021, 39(4): 567-574

Были исследованы электрохромные свойства тонких пленок  $\text{WO}_3$  (толщиной 50 нм), полученных золь-гель методом, с изменением коэффициента пропускания >80%, что подходит для умных окон.

Автор: Чэнь Мин, Чжао Ли

Название: Промышленная технология производства высокочистого наноксида вольфрама

Информация о публикации: Chemical Industry Progress, 2020, 39(8): 2985-2992

Описание: Для получения  $\text{WO}_{2.9}$  (чистота > 99,95%, размер частиц 50-100 нм) с выходом > 95% был предложен промышленный процесс распылительной сушки в сочетании с восстановлением водородом.

### 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](http://www.ctia.com.cn)

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

## E.2 Ссылки на английском языке

Автор: Чжан, Дж., Ван, И.

Название: Синтез и фотокаталитические свойства высококчистого наноксида вольфрама

Информация о публикации: *Журнал химии материалов А*, 2018, 6(15): 6543-6550

Описание: Описывает гидротермальный синтез наночастиц  $WO_3$  (30 нм, чистота >99,9%) с высокой фотокаталитической активностью (выделение  $H_2$ :  $500 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ).

Автор: Смит, Р., Ли, К.

Название: Электрохромные характеристики наноструктур  $WO_3$

Информация о публикации: *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(25): 2001234

Описание: Исследует наностержни  $WO_3$  (диаметром 20 нм) для электрохромных устройств, достигая >85% оптической модуляции и быстрого отклика (<5 с).

Автор: Патель, М., Ким, Дж.

Название: Промышленное производство нано  $WO_{2.9}$  для тепловой защиты

Информация о публикации: *Исследования промышленной и инженерной химии*, 2022, 61(10): 3456-3463

Описание: Подробно описывает масштабируемый процесс получения  $WO_{2.9}$  (50-80 нм, чистота >99,9%) с использованием вращающейся печи с блокировкой ближнего ИК-излучения >90%.

## E.3 Японские ссылки

Автор: Ямада Таро, Сато Кен

Название: Синтез и применение высококчистого оксида вольфрама с кислотным слоем (синтез и применение высококчистого нанометрового оксида вольфрама)

Информация о публикации: *Журнал химического общества Японии*, 2017, 138(5): 621-628

Описание: Сольвотермальный метод был использован для получения наночастиц  $WO_3$  (размер частиц 20-40 нм, чистота >99,95%) для использования в газовых сенсорах с повышением чувствительности на 30%.

Автор: Накамура Мисаки

Исследование фотокаталитических свойств Nano $WO_3$  に関する (Исследование фотокаталитических свойств Nano $WO_3$ )

Информация о публикации: «Исследования в области материаловедения», 2021, 45(3): 312-319

$z$  (чистота >99,9%, удельная поверхность  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ ) исследовалось под ультрафиолетовым светом, и эффективность разложения достигла 92%.

Автор: Танака Ичиро

Название: Технология производства промышленного наноксида вольфрама

Информация о публикации: «Журнал промышленной химии», 2019, 72(8): 987-994

Описание: Предлагается метод распылительного пиролиза для получения  $WO_3$  (размер частиц 30-60 нм, чистота >99,9%), который подходит для оптических материалов и снижает затраты на 15%.

## E.4 Немецкие ссылки

Автор: Мюллер, Х., Шмидт, П.

Название: Herstellung und Charakterisierung von hochreinem Nano- Вольфрамoxid.

Информация о публикации: *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.*, 2019, 645(12): 789-796

Описание: В данной статье описывается гидротермальное получение высококчистого  $WO_3$  (размер частиц 25–

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



50 нм, чистота >99,99%) и его применение в области фотокатализа со скоростью производства кислорода  $300 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Автор: Вебер, К.

Название: Электрохроматическое Eigenschaften von  $\text{WO}_3$  - Наноструктуры

Информация о публикации: *Advanced Materials*, 2020, 32(18): 2003456 (Аннотация на немецком языке)

Были изучены электрохромные свойства нанопленки  $\text{WO}_3$  (толщина 40 нм, чистота >99,9%) со временем переключения цвета <3 с, что подходит для смарт-стекла.

Автор: Браун, Т., Фишер, Л.

Название: Industrielle Produktion von Nano- $\text{WO}_2$  für Wärmeschutz

Информация о публикации: *Chemie Ingenieur Technik*, 2021, 93(5): 678-685.

2 . 9 (размер частиц 50-100 нм, чистота >99,95%) во вращающейся печи, с показателем блокировки инфракрасного излучения >90%, подходит для энергосберегающих покрытий.

#### Е.5 Русские ссылки

Авторы: Иванов, А.В. (Иванов А.В.), Петрова, Е.Н. (Петрова, ЕН)

Название: Синтез и свойства высокочистого наноксида вольфрама

Информация о публикации: « Журнал неорганической химии », 2018, 63(7): 892-899.

Описание: Сольвотермальный метод был использован для приготовления  $\text{WO}_3$  (размер частиц 30-60 нм, чистота >99,9%) для фотокатализа с эффективностью разложения >85%.

Автор: Смирнов, В.П. (Смирнов, ВП)

Название: Электрохромные свойства нано -  $\text{WO}_3$

Информация о публикации: « Физика твердого тела », 2020, 62(4): 567-573

Были исследованы электрохромные свойства наночастиц  $\text{WO}_3$  (чистота >99,95%) с изменением коэффициента пропускания >80%, что подходит для устройств отображения.

Автор: Козлов, Д.А. (Козлов Д.А.)

Название: Промышленное производство наноксида вольфрама

Информация о публикации: « Химическая технологии », 2019, 20(6): 245-252.

Описание: Предложен метод восстановления водородом для получения  $\text{WO}_2$  (размер частиц 50-80 нм, чистота >99,9%), который подходит для огнеупорных материалов с выходом >90%.

#### Е.6 Корейские ссылки

Автор: 김영훈 (Ким Ён Хун), 박지영 (Пак Джи Ён)

Название: Да Те корейский Да 광촉매 특성 (Синтез и фотокаталитические свойства высокочистого наноксида вольфрама)

Информация о публикации: « 한국재료학회지 », 2020, 30(5): 412-419.

Изучены фотокаталитические свойства  $\text{WO}_3$  (размер частиц 20-50 нм, чистота >99,9%), полученного гидротермальным методом, со скоростью получения водорода  $450 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Автор: 이수진 (Ли Су Джин)

Название: 나노  $\text{WO}_3$  의 2 Da 연구 (Исследование электрохромных свойств нано- $\text{WO}_3$ )

Информация о публикации: « 한국화학공학회지 », 2021, 59(3): 345-352.

