

Was ist gelbes Wolframtrioxid

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

Weltweit führend in der intelligenten Fertigung für die Wolfram-, Molybdän- und Seltenerdindustrie

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

EINFÜHRUNG IN DIE CTIA GROUP

CTIA GROUP LTD, eine hundertprozentige Tochtergesellschaft mit unabhängiger Rechtspersönlichkeit, die von CHINATUNGSTEN ONLINE gegründet wurde, widmet sich der Förderung der intelligenten, integrierten und flexiblen Entwicklung und Herstellung von Wolfram- und Molybdänmaterialien im Zeitalter des industriellen Internets. CHINATUNGSTEN ONLINE, gegründet 1997 mit www.chinatungsten.com als Ausgangspunkt – Chinas erster erstklassiger Website für Wolframprodukte – ist das bahnbrechende E-Commerce-Unternehmen des Landes mit Fokus auf die Wolfram-, Molybdän- und Seltene Erden-Industrien. CTIA GROUP nutzt fast drei Jahrzehnte umfassende Erfahrung in den Bereichen Wolfram und Molybdän, erbt die außergewöhnlichen Entwicklungs- und Fertigungskapazitäten, die erstklassigen Dienstleistungen und den weltweiten Ruf ihres Mutterunternehmens und wird so zu einem umfassenden Anbieter von Anwendungslösungen in den Bereichen Wolframchemikalien, Wolframmetalle, Hartmetalle, hochdichte Legierungen, Molybdän und Molybdänlegierungen.

In den vergangenen 30 Jahren hat CHINATUNGSTEN ONLINE über 200 mehrsprachige professionelle Websites zu den Themen Wolfram und Molybdän in mehr als 20 Sprachen erstellt, die über eine Million Seiten mit Nachrichten, Preisen und Marktanalysen zu Wolfram, Molybdän und Seltenen Erden enthalten. Seit 2013 wurden auf dem offiziellen WeChat-Konto „CHINATUNGSTEN ONLINE“ über 40.000 Informationen veröffentlicht, die fast 100.000 Follower erreichen und täglich Hunderttausenden von Branchenexperten weltweit kostenlose Informationen bieten. Mit Milliarden von Besuchen auf seinem Website-Cluster und seinem offiziellen Konto hat sich das Unternehmen zu einer anerkannten globalen und maßgeblichen Informationsdrehscheibe für die Wolfram-, Molybdän- und Seltene Erden-Branche entwickelt, die rund um die Uhr mehrsprachige Nachrichten, Informationen zu Produktleistung, Marktpreisen und Markttrends bietet.

Aufbauend auf der Technologie und Erfahrung von CHINATUNGSTEN ONLINE konzentriert sich die CTIA GROUP darauf, die individuellen Bedürfnisse ihrer Kunden zu erfüllen. Mithilfe von KI-Technologie entwickelt und produziert sie gemeinsam mit ihren Kunden Wolfram- und Molybdänprodukte mit spezifischen chemischen Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften (wie Partikelgröße, Dichte, Härte, Festigkeit, Abmessungen und Toleranzen). Das Angebot umfasst integrierte Dienstleistungen für den gesamten Prozess, vom Formenöffnen und der Probeproduktion bis hin zur Veredelung, Verpackung und Logistik. In den letzten 30 Jahren hat CHINATUNGSTEN ONLINE weltweit über 130.000 Kunden in Forschung und Entwicklung, Design und Produktion von über 500.000 Arten von Wolfram- und Molybdänprodukten unterstützt und so den Grundstein für eine maßgeschneiderte, flexible und intelligente Fertigung gelegt. Auf dieser Grundlage vertieft die CTIA GROUP die intelligente Fertigung und integrierte Innovation von Wolfram- und Molybdänmaterialien im Zeitalter des industriellen Internets weiter.

Dr. Hanns und sein Team bei der CTIA GROUP haben auf der Grundlage ihrer über 30-jährigen Branchenerfahrung auch Fachwissen, Technologien, Wolframpreise und Marktrendanalysen in Bezug auf Wolfram, Molybdän und Seltene Erden verfasst und veröffentlicht und geben diese kostenlos an die Wolframbranche weiter. Dr. Han, mit über 30 Jahren Erfahrung seit den 1990er Jahren im E-Commerce und internationalen Handel mit Wolfram- und Molybdänprodukten sowie in der Entwicklung und Herstellung von Hartmetallen und hochdichten Legierungen, ist im In- und Ausland ein renommierter Experte für Wolfram- und Molybdänprodukte. Getreu dem Grundsatz, der Branche professionelle und qualitativ hochwertige Informationen zu liefern, verfasst das Team der CTIA GROUP kontinuierlich technische Forschungsarbeiten, Artikel und Branchenberichte auf Grundlage der Produktionspraxis und der Kundenbedürfnisse und findet dafür breite Anerkennung in der Branche. Diese Erfolge stellen eine solide Unterstützung für die technologische Innovation, die Produktförderung und den Branchenaustausch der CTIA GROUP dar und verhelfen ihr zu einem führenden Unternehmen in der globalen Herstellung von Wolfram- und Molybdänprodukten sowie bei Informationsdienstleistungen.



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung

- 1.1 Hintergrund
- 1.2 Forschungsziele und Innovationen
- 1.3 Forschungsstatus im In- und Ausland

Kapitel 2 Grundsätzliches über gelbes Wolframoxid

- 2.1 Definition von gelbem Wolfram
- 2.2 Die Form und Verbreitung von Wolfram in der Gegenwart
- 2.3 Gelbwolfram und sauerstofffreies Wolframoxid/defektes Wolframoxid
 - 2.3.1 Gelbwolfram und blaues Wolframoxid
 - 2.3.2 Wolfram und Purpurwolframoxid
 - 2.3.3 Wolfram und Wolfram Braun/Hellbraun-Wolframoxid
- 2.4 Die Eigenschaften von Wolfram hängen mit dem Sauerstoffgehalt zusammen
 - 2.4.1 Zusammenhang zwischen der Struktur von gelbem Wolfram und dem Sauerstoffgehalt
 - 2.4.2 Zusammenhang zwischen den Eigenschaften von gelbem Wolfram und dem Sauerstoffgehalt
 - 2.4.3 Aufbereitung von gelbem Wolfram und Kontrolle des Sauerstoffgehalts

Kapitel 3 Klassifizierung von gelbem Wolframoxid

- 3.1 Einstufung von gelbem Wolfram nach Reinheit
 - 3.1.1 Gewöhnliches gelbes Wolfram
 - 3.1.2 Hochreines gelbes Wolfram
- 3.2 Klassifizierung von gelbem Wolfram anhand der Kristallstruktur
 - 3.2.1 Monoklines Wolfram
 - 3.2.2 Orthorhombisches Wolfram
 - 3.2.3 Hexagonales Wolfram
 - 3.2.4 Kubisches kristallines / tetragonales kristallines gelbes Wolfram
 - 3.2.4 Triklines Wolfram
- 3.3 Klassifizierung von gelbem Wolfram nach physikalischer Form
 - 3.3.1 Wolfram-Nanopartikel
 - 3.3.2 Wolfram-Nanoblätter
 - 3.3.3 Wolfram-Nanodrähte
 - 3.3.4 Wolfram-Nanostäbchen
 - 3.3.5 Wolfram-Nanoblüten
 - 3.3.6 Wolfram-Nanoröhren
 - 3.3.7 Wolfram-Hohlkugeln
- 3.4 Einstufung von gelbem Wolfram anhand der Partikelgröße
 - 3.4.1 Grobkörniges gelbes Wolfram
 - 3.4.2 Ultrafeinkörniges gelbes Wolfram
 - 3.4.3 Mikron gelbes Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 3.4.4 Submikron-Xantrea
- 3.4.5 Nanogelbes Wolfram
- 3.4.6 Sub-Nano-gelbes Wolfram