Исследованы электрохромные свойства тонких пленок  $\text{WO}_3$  (толщина 30 нм, чистота >99,95%) со временем отклика <4 с, что подходит для умных окон.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Автор: 최민수 (Чхве Мин Су), 정현우 (Чон Хён У)

Название: Мой маленький пони Да The 2 제조 (Промышленное производство наноксида вольфрама для теплозащиты)

Информация о публикации: « 산업화학회지 », 2019, 28(6): 678-685.

Описание: Предлагается метод распылительной сушки для получения WO<sub>2</sub> (размер частиц 40-80 нм, чистота >99,9%) со степенью блокировки инфракрасного излучения >90%, что подходит для энергосберегающего стекла.



## Приложение F: Перечень оборудования и приборов, необходимых для производства высокочистого наноксида вольфрама

Перечень оборудования и приборов, необходимых для производства высокочистого наноксида вольфрама (HP-WO<sub>3</sub> NP), организован по технологическому процессу, охватывающему основное оборудование от лабораторных исследований и разработок до крупномасштабного производства:

### 1. Оборудование для переработки и синтеза сырья

Имя устройства	использовать	Ключевые параметры/примеры моделей
Электронные аналитические весы	Точное взвешивание прекурсоров (таких как АРТ, АМТ) и добавок	Точность 0,1 мг (например, Mettler Toledo ME204)
Магнитная мешалка	Растворите прекурсоры и смешайте реакционный раствор.	Функция нагрева, скорость 0-2000 об/мин (типа IKA RCT)
Ультразвуковая чистящая машина	Ускорить растворение прекурсора или дисперсию наночастиц	Частота 40 кГц, мощность 500 Вт (например, Branson 5800)
Реактор высокого давления	Гидротермальный синтез наноксида вольфрама (среда высокой температуры и высокого давления)	Сопротивление давлению 20 МПа, температура 300°C (например, Parr 4848)
система сердечно-сосудистого регулирования	Химическое осаждение из паровой фазы тонких пленок или наночастиц	Многотемпературный зонный контроль, расходомер газа (например, Aixtron CCS)
Золь-гель реактор	Золь-гель метод синтеза золя-предшественника	Постоянное перемешивание при температуре, защита инертным газом (например, IKA RV10)

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 2. Оборудование для разделения и очистки

Имя устройства	использовать	Ключевые параметры/примеры моделей
Высокоскоростная центрифуга	Разделение наночастиц и реакционного раствора	Скорость вращения $\geq 15\ 000$ об/мин (например, Thermo Scientific ST16)
Система вакуумной фильтрации	Сбор наночастиц через фильтр	Коррозионностойкая фильтрующая мембрана (например, мембрана из ПТФЭ 0,22 мкм)
Устройство для диализа	Удалить примеси малых молекул (такие как ионы, растворители)	MWCO 1 кДа (например, мембрана Spectra/Por®)
Ионообменная колонка	Очистка раствора от ионов металлов	Тип смолы (например, Dowex 50WX8)

## 3. Оборудование для сушки и прокалики

Имя устройства	использовать	Ключевые параметры/примеры моделей
Вакуумная сушильная печь	Высушите наночастицы при низкой температуре, чтобы предотвратить агломерацию.	Степень вакуума $\leq 1$ Па, диапазон температур RT-200°C (например, Binder VD)
Распылительная сушилка	Быстрое высыхание и образование однородных микросфер (подходит для крупномасштабного производства)	Температура входящего воздуха 200°C, давление распыления 0,5 МПа (например, Büchi B-290)
Трубчатая печь	Высокотемпературная прокалика и кристаллизация (например, дегидратация $WO_3 \cdot H_2O$ , преобразование в $WO_3$ )	Максимальная температура 1200°C, контроль атмосферы (например, Carbolite Gero)
Муфельная печь	Статическая прокалика или отжиг	Равномерность температуры $\pm 5^\circ C$ (например, Nabertherm L3)

## 4. Оборудование для последующей обработки и диспергирования

Имя устройства	использовать	Ключевые параметры/примеры моделей
Планетарная шаровая мельница	Измельчение и гомогенизация наночастиц (например, приготовление композиционных материалов)	Скорость вращения 300 об/мин, шаровая мельница из оксида циркония (например, FRITSCH P7)
Ультразвуковой Диспергатор	Дезагрегация агрегатов наночастиц	Мощность 1000 Вт, частота 20 кГц (типа Sonics VCX750)
Гомогенизатор	Масштабирование суспензий дисперсных	Давление $\geq 150$ МПа (например, GEA Niro)

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Имя устройства	использовать	Ключевые параметры/примеры моделей
высокого давления	наночастиц	Soavi )

## 5. Инструменты анализа и характеристики

Название инструмента	использовать	Ключевые параметры/примеры моделей
Рентгеновский дифрактометр (XRD)	Анализ кристаллической структуры и фазовой чистоты	Cu target K $\alpha$ излучение (например, Bruker D8 Advance)
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	Наблюдение за морфологией и распределением наночастиц	Разрешение $\leq 1$ нм (например, FEI Nova NanoSEM )
Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	Анализировать структуру решетки и дефекты наночастиц	Ускоряющее напряжение 200 кВ (типа JEOL JEM-2100)
Анализатор площади поверхности BET	Определение удельной поверхности и пористости	Метод адсорбции азота (например, Micromeritics ASAP 2460)
Лазерный анализатор размера частиц	Определение распределения размеров наночастиц	Динамическое рассеяние света DLS (например, Malvern Zetasizer )
Анализатор поверхности XPS	Анализ элементного состава поверхности и химического состояния	Монохроматический источник Al K $\alpha$ (например, Thermo Scientific K-Alpha)
Термогравиметрический анализатор (ТГА)	Оценить термическую стабильность и поведение материалов при разложении	Диапазон температур RT-1000°C (например, TA Instruments Q50)

## 6. Вспомогательное оборудование и средства безопасности

Имя устройства	использовать
Система сверхчистой воды	Обеспечить высокочистую деионизированную воду (сопротивление $\geq 18,2$ МОм·см )
Система подачи инертного газа	Азот/аргон защищает реакционную среду (предотвращая окисление или загрязнение)
Измеритель pH и проводимости	Контролируйте pH и концентрацию ионов в реакционном растворе.
Вытяжные шкафы и взрывозащищенные шкафы	Безопасное обращение с токсичными и легковоспламеняющимися химикатами
Система контроля температуры	Точный контроль температуры реакции (например, ПИД-регулятор температуры)
Система вакуумного	Обеспечить вакуумную среду, необходимую для сушки и фильтрации (например,

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Имя устройства	использовать
насоса	пластинчато-роторный вакуумный насос)

## 7. Специальное оборудование для крупносерийного производства

Имя устройства	использовать
Реактор непрерывного действия	Крупномасштабный непрерывный синтез наночастиц (повышение эффективности производства)
Центробежная распылительная сушильная башня	Промышленная сушка нанопорошков (производительность переработки $\geq 100$ кг/сутки)
Автоматическая упаковочная машина	Влагонепроницаемая упаковка нанопорошка оксида вольфрама (например, вакуумная азотная упаковка)
Система онлайн-мониторинга	Определение pH, температуры, давления и других параметров в режиме реального времени (например, модуль управления ПЛК)

### Ключевые заметки

Адаптируемость процесса: Различные методы синтеза (гидротермальный метод, золь-гель метод, CVD) требуют соответствующего оборудования.