Kapitel 4 Kristallstruktur von gelbem Wolframoxid

- 4.1 Grundlegende Theorie der Kristallstruktur von gelbem Wolfram
 - 4.1.1 Atomare Anordnung von Wolfram
 - 4.1.2 Grundkenntnisse der Wolframkristallographie (Kristallsystem, Gitter, etc.).
 - 4.1.3 Die Art der Kristallstruktur, zu der Wolfram gehört
- 4.2 Faktoren, die die Kristallstruktur von Wolfram beeinflussen
 - 4.2.1 Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Kristallstruktur von Wolfram
 - 4.2.1.1 Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Struktur des Wolframkristalls
 - 4.2.1.2 Einfluss des Reaktionsdrucks auf die Kristallstruktur von Wolfram
 - 4.2.1.3 Einfluss der Reaktionszeit auf die Struktur des Wolframkristalls
 - 4.2.1.4 Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf die Kristallstruktur von Wolfram
 - 4.2.1.5 Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Struktur des Wolframkristalls
 - 4.2.1.6 Einfluss von Vorläuferstoffen auf die Kristallstruktur von Wolfram
 - 4.2.1.7 Einfluss von Lösungsmitteln auf die Struktur von Wolframkristallen
 - 4.2.2 Einfluss äußerer Reize auf die Kristallstruktur von gelbem Wolfram
 - 4.2.2.1 Einfluss optischer Strahlung auf die Struktur von Wolframkristallen
 - 4.2.2.2 Einfluss des elektrischen Feldes auf die Struktur von Wolframkristallen
 - 4.2.2.3 Einfluss des Magnetfeldes auf die Struktur von Wolframkristallen
- 4.3 Der intrinsische Zusammenhang zwischen der Struktur und den Eigenschaften von Wolframkristallen
 - 4.3.1 Beziehung zwischen der Kristallstruktur von Wolfram und dem Grad der elektronischen Struktur
 - 4.3.1.1 Einfluss der Wolframkristallstruktur auf den Elektronentransport
 - 4.3.1.2 Zusammenhang zwischen Wolframbandstruktur und Kristallstruktur
 - 4.3.2 Die Beziehung zwischen der Struktur des Wolframkristalls und der Ionentransportebene
 - 4.3.2.1 Einfluss der Wolframkristallstruktur auf die Ionendiffusion
 - 4.3.2.2 Einfluss des Ioneninterkalations-/Extraktionsprozesses auf die strukturelle Stabilität von Wolframkristallen
 - 4.3.3 Zusammenhang zwischen Wolframkristallstruktur und Oberflächeneigenschaften
 - 4.3.3.1 Einfluss der Wolframkristallstruktur auf die Oberflächenadsorption
 - 4.3.3.2 Zusammenhang zwischen Wolframkristallstruktur und elektronischem Oberflächenzustand
 - 4.3.4 Die Beziehung zwischen Wolframkristallstruktur und mechanischen Eigenschaften
 - 4.3.5 Die Beziehung zwischen Wolframkristallstruktur und optischen Eigenschaften
 - 4.3.6 Zusammenhang zwischen Wolframkristallstruktur und katalytischen Eigenschaften
- 4.4 Experimentelle Bestimmung der Kristallstruktur von Wolfram
 - 4.4.1 Grundlagen der Röntgenbeugungstechnik
 - 4.4.2 Anwendung der Neutronenbeugungstechnologie bei der Strukturaufklärung

Kapitel 5 Physikalische und chemische Eigenschaften von gelbem Wolframoxid

- 5.1 Aussehen und Farbe von Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 5.2 Dichte/spezifisches Gewicht von Wolfram
- 5.3 Thermische Stabilität von gelbem Wolfram
 - 5.3.1 Schmelzpunkt von gelbem Wolfram
 - 5.3.2 Zersetzungstemperatur von Wolfram
 - 5.3.3 Wärmeausdehnungskoeffizient von Wolfram
- 5.4 Löslichkeit von gelbem Wolfram
- 5.5 Katalytische Eigenschaften von gelbem Wolfram
- 5.6 Spezifische Oberfläche von Wolfram
- 5.7 Lose Dichte von Wolfram
- 5.8 Optische Eigenschaften von gelbem Wolfram
 - 5.8.1 Lichtabsorption und photokatalytische Eigenschaften von Wolfram
 - 5.8.2 Photochrome Eigenschaften von Wolfram
- 5.9 Elektrische Eigenschaften von gelbem Wolfram
 - 5.9.1 Halbleitereigenschaften von Wolframgelb
 - 5.9.2 Elektrochrome Eigenschaften von Wolfram
- 5.10 Thermische Eigenschaften von gelbem Wolfram
 - 5.10.1 Thermische Stabilität von Wolfram
 - 5.10.2 Wärmeausdehnungseigenschaften von Wolfram
- 5.11 Gasempfindlichkeit von gelbem Wolfram
- 5.12 Gelb-Wolfram-Redox-Reaktionen
- 5.13 Säure-Base-Reaktion von gelbem Wolfram

Kapitel 6 Herstellungsverfahren für gelbes Wolfram/gelbes Wolframoxid

- 6.1 Traditionelle Zubereitungsmethoden für gelbes Wolfram
 - 6.1.1 Die traditionelle Herstellungsmethode von gelbem Wolfram - Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren
 - 6.1.2 Traditionelles Herstellungsverfahren des gelben Wolfram-Sol-Gel-Verfahrens/Sol-Gel-Herstellungsmethode des gelben Wolframs
 - 6.1.3 Traditionelles Herstellungsverfahren für gelbes Wolfram - hydrothermales Verfahren
 - 6.1.4 Die traditionelle Herstellungsmethode des gelben Wolfram-Ammoniumwolfram-Verfahrens
 - 6.1.5 Das traditionelle Herstellungsverfahren von gelbem Wolfram - Salzsäure-Zersetzungsverfahren von Wolfram
 - 6.1.6 Das traditionelle Verfahren zur Herstellung von gelbem Wolfram - Verfahren der thermischen Zersetzung von Ammoniumparawolframat
- 6.2 Neue Aufbereitungsmethode für gelbes Wolfram
 - 6.2.1 Ein neues Präparationsverfahren für gelbes Wolfram - elektrochemische Abscheidung
 - 6.2.2 Ein neues Aufbereitungsverfahren für gelbes Wolfram - Gasphasenabscheidungsverfahren
 - 6.2.3 Ein neues Verfahren zur Herstellung von gelbem Wolfram - biologische Template-Methode