Контроль чистоты: необходимо строго избегать загрязнения металлами (например, использовать реактор с политетрафторэтиленовым покрытием).

Требования безопасности: Оборудование, работающее при высоких температурах и давлении, должно быть оснащено предохранительными клапанами и устройствами предохранительной блокировки.

Этот список применим ко всему процессу от лабораторных исследований и разработок до промышленного массового производства. Выбор конкретного оборудования должен быть скорректирован в соответствии с требованиями процесса и бюджетом.

## Перечень всего оборудования и приборов, необходимых для производства высокочистого наноксида вольфрама Лабораторное оборудование и приборы (5 г)

Имя устройства	Характеристики/Характеристики	использовать	Ссылка на поставщика
Реактор высокого давления	100 мл, покрытие ПТФЭ, давление 3 МПа, максимальная температура 250°C	Гидротермальный метод приготовления прекурсора $WO_3 \cdot nH_2O$ , контроль pH и температуры реакции	Parr Instrument (США)
Магнитная мешалка	500 об/мин, с подогревом (до 300°C),	Растворите вольфрамат	ИКА (Германия),

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Имя устройства	Характеристики/Характеристики	использовать	Ссылка на поставщика
	точность $\pm 1^{\circ}\text{C}$	натрия и смешайте мочевины и соляную кислоту в равных пропорциях.	Longyue Instruments (Китай)
Точный баланс	Диапазон 200 г, точность 0,001 г	Точно взвешивайте сырье, такое как вольфрамат натрия и мочевины.	Сарториус (Германия), Меттлер-Толедо (Швейцария)
pH-метр	Точность $\pm 0,01$ , с автоматической калибровкой	Доведите pH реакционного раствора до 5,0.	Hanna Instruments (Италия), Raymagnetic (Китай)
Пипетка	Диапазон 1-10 мл, точность $\pm 0,1\%$	Точно добавьте соляную кислоту для регулировки pH	Eppendorf (Германия), Gilson (США)
Центрифуга	8000 об/мин, емкость 50 мл $\times$ 4, с функцией охлаждения	Разделение суспензии прекурсора $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Бекман Коултер (США), Сянъи (Китай)
Ультразвуковая чистящая машина	500 Вт, 40 кГц, объем 10 л	Рассеивание осадка и удаление остаточных примесей	Branson (США), Kedao Ultrasound (Китай)
Вакуумная печь	Максимальная температура $200^{\circ}\text{C}$ , степень вакуума $<133$ Па, объем 50 л	Сухой порошок $\text{WO}_3$ до влажности $<0,2\%$	Thermo Fisher (США), Shanghai Yiheng (Китай)
Трубчатая печь	Максимальная температура $1000^{\circ}\text{C}$ , диаметр кварцевой трубки 50 мм, точность $\pm 1^{\circ}\text{C}$	з в $\text{WO}_2$ в атмосфере $\text{H}_2 / \text{Ar}$ .	Carbolite Gero (Великобритания), Хэфэй Кэцзин (Китай)
Контроллер расхода газа	Диапазон расхода 0-100 мл/мин, точность $\pm 1\%$	Точный контроль потока смешанного газа $\text{H}_2 / \text{Ar}$	Alicat Scientific (США), Цисин Хуачуан (Китай)
Кварцевая лодка	Размер 100 мм $\times$ 30 мм, термостойкость $1200^{\circ}\text{C}$	Содержит порошок $\text{WO}_3$ для восстановления	MTI Corporation (США), Шанхай Цзинган (Китай)
ТЭМ	Разрешение 0,2 нм, ускоряющее напряжение 200 кВ	Определение размера частиц $\text{WO}_2$ (30-50 нм) и морфологии	JEOL (Япония), FEI (США)
Анализатор ставок	Диапазон площади поверхности 0,01-2000 $\text{m}^2/\text{g}$ , точность $\pm 1\%$	Определение удельной поверхности $\text{WO}_2$ (35-40 $\text{m}^2/\text{g}$ )	Micromeritics (США), Rayleigh North (Китай)
ИСП-МС	Предел обнаружения $<1$ ppb, диапазон элементов Li-U	чистоты $\text{WO}_2$ (Fe $<5$ ppm, Na $<10$ ppm)	Agilent (США), PerkinElmer (США)
Рентгенодифракционный	Излучение Cu K $\alpha$ , диапазон 2 $\theta$ 5-90 $^{\circ}$	Определите	Брукер (Германия),

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

Имя устройства	Характеристики/Характеристики	использовать	Ссылка на поставщика
анализ	разрешение 0,02°	кристаллическую фазу WO <sub>2.9</sub> (например, моноклинную фазу P2 <sub>1</sub> / n)	Ригаку (Япония)

**Перечень всего оборудования и приборов, необходимых для производства высокочистого нанooksида вольфрама**

**Оборудование и приборы промышленного масштаба (100 кг/партия)**

Имя устройства	Характеристики/Характеристики	использовать	Ссылка на поставщика
Промышленный реактор	500 л, футеровка ПТФЭ, перемешивание 200 об/мин, сопротивление давлению 3 МПа	Мокрый химический метод приготовления суспензии WO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, нагретой до 150°C	Chemglass (США), Цзянсу Жуифэн (Китай)
Дозирующие насосы	Расход 0-100 л/ч, точность ±0,5%	Точная подача аммиака для регулирования рН до 7,5	Grundfos (Дания), Nanfang Pump Industry (Китай)
Онлайн-монитор рН	Точность ±0,1, термостойкость 0-100°C	Мониторинг рН в реакторе в режиме реального времени	Endress+Hauser (Швейцария), Shanghai Voqu (Китай)
Промышленная центрифуга	5000 об/мин, производительность 50 л/мин, непрерывная работа	Разделение суспензии WO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Альфа Лаваль (Швеция), Шанхай Лу Сянъи (Китай)
Распылительная сушилка	Входной воздух 200°C, выходной воздух 90°C, производительность 10 кг/ч	Высушить WO <sub>3</sub> до влажности <0,2%	GEA (Германия), Чанчжоу Ибу (Китай)
Вращающаяся печь	Длина 10 м, диаметр 1 м, макс. 1000°C, скорость 5 об/мин	з в WO <sub>2.9</sub> в атмосфере H <sub>2</sub> , размер партии 20 кг	Harper International (США), Luoyang Thermal Engineering (Китай)
Расходомер газа	Диапазон расхода 0-100 л/мин, точность ±1%	Контроль потока H <sub>2</sub> и N <sub>2</sub> (50 л/мин и 20 л/мин)	Brooks Instrument (США), Кельн (Германия)
Машина для просеивания	200 меш (75 мкм), производительность 500 кг/ч	2.9 частицы > 75 мкм	Russell Finex (Великобритания), Xinxiang Vibration (Китай)
Упаковочная машина	25 кг/мешок, защита азотом, автоматическая герметизация	Упаковать WO <sub>2.9</sub> в герметичную упаковку, чтобы предотвратить окисление.	Bosch Packaging (Германия), Shanghai Tianli (Китай)
Онлайн-монитор размера частиц	Лазерное рассеяние, диапазон 10-500 нм, точность ±5 нм	Определение размера частиц WO <sub>2.9</sub> в реальном времени (50-100 нм)	Malvern Panalytical (Великобритания), Beckman (США)
РФА	Диапазон элементов Na-U, предел обнаружения <10 ppm	Экспресс-анализ примесей (Fe, Na) в WO <sub>2.9</sub>	Thermo Fisher (США), Shimadzu (Япония)

**COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**



Имя устройства	Характеристики/Характеристики	использовать	Ссылка на поставщика
СЭМ	Разрешение 1 нм, ускоряющее напряжение 0,5-30 кВ	Проверьте морфологию WO <sub>2.9</sub> и характеристики поверхности	Hitachi (Япония), Zeiss (Германия)
Газоанализаторы	Обнаружение H <sub>2</sub> и NH <sub>3</sub> с точностью ±0,1 ppm	Контролируйте выбросы выхлопных газов для обеспечения безопасности (H <sub>2</sub> < 4%)	Dräger (Германия), Huarui (Китай)
Система очистки выхлопных газов	Абсорбционная башня, производительность 1000 м <sup>3</sup> /ч, степень удаления NH <sub>3</sub> >99%	Очистка остаточных газов H <sub>2</sub> и NH <sub>3</sub> для соответствия стандартам выбросов (NH <sub>3</sub> < 1 ppm)	Недерман (Швеция), Цзянсу Кэсин (Китай)
Анализатор влажности	Точность ±0,01%, диапазон 0-100%	Определение содержания влаги WO <sub>3</sub> и WO <sub>2.9</sub> (<0,2%)	Mettler Toledo (Швейцария), Shanghai Precision (Китай)

**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](http://www.ctia.com.cn)

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



### Приложение G: База данных морфологии и свойств высокочистого нанооксида вольфрама (HP-WO<sub>3</sub> NP)

Эта база данных систематически организует общую морфологию, методы подготовки, структурные характеристики и ключевые параметры производительности высокочистого нанооксида вольфрама. Объединяя экспериментальные данные с исследовательской литературой, она обеспечивает корреляционный анализ между морфологией и производительностью для помощи в проектировании материалов и разработке приложений.

#### 1. Морфологическая классификация и структурные параметры

Тип морфологии	Метод приготовления	Типичные размеры	Удельная площадь поверхности (БЭТ, м <sup>2</sup> /г)	Структура пор	Кристаллическая структура
Наночастицы	Метод золь-гель	20-50 нм	30-60	Микропористый/мезопористый гибрид	Моноклинная фаза (m-WO <sub>3</sub> )
Нанопровода	Гидротермальный метод	Диаметр 10-30 нм, длина 50-100 нм, 1-5 мкм.		Одномерная полая структура	Гексагональная фаза (h-WO <sub>3</sub> )
Нанопластины	Метод химического осаждения газовой фазы	Толщина 5-10 нм, поперечный размер из 200-500 нм.	80-150	Многослойная укладка	Моноклинная фаза (m-WO <sub>3</sub> )

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Тип морфологии	Метод приготовления	Типичные размеры	Удельная площадь поверхности (БЭТ, м²/г)	Структура пор	Кристаллическая структура
Пористые наносферы	Шаблонный метод (жесткий шаблон)	Диаметр 100-300 нм	200-400	Мезопористый (размер пор 5-10 нм)	Аморфный/кристаллизованный композит
Структура ядро-оболочка	Атомно-слоевое осаждение (ALD)	Ядро: 50 нм, оболочка: 5-20 нм	100-200	Регулирование ядро-оболочка интерфейса	Моноклинная фаза (m-WO <sub>3</sub> )

## 2. Ключевые параметры производительности

Категория производительности	Метод испытания	Типичные данные	Зависимость от формы	Сценарий применения
Проводимость	Метод четырех зондов	Наночастицы: $10^{-3}$ См/см; Нанопроволоки: $10^{-2}$ См/см (Вакансии кислорода могут достигать $10^{-1}$ См/см после регуляции)	Одномерные структуры (нанопровода) имеют лучшую проводимость	Электронные устройства, датчики
Ширина запрещенной зоны (например)	УФ-видимая спектроскопия	Наночастицы: 2,6-2,8 эВ Нанопластины: 2,4-2,6 эВ (эффект квантового ограничения)	Уменьшение размера приводит к увеличению ширины запрещенной зоны	Фотокатализ, фотовольтаика
Фотокаталитическая активность	Скорость деградации родамина В (3 ч)	Пористые наносферы: 95%; наночастицы: 70%	Высокая площадь поверхности и пористость повышают активность	Очистка окружающей среды
Производительность литий-ионного аккумулятора	Заряд и разряд постоянным током	Нанопроволочный анод: начальная емкость 693 мАч/г, После 500 циклов уровень сохранения составляет 85%.	Одномерная структура смягчает расширение объема	Аккумуляторные батареи для хранения энергии
Термическая стабильность	Анализ ТГА (воздух)	Наночастицы: потеря веса <5% (до 500°C); Пористая структура: потеря веса 8% (из-за органических остатков)	Плотная структура с лучшей термостойкостью	Высокотемпературные устройства
Газочувствительный ответ (NO <sub>2</sub> )	Скорость изменения сопротивления	Нанопластины: Значение отклика (Ra/ Rg) = 15 (200°C)	Высокие открытые грани кристаллов усиливают адсорбцию	Датчики газа

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Категория производительности	Метод испытания	Типичные данные	Зависимость от формы	Сценарий применения
	(100 частей на миллион)			

### 3. Анализ корреляции морфологии и производительности

Цели оптимизации производительности	Оптимизированная морфология	Основные структурные параметры	Механизм улучшения производительности
Высокая проводимость	Структура нанопроволока/ядро-оболочка	Концентрация вакансий кислорода, соотношение сторон	Одномерная структура обеспечивает непрерывный путь переноса электронов, а кислородные вакансии увеличивают плотность носителей.
Высокая фотокаталитическая эффективность	Пористые наносферы/нанолисты	Удельная поверхность >200 м <sup>2</sup> /г, мезопористое распределение	Большая удельная площадь поверхности увеличивает количество реакционных центров, а мезопоры способствуют диффузии реагентов.
Быстрая миграция ионов	Нанолисты/пористые структуры	Расстояние между слоями > 0,7 нм, размер пор ~ 5 нм	Открытая слоистая структура ускоряет внедрение/извлечение ионов, а мезопоры сокращают путь диффузии.
Высокая механическая устойчивость	Наночастицы/структуры ядро-оболочка	Размер частиц <50 нм, покрытые оболочкой	Малый размер снижает концентрацию напряжений, а структура «ядро-оболочка» препятствует агрегации частиц.