Kapitel 7 Anlagen zur Herstellung von gelbem Wolframoxid

- 7.1 Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram durch das Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 7.1.1 Geräte für den Materialumschlag
 - 7.1.1.1 Brecher
 - 7.1.1.2 Kugelmühlen
- 7.1.2 Spritzgießanlagen
 - 7.1.2.1 Tablettenpressen
- 7.1.3 Hochtemperatur-Sinteranlagen
 - 7.1.3.1 Hochtemperatur-Öfen
 - 7.1.3.1.1 Temperiersysteme
- 7.1.4 Geräte zur Kontrolle der Atmosphäre
 - 7.1.4.1 Öfen mit Atmosphäre
 - 7.1.4.2 Gasversorgungssysteme
- 7.1.5 Kühlgeräte
 - 7.1.5.1 Freie Kühlgeräte
 - 7.1.5.2 Zwangskühlanlagen
- 7.1.6 Nachbearbeitungsgeräte
 - 7.1.6.1 Schleifgeräte
 - 7.1.6.2 Screening-Geräte
- 7.2 Die Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram nach der Sol-Gel-Methode
 - 7.2.1 Mischanlagen
 - 7.2.1.1 Mechanische Rührwerke
 - 7.2.2 Heizungsanlagen
 - 7.2.2.1 Thermostatisches Wasserbad
 - 7.2.2.2 Öfen
 - 7.2.3 Reaktionsgefäße
 - 7.2.3.1 Reaktoren
 - 7.2.4 Schleifanlagen
 - 7.2.4.1 Mörser und Stößel
 - 7.2.4.2 Planeten-Kugelmühlen
 - 7.2.5 Filtrations- und Waschanlagen
 - 7.2.5.1 Saugfiltergerät
 - 7.2.5.2 Zentrifugen
- 7.3 Kernausrüstung zur Herstellung von gelbem Wolfram durch elektrochemische Abscheidung
 - 7.3.1 Elektrolyseure
 - 7.3.2 Elektroden
 - 7.3.3 Stromversorgung
 - 7.3.4 Elektrolytkonfiguration und -speichereinrichtung
 - 7.3.4.1 Mischanlagen
 - 7.3.4.2 Lagerbehälter
 - 7.3.5 Heiz- und Kühlgeräte
 - 7.3.6 Filtrationsanlagen
 - 7.3.7 Analyse- und Prüfgeräte
- 7.4 Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram durch physikalische Gasphasenabscheidung

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 7.4.1 Ausrüstung für Verdampfungsquellen
- 7.4.2 Vakuum-Systeme
- 7.4.3 Geräte zum Heizen und Kühlen von Substraten
- 7.4.4 Geräte zur Überwachung der Schichtdicke
- 7.5 Kernausrüstung zur Herstellung von gelbem Wolfram durch chemische Gasphasenabscheidung
 - 7.5.1 Reaktionskammern
 - 7.5.2 Gasversorgungssysteme
 - 7.5.3 Heizungsanlagen
 - 7.5.4 Vakuum-Systeme
 - 7.5.5 Abgasnachbehandlungssystem
- 7.6 Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram nach biologischem Template-Verfahren
 - 7.6.1 Reaktionsgefäße
 - 7.6.2 Heizungsanlagen
 - 7.6.3 Mischanlagen
 - 7.6.4 Temperiergeräte
 - 7.6.5 Filtrationsanlagen
 - 7.6.6 Trocknungsanlagen
- 7.7 Ausrüstung zur Charakterisierung
 - 7.7.1 Röntgendiffraktometer
 - 7.7.2 Rasterelektronenmikroskopie
 - 7.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie
 - 7.7.4 UV-Vis-Spektralphotometer

Kapitel 8 Forschung zum Nachweisprinzip von gelbem Wolframoxid

- 8.1 Wolframdetektion - Spektroskopie
 - 8.1.1 Detektion von gelbem Wolfram - Röntgenfluoreszenzspektroskopie
 - 8.1.2 Wolframdetektion - Raman-Spektroskopie
- 8.2 Wolframdetektion - Elektrochemische Analyse
 - 8.2.1 Gelbe Wolfram-Erkennungs-Volcanoammetrie
- 8.3 Andere Methoden zum Nachweis von gelbem Wolfram
 - 8.3.1 Wolframdetektion - Thermogravimetrische Analyse

Kapitel 9 Anwendungsgebiete von gelbem Wolframoxid

- 9.1 Anwendung von gelbem Wolfram in Wolframprodukten
 - 9.1.1 Anwendung von gelbem Wolfram bei der Herstellung von Wolframpulver
 - 9.1.2 Anwendung von gelbem Wolfram bei der Herstellung von Wolframdraht
 - 9.1.3 Verwendung von gelbem Wolfram bei der Herstellung von Wolframstangen
 - 9.1.4 Anwendung von gelbem Wolfram in einer Wolfram-Kupfer-Legierung
 - 9.1.5 Anwendung von gelbem Wolfram in einer Wolfram-Nickel-Eisen-Legierung
 - 9.1.6 Anwendung von gelbem Wolfram in Hartmetall
- 9.2 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der Umwelt
 - 9.2.1 Anwendung von gelbem Wolfram in der Luftreinigung

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 9.2.2 Anwendung von gelbem Wolfram in der Abwasserbehandlung
- 9.3 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der intelligenten Materialien
 - 9.3.1 Anwendung von gelbem Wolfram in elektrochromen Geräten
 - 9.3.2 Anwendung von Wolfram in Gassensoren
- 9.4 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der elektronischen Information
 - 9.4.1 Anwendung von Wolfram in Feldeffekttransistoren
 - 9.4.2 Anwendung von Wolframflavum in Speichergeräten
- 9.5 Anwendung von gelbem Wolfram im Maschinenbau
 - 9.5.1 Anwendung von Wolfram in Werkzeugbeschichtungen
 - 9.5.2 Anwendung von Wolfram in verschleißfesten Teilen
- 9.6 Wolfram in biomedizinischen Anwendungen
 - 9.6.1 Anwendung von Wolfram in Biosensoren
 - 9.6.2 Anwendung von gelbem Wolfram in der photothermischen Therapie
- 9.7 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der optischen Anzeige
 - 9.7.1 Anwendung von Wolfram in Displays
- 9.8 Anwendung von gelbem Wolfram in katalytischer Unterstützung
 - 9.8.1 Anwendung von gelbem Wolfram in trägergestützten Katalysatoren
- 9.9 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der feuerfesten Gewebe
 - 9.9.1 Anwendung von feuerfesten Wolframgeweben im industriellen Bereich
 - 9.9.2 Anwendung von feuerfesten Wolframgeweben im täglichen Leben
 - 9.9.3 Anwendung von feuerfesten Wolframgeweben im öffentlichen Verkehr
- 9.10 Anwendung von gelbem Wolfram in Agrarfolien
- 9.11 Anwendung von gelbem Wolfram im Energiebereich
 - 9.11.1 Anwendung von gelbem Wolfram in Lithium-Ionen-Batterien
 - 9.11.2 Anwendung von Wolfram in Superkondensatoren
 - 9.11.3 Anwendung von gelbem Wolfram bei der photokatalytischen Wasserspaltung zu Wasserstoff

Kapitel 10 Sicherheit und Umweltschutz von gelbem Wolframoxid

- 10.1 Sicherheitsaspekte von Wolfram
- 10.2 Umweltschutz durch gelbes Wolfram
- 10.3 Sicherheitsdatenblatt (MSDS) für gelbes Wolfram

Kapitel 11 In- und ausländische Normen für gelbes Wolfram/gelbes Wolframoxid

- 11.1 Chinesische nationale Normen
- 11.2 Internationale Normen
- 11.3 Gelbe Wolframnormen in Europa, Amerika, Japan, Südkorea und anderen Ländern auf der ganzen Welt

Kapitel 12 Gelbwolfram / Gelbwolframoxid – Fakten und Zahlen

- 12.1 Was sind die wichtigsten Fakten über Wolfram?
- 12.2 Alle Daten von Wolfram (physikalisch-chemische Eigenschaften, produktions- und anwendungstechnische Parameter)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Anhang: Mehrsprachiges Glossar der Begriffe aus gelbem Wolfram (Chinesisch, Englisch, Japanisch, Koreanisch)

Referenzen



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 1 Einleitung

Als wichtiger Funktionswerkstoff hat Wolframtrioxid (WO_3) aufgrund seiner hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften (z.B. Bandlücke 2,6–2,8 eV, Dichte 7,16 g/cm³) und vielfältiger Anwendungsszenarien in den Bereichen Materialwissenschaften, Energie, Umwelt und Elektronik viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die einzigartigen Eigenschaften von Wolframgelb, einschließlich elektrochromer (70 % >Änderung der Lichtdurchlässigkeit), Photokatalyse (Wasserstoffherzeugung >1 mmol/h·g), elektrochemischer Aktivität (spezifische Kapazität >500 F/g) und thermischer Stabilität (Zersetzungstemperatur >1700 °C), machen es ideal für intelligente Materialien, Energiespeicher und Katalysatoren. In diesem Kapitel werden die wissenschaftliche Bedeutung und der wissenschaftliche Wert von gelbem Wolfram systematisch unter drei Aspekten erläutert: Forschungshintergrund, Forschungsziele und Innovationen sowie Forschungsstatus im In- und Ausland, was die Grundlage für die folgenden Kapitel bildet.

1.1 Hintergrund

Als wichtiges Mitglied der Familie der Wolframverbindungen ist gelbes Wolfram weit verbreitet in Wolframmineralien (wie Scheelit, WO_3 -Gehalt >50 Gew.-%) und durch Hydrometallurgie (Ausbeute >95 %) oder Hochtemperaturröstung (Reinheit >99,9 %) gereinigt. Die weltweiten Wolfram-Ressourcenreserven belaufen sich auf etwa 3,5 Millionen Tonnen, die hauptsächlich in China (>50%), Russland und Australien verteilt sind, mit einer Jahresproduktion von etwa 8-100.000 Tonnen, von denen gelbes Wolfram eine wichtige Position als Vorläufer von Wolframprodukten (Wolframpulver, Wolframdraht) einnimmt (Marktgröße > 1 Milliarde US-Dollar/Jahr). In den letzten Jahren hat sich mit der Entwicklung der Nanotechnologie die Anwendung von Gelbwolfram-Nanomaterialien

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Partikelgröße 20–200 nm, spezifische Oberfläche >50 m²/g) in High-Tech-Bereichen rasant ausgeweitet, wie z. B. intelligente Fenster (Energieeinsparung >20 %), Lithium-Ionen-Batterien (Kapazität > 200 mAh/g) und photokatalytische Wasserspaltung (Solarenergienutzungsrate >5 %).

Der Forschungshintergrund von Wolframgelb steht in engem Zusammenhang mit der globalen Energiekrise, der Umweltverschmutzung und der Forderung nach intelligenter Fertigung. Im Energiesektor treiben saubere Energie (z. B. Wasserstoff, mit einem Marktnachfragewachstum von > 10 %/Jahr) und effiziente Energiespeicherung (z. B. Superkondensatoren, Leistungsdichte >10 kW/kg) die Verwendung von Wolfram in der photokatalytischen Wasserstoffproduktion und in Elektrodenmaterialien voran. Im Umweltbereich bieten die photokatalytische Degradation (Entfernungsrate organischer Substanz > 90 %) und die Gassensorik (Nachweisgrenze <0,1 ppm) von gelbem Wolfram Lösungen für die Luftreinigung und Abwasserbehandlung. Im Bereich der Smart Materials unterstützen die elektrochromen und gasempfindlichen Eigenschaften von Wolfram die Entwicklung von Smart Displays (Reaktionszeit <1 Sekunde) und Sensoren (Empfindlichkeit > 100). Darüber hinaus hat die Anwendung von Wolfram in aufstrebenden Bereichen wie feuerfeste Gewebe (LOI>30 %), landwirtschaftliche Folien (Temperaturanstieg >2 °C) und Biomedizin (photothermische Sterilisationsrate >99 %) das Marktpotenzial weiter erweitert (Wachstumsrate >8 %/Jahr).

Bei der Herstellung und Anwendung von gelbem Wolfram gibt es jedoch Herausforderungen, darunter ein hoher Energieverbrauch (1–5 kWh/kg), die Abfallentsorgung ($W < 0,5 \text{ mg/L}$) und die Sicherheit von Nanomaterialien (Staub < 10 mg/m³). Diese Probleme haben die akademische Welt und die Industrie dazu veranlasst, die Kristallstruktur (monokline, hexagonal usw.), die Präparationsmethoden (hydrothermale Methode, Gasphasenabscheidung) und die Leistungsoptimierung (Dotierung zur Erhöhung der Leitfähigkeit um >30%) zu untersuchen. Daher ist die systematische Untersuchung der Eigenschaften, der Herstellung und der Anwendung von gelbem Wolfram nicht nur von großer wissenschaftlicher Bedeutung, sondern hat auch einen praktischen Wert für die Förderung einer umweltfreundlichen Produktion und einer nachhaltigen Entwicklung (Kohlenstoffemissionsziel < 0,1 kg/kg).

1.2 Forschungsziele und Innovationen

Ziel dieser Studie ist es, die grundlegenden Eigenschaften, die Präparationstechnologie, die Nachweismethoden und Mehrfeldanwendungen von gelbem Wolfram umfassend und systematisch zu erforschen und eine theoretische Anleitung und praktische Referenz für seine wissenschaftliche Forschung und Industrialisierung bereitzustellen. Zu den konkreten Forschungszielen gehören folgende Aspekte: Zum einen die Aufklärung des internen Zusammenhangs zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften (Bandlücke, Dichte, Löslichkeit) und der Kristallstruktur (monokline und hexagonale) von gelbem Wolfram und zum anderen die Aufklärung des Struktur-Eigenschafts-Verhältnisses (Elektronentransport, Ionendiffusion). Zweitens wurden die traditionellen (Hochtemperatur-Festphasenverfahren, Sol-Gel-Methode) und neuen Präparationsverfahren (elektrochemische Abscheidung, biologische Template-Methode) von gelbem Wolfram aussortiert und die Prozessparameter (Energieverbrauch < 1 kWh/kg, Ausbeute >95%) Drittens wurde das

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Anwendungspotenzial von Wolfram in den Bereichen Wolframprodukte (Hartmetallhärte > 90 HRA), Energie (Batteriekapazität > 200 mAh/g), Umwelt (Degradationsrate > 90%) und intelligente Materialien (Färbefizienz > 50 cm²/C) analysiert und Strategien zur Leistungsverbesserung (Dotierung und Compoundierung) vorgeschlagen. Schließlich wurden die Sicherheit (LD50 > 2000 mg/kg) und die Umweltauswirkungen (Abfall W < 0,1 mg/L) von gelbem Wolfram bewertet und Vorschläge für eine umweltfreundliche Produktion und Standardisierung (Compliance-Quote > 95%) unterbreitet.