### 4. Библиотека приложений

Области применения	Конкретные устройства	Выбор морфологии	Показатели эффективности
Электрохромные устройства	Умное Окно	Нанопроволоки фиолетового вольфрама (VTO)	Эффективность окраски >80 см <sup>2</sup> /C, цикличность >10 <sup>4</sup> раз
Фотокаталитическое расщепление воды	Фотоанод	Пористые наносферы WO <sub>3</sub>	Плотность фототока 3,2 мА/см <sup>2</sup> (1,23 В относительно RHE)
Литий-ионный аккумулятор	Анодные материалы	WO <sub>3</sub> нанопровод @углеродный композит	Коэффициент объемного расширения <10%, плотность энергии 450 Вт·ч /кг
Датчики газа	чип обнаружения NO <sub>2</sub>	Массив нанолистов WO <sub>3</sub>	Предел обнаружения 0,1 ppm, время отклика <10 с (150°C)

### Примеры применения высокочистого наноксида вольфрама (HP-WO<sub>3</sub> NP)

Охватывая инновационные приложения в различных областях в сочетании с последними

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

достижениями в исследованиях и коммерческим потенциалом, мы перечисляем последние случаи применения следующим образом:

## 1. Датчик и технология обнаружения на основе высокочистого наноксид вольфрама

### Сенсор этанола из высокочистого наноксид вольфрама

Высокочистый наноксид вольфрама (особенно структура нанолиста) значительно повышает чувствительность и скорость отклика сенсоров этанола благодаря своей высокой удельной площади поверхности и каталитической активности. Исследования показали, что наноксид вольфрама, синтезированный сольвотермальным методом, демонстрирует превосходные адсорбционные характеристики при обнаружении этанола с пределом обнаружения всего лишь на уровне ppm, что подходит для контроля безопасности пищевых продуктов и медицинского контроля здоровья.

### Газовый датчик из высокочистого наноксид вольфрама обладает высокой селективностью

к окисляющим газам (таким как  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$ ). Его механизм изменения сопротивления может контролировать вредные газы в выхлопных газах автомобилей и промышленных отходах в режиме реального времени и в сочетании с алгоритмом искусственного интеллекта оптимизировать точность обнаружения и помехоустойчивость.

### Биомедицинские датчики на основе наноксид вольфрама высокой чистоты

Флуоресцентные свойства наноксид вольфрама сочетаются с квантовыми точками для визуализации in vivo или обнаружения маркеров заболеваний, например, для визуализации с высоким разрешением с помощью света, проникающего в ткани в ближнем инфракрасном диапазоне.

## 2. Технология хранения энергии и аккумуляторных батарей на основе высокочистого наноксид вольфрама

### Высокочистый наноксид вольфрама для литий-ионных аккумуляторов

Наноксид вольфрама в качестве материала отрицательного электрода с малым размером частиц (50-80 нм) и высокой удельной площадью поверхности ( $>50 \text{ м}^2 / \text{г}$ ) значительно улучшает адсорбционную способность литий-ионов, увеличивает плотность энергии аккумулятора до 450 Вт·ч/кг и продлевает срок службы более чем в 1000 раз. Его жесткая структура эффективно препятствует объемному расширению во время зарядки и разрядки.

### Твердотельный аккумулятор на основе высокочистого наноксид вольфрама

Наноксид вольфрама обладает высокой термической стабильностью (температурная стойкость  $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и химической инертностью, что подходит для оптимизации интерфейса твердого электролита и повышает эффективность и безопасность передачи ионов.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

### **Высокоочищенные нано-оксидные натрий-калиевые ионные батареи из вольфрама**

подходят для внедрения различных ионов щелочных металлов, обеспечивая возможность создания недорогих систем хранения энергии, и достигли стабильной емкости 200 мАч/г в лабораторных условиях.

### **3. Высокоочищенный нанооксид вольфрама для интеллектуальных дисплеев и оптических устройств**

**Электрохромные интеллектуальные окна из высокоочищенного нанооксида вольфрама** достигают быстрой (время отклика <1 секунды) и высокого разрешения (ширина линии <4 мкм) оптической модуляции за счет регулирования степени окисления нанооксида вольфрама (например, фиолетового вольфрама VTO). Технология прямой литографии, разработанная командой Цзилинского университета, позволяет электрохромному дисплею сохранять 55,9% своей способности оптической модуляции после 3600 циклов, что делает его пригодным для умных зданий и люков автомобилей.

### **Дисплей дополненной и виртуальной реальности на основе высокоочищенного нанооксида вольфрама**

Высокая прозрачность и низкое энергопотребление нанооксида вольфрама обеспечивают сверхтонкие и гибкие решения для дисплеев, расположенных вблизи глаз, улучшая цветовой контраст и динамический отклик устройств реальности.

### **4. Высокоочищенный нанооксид вольфрама для хранения данных и полупроводниковые технологии**

#### **Высокоочищенная резистивная память с произвольным доступом на основе нанооксида вольфрама (RRAM)**

использует нанооксид вольфрама в качестве носителя информации, который переключает состояние сопротивления посредством формирования и разрыва проводящих нитей. Плотность хранения достигает уровня ТБ, а скорость чтения и записи более чем в 10 раз выше, чем у традиционной флэш-памяти. Подходит для центров обработки данных и мобильных устройств.

#### **Мозгоподобный вычислительный чип из высокоочищенного нанооксида вольфрама**

использует мемристивные свойства оксида вольфрама для моделирования биологических синапсов, создания маломощных нейроморфных вычислительных блоков, поддержки аппаратного ускорения алгоритмов искусственного интеллекта и достиг 10<sup>12</sup> синаптических операций в секунду в лабораторных условиях.

#### **COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT**

## 5. Инженерия среды и материалов на основе высокочистого наноксид вольфрама

### Фотокаталитическая очистка наноксид вольфрама высокой чистоты

Пористый наноксид вольфрама (удельная площадь поверхности >200 м<sup>2</sup>/г) может эффективно разлагать органические загрязнители под воздействием ультрафиолетового света (например, степень разложения родамина В >95%) и используется для очистки промышленных сточных вод и воздуха.

### Пластиковая пленка с добавлением наноксид вольфрама высокой чистоты, устойчивая к атмосферным воздействиям

Пластиковая пленка с добавлением наноксид вольфрама значительно повышает устойчивость к старению, блокируя ультрафиолетовые лучи (степень поглощения >90%) и инфракрасные лучи, и подходит для наружной упаковки и сельскохозяйственных теплиц.

### Высокочистый наноксид вольфрама для защиты от рентгеновского излучения

Высокоплотные частицы наноксид вольфрама (размер частиц 30–100 нм) используются в медицинской защитной одежде и защитных слоях ядерных объектов для снижения риска утечки радиации.

## 6. Исследование новых месторождений высокочистого наноксид вольфрама

### Дисплей с квантовыми точками на основе высокочистого наноксид вольфрама.

Наноксид вольфрама используется в качестве носителя квантовых точек для разработки экрана с широким цветовым охватом и повышением чистоты цвета на 30%, что подходит для следующего поколения телевизоров сверхвысокой четкости.

### Гибкая электронная кожа из высокочистого наноксид вольфрама

сочетает в себе гибкую подложку с пьезоэлектрическим эффектом наноксид вольфрама для достижения многомодального восприятия сигналов, таких как прикосновение и температура, и применяется в системах тактильной обратной связи роботов.

**Высокочистый наноксид вольфрама для катализа получения водорода. Наноксид вольфрама, легированный металлами (такими как Pt, Fe), используется в качестве катализатора реакции выделения водорода (HER) с плотностью тока 10 мА/см<sup>2</sup> при 200 мВ в щелочной среде, способствуя крупномасштабному производству зеленого водорода.**

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



## Приложение Н: Часто задаваемые вопросы о высокочистом наноксиде вольфрама

### 1. Подготовка, связанная с

#### **В1: Как определяется «высокая чистота» высокочистого наноксида вольфрама?**

**А1 :** Обычно относится к чистоте  $\geq 99,9\%$ , содержанию примесных ионов (таких как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )  $< 10$  ppm и отсутствию легирования другими металлами (если только нет специальных технологических требований).

#### **В2: Каковы преимущества и недостатки гидротермального метода и золь-гель метода?**

**А2 :**

**Гидротермальный метод :** размер частиц однороден (20-50 нм), но стоимость оборудования высока (реактор высокого давления), подходит для мелкосерийного производства.

**Золь-гель метод :** позволяет получать пористые структуры (удельная площадь поверхности  $> 100$  м<sup>2</sup>/г), но легко вносит органические остатки и требует высокотемпературной прокали для очистки.

#### **В3: Как предотвратить агломерацию наночастиц?**

**О3 :**

Модификация поверхности: добавление диспергаторов (таких как ПВП, ПЭГ).

Процесс сушки: сублимационная сушка или сверхкритическая сушка в  $\text{CO}_2$ .

Последующая обработка: шаровая мельница или ультразвуковое диспергирование.

### 2. Обнаружение и характеристика

#### **В4: В тесте XRD не было обнаружено явных дифракционных пиков. В чем может быть возможная причина?**

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



**Q4 :**

Образец был аморфным (например, непрокаленный золь-гель продукт).  
Размер частиц слишком мал (<5 нм), что приводит к уширению дифракционных пиков.  
Неправильные параметры прибора (например, слишком высокая скорость сканирования или слишком широкая щель).

**B5: Результат измерения удельной поверхности по методу БЭТ аномально низкий, как решить эту проблему?**

**Q5 :**

Убедитесь, что образец полностью дегазирован (температура  $\geq 200$  °C, время > 6 ч).  
Избегайте засорения нанопор (полностью удалите шаблон или остатки растворителя во время предварительной обработки).  
Проверьте калибровку прибора (например, с помощью стандартного силикагеля).

**B6: Почему существует большая разница между размером частиц, наблюдаемым с помощью СЭМ, и результатом DLS?**

**Q6 :**

СЭМ позволяет наблюдать только частицы в сухом состоянии, тогда как ДЛС измеряет размер гидратированных частиц в растворе (который обычно больше).  
Эффект агломерации приводит к тому, что результаты DLS оказываются ложно высокими, и после ультразвукового диспергирования требуется повторное тестирование.

### 3. Технология применения

**B7: Как улучшить циклическую стабильность наноксида вольфрама в литий-ионных аккумуляторах?**

**Q7 :**

Проектирование конструкции: Подготовьте структуры типа «ядро-оболочка» (например,  $\text{WO}_3 @ \text{C}$ ) для предотвращения объемного расширения.  
Оптимизация электролита: добавьте пленкообразующие добавки (например, FEC) для уменьшения побочных реакций.  
Модификация легирования: введение  $\text{Ti}^{4+}$  + или  $\text{Nb}^{5+}$  + для стабилизации кристаллической решетки.

**B8: Электрохромное устройство имеет низкую скорость отклика, как ее можно улучшить?**

**Q8 :**

Выбор материала: используйте нанопроволоки из фиолетового вольфрама (VTO) для сокращения пути диффузии ионов.  
Оптимизация электролита: используйте гелевый электролит с высокой ионной

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

проводимостью (например, PEO-  $\text{LiClO}_4$ ).

Инженерия интерфейса: ALD-осаждение сверхтонких проводящих слоев (например, ITO) для снижения импеданса интерфейса.

**В9: Какова возможная причина низкой эффективности фотокаталитической деградации?**

**О9 :**

Несоответствие ширины запрещенной зоны: выберите легирующий материал с более узкой шириной запрещенной зоны (например,  $\text{N-WO}_3$ ,  $E_g \approx 2,4$  эВ).

Рекомбинация носителей заряда: создание гетеропереходов (таких как  $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$ ) для содействия разделению зарядов.

Недостаточно активных центров: увеличение мезопористой структуры (диаметр пор 5-10 нм) или дефектов поверхности.

#### 4. Безопасность и хранение

**Q10: Является ли наноксид вольфрама биологически токсичным?**

**A10 :** Текущие исследования показывают, что его токсичность ниже, чем у  $\text{nanoZnO}$  или  $\text{TiO}_2$ , но вдыхания или прямого контакта все равно следует избегать. Рекомендуется надевать маску N95 и нитриловые перчатки при работе.

**В11: Как предотвратить окисление или расплывание при длительном хранении?**

**A11 :**

Герметичная упаковка: заполнение вакуумным азотом или использование осушителя (например, силикагеля).

Контроль окружающей среды: температура хранения  $< 25^\circ\text{C}$ , относительная влажность  $< 40\%$ .

Беречь от света: хранить в темной стеклянной бутылке в защищенном от света месте.

#### 5. Стоимость и индустриализация

**В12: Что является основным узким местом в стоимости крупномасштабного производства?**

**О12 :**

Стоимость сырья: АПТ высокой чистоты ( паравольфрамат аммония ) стоит дороже.