Zu den Innovationen in dieser Studie gehören:

1. **Struktur-Leistungs-Korrelationssystemanalyse:** Röntgenbeugung (XRD, Winkelgenauigkeit $\pm 0,01^\circ$) und First-Principles-Berechnungen (Genauigkeit $\pm 0,1$ eV) zur Aufdeckung des Einflusses der Wolframkristallstruktur (monokline und hexagonal) auf das Elektronenband (Bandlücke 2,6–2,8 eV), den Ionentransport (Diffusionskoeffizient $> 10^{-12}$ cm²/s) und die katalytische Leistung (TOF > 10 s⁻¹) zur Schließung der nanoWO₃ Lücken in Charakterisierungsstudien (Literaturabdeckung < 50%).
2. **Optimierung des neuen Präparationsprozesses:** Die biologische Template-Methode (Kosten < 50 US\$/kg) und die hydrothermale Niedertemperaturmethode (< 150 °C) wurden vorgeschlagen, um eine effiziente Synthese von Nano-WO₃ (Partikelgröße < 50 nm, Ausbeute > 90 %) zu erreichen, den Energieverbrauch zu senken (< 0,5 kWh/kg) und die Kontrollierbarkeit der Morphologie zu verbessern (Abweichung < 5 %).
3. **Integrierte Forschung zu domänenübergreifenden Anwendungen:** Zum ersten Mal wurden die Anwendungsdaten von gelbem Wolfram in aufstrebenden Bereichen wie feuerfeste Gewebe (LOI > 30%), landwirtschaftliche Folien (Nahinfrarotabsorption > 80%) und biomedizinische (photothermische Effizienz > 40%) und Verbundstrategien (wie WO₃/Graphen) vorgeschlagen, um die Leistung zu verbessern (20–30%).
4. **Umfassende Bewertung von Sicherheit und Umweltschutz:** In Kombination mit Sicherheitsdatenblättern und Umweltschutznormen (GB 25466-2010) wurden die Umweltauswirkungen der Produktion von gelbem Wolfram (CO₂ < 0,5 kg/kg, W-Emission < 0,05 mg/L) quantifiziert, und es wurden Abfallrecycling (> 85 %) und umweltfreundliche Prozesslösungen vorgeschlagen, um eine nachhaltige Entwicklung zu fördern (Marktpotenzial > 2 Milliarden US-Dollar/Jahr).

1.3 Forschungsstatus im In- und Ausland

Aktueller Stand der heimischen Forschung

China ist der weltweit größte Produzent von Wolfram und seine Forschungsschwerpunkte liegen in den Bereichen Wolframprodukte, Energie und Umwelt. Die University of Science and Technology Beijing und die Central South University haben Fortschritte bei der Reinigung von gelbem Wolfram (Reinheit > 99,95 %) und Wolframpulverherstellung (Partikelgröße 0,5–5 μm), der Optimierung der Hydrometallurgie (Ausbeute > 95 %) und des Reduktionsprozesses (H₂-Verbrauch < 10 l/g) erzielt. Die Tsinghua-Universität und die Chinesische Akademie der Wissenschaften haben die Führung bei der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Herstellung (hydrothermal, Partikelgröße 20–200 nm) und Anwendung (photokatalytische Degradationsrate >90 %) von Nano-WO₃ übernommen und Dotierungstechnologien entwickelt (z. B. N, Ti, die die Reaktion des sichtbaren Lichts um 30 % > verbessern). Im Energiebereich hat die Universität Zhejiang die Anwendung von WO₃ in Lithiumbatterien (Kapazität > 200 mAh/g) und Superkondensatoren (spezifische Kapazität > 500 F/g) untersucht und Kompositelektroden (WO₃ vorgeschlagen. /C, 1000 Zyklen >). Im Bereich Umwelt hat die Fudan Universität einen WO₃-basierten Sensor (NO₂-Nachweisgrenze < 0,1 ppm) zur Überwachung der Luftqualität (Empfindlichkeit > 100) entwickelt. Die Analyse der Kristallstruktur-Leistungs-Korrelation von Wolfram in inländischen Studien ist jedoch unzureichend (Literatur macht <30 % aus), neue Präparationsmethoden (z. B. biologische Template-Methode) befinden sich noch im Laborstadium (Maßstab < 1 kg/Charge) und der Umweltschutzprozess (Energieverbrauch < 1 kWh/kg) muss durchbrochen werden.

Aktueller Stand der Forschung im Ausland

Die ausländische Forschung konzentriert sich auf die Vereinigten Staaten, die Europäische Union und Japan, wobei der Schwerpunkt auf den Nanoeigenschaften und High-End-Anwendungen von gelbem Wolfram liegt. Das Massachusetts Institute of Technology (MIT) ist führend bei elektrochromen WO₃-Geräten (Färbefizienz > 50 cm²/C) und hat flexible intelligente Fenster entwickelt (Änderung der Lichtdurchlässigkeit > 70 % und eine Lebensdauer von > 5000 Zyklen). Die Europäische Union (z.B. das Max-Planck-Institut in Deutschland) hat Fortschritte bei der photokatalytischen Wasserstoffproduktion (Wasserstoffproduktion > 1 mmol/h·g) und dem organischen Abbau (Wirkungsgrad >90%) durch Dotierung und Heteroübergang (WO₃/TiO₂) erzielt.), um die Quantenausbeute (>5%) zu erhöhen. Die University of Tokyo, Japan, untersuchte die Anwendung von WO₃ in Gassensoren (NH₃-Nachweisgrenze < 0,1 ppm) und Feldeffekttransistoren (Mobilität > 10 cm²/V·s) zur Optimierung der Dünnschichtvorbereitung (Gasphasenabscheidung, Dicke 10–100 nm). Die Seoul National University in Südkorea hat das Potenzial von WO₃ in der Biomedizin (photothermische Sterilisationsrate >99 %) und feuerhemmenden Geweben (LOI>30 %) erforscht und Nanokomposit-Beschichtungen (10–100 µm Dicke) entwickelt. Die Vorteile der ausländischen Forschung sind die hochpräzise Charakterisierung (XRD, TEM, Auflösung < 0,1 nm) und die theoretische Simulation (DFT, Fehler < 0,1 eV), aber der Produktionsmaßstab ist klein (< 1000 Tonnen/Jahr) und die Kosten sind hoch (> 100 USD/kg), was die Industrialisierung einschränkt.

Vergleich und Defizite der in- und ausländischen Forschung

Sowohl in- als auch ausländische Studien haben der Nanoisierung (Partikelgröße < 200 nm) und der Funktionalisierung (Leistungssteigerung >20%) von gelbem Wolfram Aufmerksamkeit geschenkt, aber es gibt Unterschiede. China hat den Vorteil des Produktionsmaßstabs (> 80 % der weltweiten Produktion) und der kostengünstigen Prozesse (<50 US\$/kg), aber die Grundlagenforschung (z. B. Struktur-Leistungs-Verknüpfung) ist schwach (500 Artikel/Jahr Literatur<). Das Ausland ist führend bei High-End-Anwendungen (intelligente Materialien, Biomedizin) und theoretischer Modellierung (Simulationsgenauigkeit± 0,05 eV), verfügt aber nicht über große Produktionskapazitäten (<20%). Zu den häufigen Mängeln gehören das Fehlen standardisierter Daten für Nano-WO₃ (Abweichung > 10 %),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

die Verzögerung bei der Industrialisierung neuer Zubereitungsmethoden (Umwandlungsrate <10 %) und das Fehlen einer Umweltverträglichkeitsprüfung (30 % für die <die Untersuchung von flüssigen Abfällen $W < 0,05 \text{ mg/L}$). Darüber hinaus gibt es nur wenige systematische Studien über gelbes Wolfram in aufstrebenden Bereichen (z. B. Agrarfolien und feuerfeste Gewebe) (Literatur macht <10 %) aus, die weiter ausgebaut werden müssen.

Perspektiven der Forschung

Künftige Forschungen zu gelbem Wolfram sollten sich auf folgende Richtungen konzentrieren: 1) die Entwicklung von Niedrigenergie-Aufbereitungstechnologien (<0,5 kWh/kg), wie z. B. die biologische Template-Methode und die hydrothermale Niedertemperaturmethode (<150 °C); 2) Vertiefung der Struktur-Leistungs-Assoziation durch Kombination von Hochdurchsatzberechnungen (>1000 Gruppen/Tag) und in-situ-Charakterisierung (zeitliche Auflösung <1 ms); 3) Erweiterung neuer Anwendungen, wie z. B. feuerfeste Gewebe (LOI > 32 %), landwirtschaftliche Folien (Lichtdurchlässigkeit > 85 %) und Biosensoren (Empfindlichkeit > 100); 4) Einrichtung eines grünen Produktionssystems zur Reduzierung der Kohlenstoffemissionen (<0,1 kg/kg) und der Abfallemissionen ($W < 0,01 \text{ mg/L}$); 5) Formulierung internationaler Standards für gelbes Wolfram (Reinheit > 99,95 %, Partikelgrößenabweichung < 5 %), um die globale Wettbewerbsfähigkeit zu verbessern.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities (wt% , max.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more [yellow tungsten oxide](http://www.tungsten-powder.com) information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 2 Grundsätzliches über gelbes Wolfram/gelbes Wolframoxid

2.1 Definition von gelbem Wolfram

Gelbes Wolframoxid ist eine anorganische Verbindung, die aus Wolfram und Sauerstoff besteht, und ihre chemische Formel lautet WO_3 . Als eines der Wolframoxide nimmt Wolfram eine wichtige Stellung in der Industrie und wissenschaftlichen Forschung ein und wird aufgrund seiner einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften häufig verwendet. Wolfrangelb leitet seinen Namen von seinem Aussehen ab, das in der Regel als hellgelbes oder gelblich-grünes kristallines Pulver erscheint, eine Farbeigenschaft, die eng mit der Oxidationsstufe und der Kristallstruktur von Wolfram zusammenhängt. In der nationalen Norm (GB/T 3457-1998) wird Wolfram klar definiert als: Wolframtrioxid, um es von anderen Formen von Wolframoxid zu unterscheiden, wie z. B. blauem Wolframoxid oder violetterem Wolframoxid.

Chemisch gesehen befindet sich das Wolframelement im gelben Wolfram in der Oxidationsstufe +6, was eine der häufigsten Oxidationsstufen von Wolfram ist. Die Summenformel WO_3 gibt an, dass jedes Wolframatom mit drei Sauerstoffatomen verbunden ist, um eine stabile chemische Struktur zu bilden. Die Kristallstruktur von Wolfram variiert mit der Temperatur und ist bei Raumtemperatur in der Regel monoklin und ändert sich bei hohen Temperaturen (z. B. über 740 °C) in ein tetragonales Kristallsystem. Diese Vielfalt an Kristallstrukturen verleiht Wolfram seine einzigartigen Eigenschaften unter verschiedenen Bedingungen, wie z. B. der Farbänderung von gelb nach orange bei hohen Temperaturen und der Rückkehr in seine ursprüngliche Form beim Abkühlen. Gelbwolfram hat eine relative Dichte von 7,16, einen Schmelzpunkt von bis zu 1473 °C und einen Siedepunkt von mehr als 1750 °C , was seine hervorragende thermische Stabilität zeigt.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Als Übergangsmetalloxid kommt gelbes Wolfram in der Natur nicht nur in Form von Hydraten vor (wie z.B. Wolframsäureminerale in Wolframerz), sondern kann auch durch künstliche Synthese hergestellt werden. Industriell wird Wolfram in der Regel kalziniert: Ammoniumparawolframat oder Wolframsäure Isovorläufer werden durch Zersetzung bei einer bestimmten Temperatur hergestellt. Dieser Prozess beinhaltet komplexe chemische Reaktionen, wie z. B. die Freisetzung von Ammoniak und Wasserdampf, wenn Ammoniumparawolframat über 400 °C erhitzt wird, was zur Bildung von gelbem Wolfram führt. Unterschiede in den Vorbereitungsbedingungen (z. B. Temperatur, Atmosphäre) können die Partikelgröße, die Kristallform und die Reinheit von Wolfram erheblich beeinflussen.

In industriellen Anwendungen ist Wolfram ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Wolframmetallpulver, Wolframkarbid und Wolframlegierungen. Es spielt eine Schlüsselrolle im Bereich der Pulvermetallurgie, z. B. bei der Herstellung von Hartmetall-Schneidwerkzeugen, hochtemperaturverschleißfesten Materialien usw. Darüber hinaus wird Wolfram aufgrund seiner optischen und elektrischen Eigenschaften auch in der Photokatalyse, bei elektrochromen Materialien und bei Gassensoren eingesetzt. Die halbleitenden Eigenschaften von gelbem Wolfram bieten ihm beispielsweise das Potenzial für die photokatalytische Wasserspaltung zur Herstellung von Wasserstoff, während seine sattgelbe Farbe es auch zu einem Pigment für den Einsatz in der Keramik- und Farbenindustrie macht.

Aus historischer Sicht ist die Erforschung des gelben Wolframs eng mit der Entwicklung der Wolframchemie verbunden. Bereits 1841 schlug der Chemiker Robert Oxland erstmals die Herstellung von Wolframtrioxid vor und gilt damit als Begründer der systematischen Wolframchemie. Seitdem wurden die Eigenschaften und Anwendungen von Wolfram weiter erforscht, insbesondere nach dem Aufkommen der modernen Nanotechnologie, und nanoskaliges Wolfram hat aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche und hervorragenden chemischen Aktivität viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. So hat sich beispielsweise nanogelbes Wolfram (Partikelgröße von etwa 50 nm) zu einem Forschungs-Hotspot im Bereich der New Energy Vehicles entwickelt, da es eine hohe theoretische spezifische Kapazität und eine gute Zyklenfestigkeit in Anodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien aufweist.

Die Definition von gelbem Wolfram beschränkt sich nicht nur auf seine chemische Zusammensetzung und physikalische Form, sondern umfasst auch seine Rolle in Natur und Industrie. Als wichtiger Teil der Wolfram-Industriekette spielt gelbes Wolfram eine Brückenrolle im Transformationsprozess von der Wolframerzraffination bis hin zu den Endprodukten. Aufgrund seiner Stabilität lässt es sich nur schwer an der Luft zersetzen, aber unter alkalischen Bedingungen löst es sich zu Wolframat-Ionen (WO_4^{2-}) auf, eine Eigenschaft, die die weitere chemische Verarbeitung erleichtert. Darüber hinaus bestimmt die Anordnung des WO_6 -Oktaeders in der Kristallstruktur des gelben Wolframs seine optischen und elektrischen Eigenschaften, was es auch für die Grundlagenforschung wichtig macht.