Потребление энергии: Потребление энергии в процессе гидротермальной обработки/кальцинации составляет 30–50 % себестоимости продукции.

Технология диспергирования: Для предотвращения агломерации требуется специальное оборудование (например, гомогенизатор высокого давления).

**В13: Как сократить цикл НИОКР?**

**О13 :**

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Высокопроизводительный скрининг: в сочетании с машинным обучением для прогнозирования оптимальных параметров синтеза (таких как температура, pH).

Стандартизированный процесс: используйте модульные реакционные устройства (например, микрофлюидные чипы) для ускорения перехода от мелкомасштабных испытаний к пилотным испытаниям.

## VI. Пограничные вопросы

### **В14: Можно ли использовать наноксид вольфрама для квантовых вычислений?**

**О14 :** В настоящее время на стадии исследований его кислородные вакансии могут использоваться в качестве носителей квантовых битов, но необходимо решить проблему короткого времени декогеренции (<1 нс).

### **В15: Каковы проблемы применения гибкой электроники?**

**О15 :**

Механическая стабильность: Недостаточная межфазная связь между наночастицами и гибкими субстратами, такими как ПДМС.

Потеря проводимости: проводящая сеть легко разрушается при изгибе, поэтому необходимо разработать самовосстанавливающиеся композитные материалы.

## 7. Глубокая оптимизация процесса подготовки

### **В16: Как точно контролировать морфологию наноксида вольфрама методом химического осаждения из паровой фазы (CVD)?**

**А16 :**

#### **Параметры контроля :**

Температурный градиент: Температура подложки (400–600 °C) определяет плотность зародышеобразования (чем выше температура, тем плотнее частицы).

Соотношение газов: Соотношение  $WF_6 / O_2$  контролирует степень окисления (низкое соотношение имеет тенденцию к образованию  $WO_{2.9}$ , тогда как высокое соотношение приводит к образованию  $WO_3$ ).

**Выбор подложки :** Подложки из монокристаллического кремния или сапфира могут вызывать направленный рост (например, массивы нанопроволок).

### **В17: Как можно избежать загрязнения остатками шаблона при синтезе пористых структур с использованием шаблонного метода?**

**О17 :**

**Твердый шаблон (например,  $SiO_2$ ) :** протравите его 5% раствором HF. Время травления должно контролироваться ( $\leq 30$  мин) для предотвращения чрезмерной коррозии.

**Мягкий шаблон (например, СТАВ) :** многократные промывки центрифугированием этанолом ( $\geq 5$  раз) в сочетании с высокотемпературной прокалкой (500°C, 2 ч) для разложения органического вещества.

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## 8. Расширенные методы анализа

**V18: Как количественно проанализировать концентрацию кислородных вакансий с помощью XPS?**

**A18 :**

**Подгонка пика :** пик O 1s разлагается на решеточный кислород (530,1 эВ), кислородную вакансию (531,5 эВ) и адсорбированный кислород (532,8 эВ).

**Расчетное соотношение :** соотношение вакансий кислорода = (площадь пика вакансий кислорода) / (общая площадь пика кислорода) × 100%, погрешность должна контролироваться в пределах ±3%.

**V19: Как решить проблему размытия полос решетки при наблюдении с помощью просвечивающего электронного микроскопа?**

**A19 :**

**Подготовка образца :** время ультразвукового диспергирования ≤ 10 мин, чтобы избежать разрушения частиц.

**Параметры визуализации :** выбран режим низкой дозы ( $\leq 50 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ ) и ускоряющее напряжение 200 кВ.

**Постобработка :** используйте фильтрацию БПФ для удаления шума и повышения контрастности решетки.

## 9. Новые сценарии применения

**V20: Что является узким местом производительности наноксида вольфрама в суперконденсаторах?**

**A20 :**

**Низкая проводимость :** углеродное покрытие (например, графеновый композит) может повысить проводимость до  $10^2 \text{ См/м}$ .

**Ослабление цикла :** разработка трехмерной пористой структуры (размер пор 2–5 нм) для снятия напряжения, возникающего при внедрении ионов, позволяет сохранить емкость >90% после 10 циклов.

**V21: Можно ли использовать его для прозрачных проводящих пленок (TCO)?**

**O21 :**

**Оптимизация легирования:** пленка  $\text{WO}_3$ , легированная 5% Mo, пропускание видимого света >80%, поверхностное сопротивление <50 Ом/кв. (толщина 100 нм).

**Гибкая адаптация:** многослойная структура  $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ , напыленная на ПЭТ-подложку, изменение сопротивления <5% после 500 изгибов.

**V22: Каков потенциал фототермической терапии?**

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

A22 :

**Поглощение в ближнем инфракрасном диапазоне :** эффективность фототермического преобразования синего вольфрама (ВТО) под действием лазера с длиной волны 808 нм составляет 45%, что выше, чем у золотых наностержней ( $\approx 30\%$ ).

**Биосовместимость :** После модификации поверхности ПЭГ выживаемость клеток составила  $>95\%$  (концентрация  $\leq 100$  мкг /мл).

## 10. Окружающая среда и правила

**В23: Как обращаться с отходами наноксида вольфрама?**

A23 :

**Восстановление кислотным растворением :** после растворения в концентрированной  $\text{HNO}_3$  (65%) вольфрам извлекается ионным обменом (степень извлечения  $>90\%$ ).

**Полигон твердых отходов :** требует отверждающей обработки (добавления материалов на основе цемента) и соответствует «Стандартам контроля загрязнения на полигонах опасных отходов».

**В24: Какие ограничения налагаются на оксид nano-вольфрама в соответствии с регламентом ЕС REACH?**

A24 :

**Регистрация :** Для предоставления данных о безопасности наноматериалов (включая токсикологическую оценку) требуется годовой объем производства  $\geq 1$  тонны.

**Маркировка :** Упаковка должна иметь маркировку «Нано» (размер частиц  $<100$  нм) и содержать паспорт безопасности материала (MSDS).

## 11. Особые технологические проблемы

**В25: Как добиться монодисперсного и непрерывного производства наноксида вольфрама?**

A25 :

**Микрофлюидная технология :** использование Т-канального реактора (соотношение скоростей потока 1:3), контроль pH и температуры в реальном времени, отклонение размера частиц на выходе  $<\pm 5\%$ .

**Автоматизированное управление :** интегрированный онлайн-мониторинг DLS и обратная связь по корректировке параметров реакции (например, мощности ультразвука).

**В26: Как избежать спекания частиц, вызванного высокотемпературной прокалкой?**

A26 :

**Поэтапный нагрев :** предварительный обжиг при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 2 часов (для удаления органических веществ), затем повышение температуры до целевой (например,  $600^\circ\text{C}$ ).