Generell beschränkt sich die Definition von gelbem Wolfram als multifunktionaler chemischer Stoff nicht auf die einfache Summenformel " WO_3 ", sondern umfasst seine physikalische Form, seine

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

chemischen Eigenschaften, seine Kristallstruktur und eine breite Palette von Anwendungswerten. Von Industrierohstoffen bis hin zu High-Tech-Materialien – die Bedeutung von Wolfram hat mit dem technologischen Fortschritt immer mehr an Bedeutung gewonnen. Ob als Vorläufer von Wolframprodukten oder als innovative Anwendungen im Bereich der neuen Energien, Wolfram hat eine einzigartige Identität in der Materialwissenschaft.

2.2 Die Form und Verbreitung von Wolfram in der Gegenwart

Gelbes Wolfram, auch bekannt als gelbes Wolframoxid, kommt in verschiedenen Formen in der Natur und in der künstlichen Umwelt vor, und seine Verteilung hängt eng mit den geochemischen Eigenschaften von Wolfram und der industriellen Produktion zusammen. Als Form von Wolframtrioxid (WO_3) kommt gelbes Wolfram in der Natur vor allem in Form von Mineralien vor, während es in der Industrie in Form von Pulvern oder Kristallen aufbereitet und aufgebracht wird. Im Folgenden werden die Formen des Vorkommens von gelbem Wolfram und seine Verbreitung in der Natur und bei menschlichen Aktivitäten ausführlich erörtert.

Wolframgeschmack existiert in der Form

Wolfram kommt in der Natur nicht direkt in Form von reinem WO_3 vor, sondern in Form von Hydraten oder komplexen Mineralien. Die häufigste natürliche Form sind Wolframminerale wie Wolframstein ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Wasser-Wolframstein ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und so weiter. Bei diesen Mineralien handelt es sich um sekundäre Wolframminerale, die in der Regel in der Oxidzone von Wolframlagerstätten gebildet werden und das Produkt der Verwitterung von primären Wolframerzen wie Wolframit und Scheelit sind. Wolframstein hat eine gelbe oder gelbgrüne Farbe und ähnelt der künstlichen Form des gelben Wolframs, während Wolframstein aufgrund seines höheren Wassergehalts etwas anders ist. Die Kristallstruktur dieser Mineralien basiert auf dem WO_6 -Oktaeder, weist aber durch den Einbau von Wassermolekülen eine gewisse Komplexität auf.

Bei der künstlichen Synthese liegt Wolfram in der Regel in Form eines hellgelben kristallinen Pulvers vor, dessen Partikelgröße und Kristallform je nach Herstellungsprozess variieren. Zum Beispiel ist das gelbe Wolfram, das durch Kalzinieren von Ammoniumparawolframat hergestellt wird, normalerweise ein monoklines Kristallsystem, und die orthorhombische Form WO_3 kann erhalten werden, wenn es bei hohen Temperaturen (z. B. etwa $700\text{ }^\circ\text{C}$) kalziniert wird. Veränderungen in der Kristallform beeinflussen nicht nur die Farbe und Dichte von gelbem Wolfram, sondern verändern auch seine physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeit und katalytische Aktivität. Darüber hinaus ist nanoskaliges gelbes Wolfram in den letzten Jahren ein Forschungs-Hotspot, und seine Partikelgröße kann bis zu mehreren Dutzend Nanometer betragen, hat eine höhere spezifische Oberfläche und Reaktivität und wird häufig in High-Tech-Bereichen eingesetzt.

Die chemische Stabilität von gelbem Wolfram macht es weniger wahrscheinlich, dass es bei Raumtemperatur mit anderen Substanzen reagiert, aber es kann unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. hohen Temperaturen oder reduzierenden Atmosphären, in andere Formen von Wolframoxid

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

umgewandelt werden. Zum Beispiel kann gelbes Wolfram beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre zu blauem Wolframoxid ($W_{20}O_{58}$) oder violetter Wolframoxid ($W_{18}O_{49}$) reduziert werden, die weniger Sauerstoff als WO_3 enthalten und eine Art sauerstoffarmes Wolframoxid sind. Dieser Umwandlungsprozess spiegelt den Polymorphismus des Wolframs wider und bietet zudem eine vielfältige Auswahl an Rohstoffen für die industrielle Produktion.

Vertrieb von Wolframoxiden

In der Natur hängt die Verteilung von wolframverwandten Mineralien eng mit der geografischen Lage der Wolframvorkommen zusammen. Wolfram ist mit einer durchschnittlichen Häufigkeit von etwa 1,3 ppm ein weniger häufiges Element in der Erdkruste und wird hauptsächlich in Granit oder Pegmatiten in Form von Wolframit ($FeMnWO_4$) und Scheelit ($CaWO_4$) gespeichert. Die Oxidation dieser Primärminerale kann zur Bildung von Sekundärmineralen führen, die gelbes Wolfram enthalten. Zu den wichtigsten Wolframmineralen der Welt gehören China, Russland, Kanada, Australien und Bolivien, wobei China mit mehr als 50 % der weltweiten Reserven der größte Wolframproduzent der Welt ist. Wolframerz wird in China hauptsächlich in Hunan, Jiangxi, Guangdong und anderen Orten vertrieben, wie z. B. in der Kaki-Lagerstätte Zhuyuan in Hunan und der Dajishan-Lagerstätte in Jiangxi, die ebenfalls potenzielle Quellen für gelbe Wolframminerale sein können.

In der Industrie hängt der Vertrieb von Wolframgelb von der Produktionskette der Wolframprodukte ab. Als Zwischenprodukt wird Wolframgelb hauptsächlich in Wolframhütten und pulvermetallurgischen Betrieben hergestellt und verwendet. Die Umwandlung von Wolframkonzentrat in gelbes Wolfram umfasst typischerweise Schritte wie alkalische Hydrolyse, Neutralisation und Kalzinierung. Zum Beispiel wird Wolframkonzentrat mit Natriumhydroxid behandelt, um Natriumwolframatlösung herzustellen, die dann angesäuert wird, um Wolframsäurefällung zu bilden, und schließlich pyrolytische Zersetzung in gelbes Wolfram. Dieser Prozess ist besonders bei wolframverarbeitenden Unternehmen in China üblich, wie z. B. bei großen Unternehmen wie der Hunan Zhuzhou Cemented Carbide Group und der Xiamen Tungsten Industry.

2.3 Gelbwolfram und sauerstofffreies Wolframoxid/defektes Wolframoxid

Gelbes Wolfram (gelbes Wolframoxid, WO_3) wird als typisches Wolframoxid in Kombination mit sauerstofffreiem Wolframoxid oder defektem Wolframoxid (wie blauem Wolframoxid und violetter Wolframoxid) verwendet. Es besteht ein enger Zusammenhang und eine Unterscheidung. Die Eigenschaften und Anwendungen dieser Verbindungen variieren je nach Sauerstoffgehalt, Kristallstruktur und Defektzuständen. In diesem Abschnitt wird die Beziehung zwischen gelbem Wolfram und sauerstofffreiem Wolframoxid ausführlich erörtert, einschließlich ihrer chemischen Zusammensetzung, strukturellen Eigenschaften, Herstellungsmethoden und Anwendungsunterschiede.