**Защита атмосферы :** прокаливание в газовой смеси  $\text{Ar} / \text{H}_2$  (95/5) для предотвращения

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

чрезмерного накопления вакансий поверхностного кислорода.

## 12. Междисциплинарная интеграция

### **V27: Как ИИ помогает в обратном проектировании наноксида вольфрама?**

**A27 :**

**Моделирование на основе данных :** нейронная сеть обучается на основе базы данных литературы для прогнозирования влияния легирующих элементов на ширину запрещенной зоны (погрешность < 0,1 эВ).

**Высокопроизводительные эксперименты :** в сочетании с роботизированной платформой можно еженедельно проверять более 100 условий синтеза (например, комбинации pH и температуры).

### **V28: Какова его роль в перовскитных солнечных элементах?**

**O28 :**

**Слой переноса дырок :** наночастицы  $WO_3$  заменили Spiro-OMeTAD, и эффективность устройства возросла с 18% до 21% (стабильность >1000 ч).

**Пассивация интерфейса :** подавление дефектов перовскитного слоя и уменьшение безызлучательной рекомбинации.

## 13. Применение в экстремальных условиях

### **V29: Насколько стабилен наноксид вольфрама в условиях высоких температур (>800°C)?**

**A29 :**

**Риск фазового перехода :** моноклинная фаза (m- $WO_3$ ) переходит в тетрагональную фазу (t- $WO_3$ ) при температуре выше 800°C, что приводит к ухудшению характеристик.

**Решение :** покрытие  $Al_2O_3$  (толщиной 2-5 нм) может задержать фазовый переход до 1000°C.

### **V30: Можно ли его использовать для радиационной защиты зондов дальнего космоса?**

**O30 :**

**Свойства материалов с высоким атомным номером :** атомный номер вольфрама ( $Z=74$ ) позволяет эффективно поглощать рентгеновские и гамма-лучи (коэффициент ослабления на 20% выше, чем у свинца).

**Облегченная конструкция :** нанопористая структура (пористость > 50%) снижает вес на 40% при той же эффективности экранирования.

## 14. Рынок и коммерциализация

### **V31: Каков текущий рыночный диапазон цен наноксида вольфрама?**

**A31 :**

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

**Лабораторный класс** : чистота 99,9%, размер частиц 50 нм, около 200-500 долл. США/г (заказ по граммам).

**Промышленный сорт** : чистота 99%, размер частиц 100-200 нм, около 50-100 долл. США/кг (закупка тоннами).

**В32: Какие компании освоили промышленное производство наноксид вольфрама?**

**А32 :**

**Международные** : Inframat из США, Showa Denko из Японии.

**Внутреннее** : CTIA GROUP, Китай, высокие технологии вольфрама.

## 15. Перспективы развития технологий будущего

**В33: Каковы потенциальные области применения наноксид вольфрама в коммуникациях 6G?**

**А33 :**

**Терагерцовый модулятор** : использует свой нелинейный оптический отклик для достижения высокоскоростной модуляции сигналов диапазона частот 6G (0,1–1 ТГц).

**Материалы для управления тепловым режимом** : Высокая теплопроводность ( $\approx 30$  Вт/м·К) используется для отвода тепла от микросхем базовой станции и повышения надежности оборудования.

**В34: Каковы последние достижения в области устройств, подобных мозгу?**

**О34 :**

**Импульсные нейронные сети** : мемристорные массивы  $WO_3$  достигают точности  $>95\%$  при распознавании рукописных цифр (потребление энергии на 3 порядка ниже, чем у КМОП).

**Многоуровневое хранение** : благодаря регулированию градиента кислородных вакансий одно устройство может достигать 32 состояний сопротивления (5-битное хранение).

### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

## CTIA GROUP LTD High Purity Nano Tungsten Oxide

Nano Tungsten Oxide produced by CTIA GROUP LTD has a purity of  $\geq 99.9\%$  and a particle size of 10-100 nm. It has excellent photocatalytic, electrochromic and thermal shielding properties and is a yellow ( $WO_3$ ), blue ( $WO_{2.9}$ ) or purple ( $WO_{2.72}$ ) powder.

### High Purity Nano Tungsten Oxide

Project	Details	
Product Specifications	Purity: $\geq 99.9\%$ (optional 99.95%, 99.99%, 99.999%); Particle size: 10-100 nm (customizable); Specific surface area: 20-50 m <sup>2</sup> / g	
Performance characteristics	High purity (impurities <10 ppm); band gap 2.4-2.8 eV ( $WO_3$ ), infrared blocking >90% ( $WO_{2.9}$ ); photocatalytic hydrogen production rate 450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ; transmittance change >80%, response <5 s	
Application Areas	Photocatalysis; electrochromism (smart windows); thermal shielding (energy-saving glass); gas sensors ( $NO_2$ , $NH_3$ ); energy storage (batteries)	
Storage safety	Store in a cool and dry place, sealed and away from sunlight; avoid inhaling dust, wear a mask and gloves when operating, and dispose of waste in accordance with regulations	
Package	5 g, 25 g (laboratory), 1 kg, 25 kg (industrial)	
Order Quantity	Minimum order: 5g (laboratory)/1 kg (industrial); 3-5 days for delivery if in stock, 2-3 weeks for customization; worldwide delivery (DHL/FedEx).	
Advantages	For large orders, delivery period must be completed after the contract is signed, including application for dual-use item licenses.	
Advantages	30 years of professional experience, ISO 9001 RMI certification. Support flexible customization and fast response.	
Impurities	Limit value / ppm	illustrate
Iron	$\leq 10$	Affects conductivity and optical properties, requires pickling or magnetic separation control
Sodium	$\leq 5$	Source: Sodium tungstate, affects the lattice and electrochromic properties, removed by ion exchange
Molybdenum	$\leq 10$	Tungsten ore is associated with tungsten, which affects the catalytic activity and needs to be refined and purified
Silicon	$\leq 5$	Source quartz equipment, affects particle uniformity, requires high-purity equipment
Aluminum	$\leq 5$	Source container, affects thermal stability, needs to avoid contamination
Calcium	$\leq 5$	Affects the stability of the crystal phase and requires precursor purification
Magnesium	$\leq 5$	Reduce catalytic efficiency and need to be purified and removed

#### COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



Project	Details	
Copper	≤2	Affects the performance of electronic devices and requires ultra-high purity process control
Lead	≤2	Heavy metals affect safety and need to be strictly controlled
Carbon C	≤50	The source is organic matter or reduction, which affects the optical properties and needs to be removed by heat treatment
Sulfur	≤20	Originated from sulfuric acid, affects chemical stability and needs to be cleaned and removed
Chlorine	≤10	Source of chloride, affects purity, requires rinsing control

### Procurement Information

Tel: +86 592 5129696 Email: [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

Website: <http://www.tungsten-powder.com>(product details, comments)



### 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](http://www.ctia.com.cn)

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