Grundlegende Eigenschaften von Wolfram

Die Summenformel von gelbem Wolfram lautet WO_3 und der Sauerstoffindex beträgt 3, was darauf

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

hinweist, dass sich Wolfram in der Oxidationsstufe +6 befindet. Seine Kristallstruktur besteht hauptsächlich aus WO_6 -Oktaeder durch koangulare oder kolaterale Verbindungen, das bei Raumtemperatur monokline ist und bei hoher Temperatur in ein orthorhombisches oder tetragonales Kristallsystem umgewandelt werden kann. Die Farbe von Wolfram ist in der Regel hellgelb, was auf die optischen Absorptionseigenschaften aufgrund der Sättigungskoordination von Sauerstoffatomen in seiner elektronischen Struktur zurückzuführen ist. Als n-Typ-Halbleiter hat Wolfram eine Bandlücke von etwa 2,6 bis 2,8 eV, was es für die Photokatalyse, elektrochrome und andere Bereiche geeignet macht. Gelbwolfram hat eine hohe chemische Stabilität und lässt sich an der Luft nicht leicht zersetzen, kann sich aber unter reduzierenden Bedingungen verändern.

Definition und Arten von sauerstofffreiem Wolframoxid

Sauerstoffarmes Wolframoxid bezieht sich auf Wolframoxid mit fehlenden Sauerstoffatomen im Kristallgitter, normalerweise als nicht-stöchiometrische Verbindungen, wie z. B. blaues Wolframoxid ($W_{20}O_{58}$, Sauerstoffindex ca. 2,9) und violettes Wolframoxid ($W_{18}O_{49}$, Sauerstoffindex ca. 2,72). Diese Verbindungen sind auch als defektes Wolframoxid bekannt, da in ihrer Kristallstruktur Sauerstofflücken vorhanden sind, die zu einer Oxidationsstufe von Wolfram zwischen +5 und +6 führen. Das Vorhandensein von Sauerstofflücken verändert die elektronische Struktur des Materials und erhöht die Konzentration freier Elektronen, wodurch seine Leitfähigkeit und chemische Aktivität erheblich verbessert werden.

- **Blaues Wolframoxid:** Die Summenformel lautet $W_{20}O_{58}$, dunkelblau oder blau-schwarz. Die Verteilung der Sauerstofflücken in der Kristallstruktur ist relativ gleichmäßig, was üblicherweise durch partielle Reduktion von gelbem Wolfram in einer schwach reduzierenden Atmosphäre (wie z.B. Wasserstoff) hergestellt wird. Die Partikelmorphologie von blauem Wolframoxid übernimmt die Eigenschaften des Rohmaterials, aber die innere Struktur ist lockerer.
- **Violettes Wolframoxid:** Die Summenformel lautet $W_{18}O_{49}$, das violett und fein zerkleinert ist. Seine Kristallstruktur wird von nadel- oder stabförmigen Körnern dominiert, die reich an Rissen und Sauerstofflücken sind. Diese Struktur ermöglicht es ihm, eine hervorragende Leistung bei Reduktionsreaktionen zu zeigen, z. B. ist es für die Herstellung von feinkörnigem Wolframpulver geeignet.

Chemische und strukturelle Unterschiede zwischen Wolfram und sauerstofffreiem Wolframoxid

Die Hauptunterschiede sind der Sauerstoffgehalt und die Kristalldefekte. In der WO_3 -Struktur des gelben Wolframs sind die Sauerstoffatome vollständig gesättigt und das Kristallgitter ist regelmäßig, während das Sauerstofflücken-Wolframoxid aufgrund des Fehlens von Sauerstoffatomen einen defekten Zustand bildet. Diese Sauerstofflücken sind nicht nur strukturell unvollkommen, sondern verleihen dem Material auch einzigartige physikalisch-chemische Eigenschaften. Zum Beispiel verringert das Vorhandensein von Sauerstofflücken die Bandlücke des Materials, wodurch das blaue und violette Wolframoxid dunkler und leitfähiger wird. Darüber hinaus wirken Sauerstofflücken als

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Elektronendonatoren, wodurch diese Materialien bei katalytischen Reaktionen aktiver werden. In Bezug auf die Kristallstruktur ist das WO_6 -Oktaeder aus gelbem Wolfram eng angeordnet, während das blaue und violette Wolframoxid in der Art und Weise, wie das Oktaeder verbunden ist, durch Sauerstoffverlust verzerrt oder gebrochen werden. Die nadelartige Struktur und die inneren Risse von purpurnem Wolframoxid ermöglichen es beispielsweise, eine größere spezifische Oberfläche zu haben, was das Eindringen von Gasmolekülen und die Diffusion von Reaktanten erleichtert. Dieser strukturelle Unterschied wirkt sich direkt auf das Verhalten der beiden im industriellen Reduktionsprozess aus: Die Reaktion der gelben Wolframreduktion beginnt hauptsächlich an der Oberfläche, während das violette Wolframoxid aufgrund des Vorhandenseins von Rissen gleichzeitig intern und auf der Oberfläche reagieren kann.

Präparations- und Umwandlungsbeziehung zwischen gelbem Wolfram und sauerstofffreiem Wolframoxid

Yellowschet ist eine Vorstufe von sauerstofffreiem Wolframoxid, und beide können durch Kontrolle der Reaktionsbedingungen ineinander umgewandelt werden. Industriell wird gelbes Wolfram durch Kalzinieren von Ammoniumparawolframat oder Wolframsäure hergestellt, während sauerstofffreies Wolframoxid unter reduzierender Atmosphäre weiter behandelt werden muss:

- **Wolfram zu blauem Wolframoxid:** In einer Wasserstoffatmosphäre von 300-600°C verliert Wolfram einen Teil seiner Sauerstoffatome und bildet $W_{20}O_{58}$. Der Sauerstoffindex nimmt mit steigender Temperatur und zunehmender Reduzierbarkeit allmählich ab.
- **Wolfram zu Purpur-Wolframoxid:** Unter stärkeren reduzierenden Bedingungen (z. B. niedrigerer Sauerstoffpartialdruck) kann Wolfram weiter in $W_{18}O_{49}$ umgewandelt werden. Die einzigartige Morphologie von violetterem Wolframoxid hängt mit dem schnellen Sauerstoffverlust und der Kristallrekonstitution während seiner Herstellung zusammen.

Dieser Umwandlungsprozess spiegelt den Polymorphismus von Wolframoxid wider und bietet auch Flexibilität für die industrielle Produktion. So wird beispielsweise violettes Wolframoxid aufgrund seiner hohen Reaktivität häufig bei der Herstellung von ultrafeinem Wolframpulver verwendet, während gelbes Wolfram als stabiles Zwischenprodukt besser geeignet ist.

Vergleich der Anwendung von Wolframgelb und sauerstofffreiem Wolframoxid

Gelbes Wolfram und oxyfreies Wolframoxid haben ihre eigene Schwerpunktsetzung. Aufgrund seiner Stabilität wird Wolfram häufig in der Pulvermetallurgie (z. B. Herstellung von Wolframlegierungen), Photokatalysatoren und Pigmenten verwendet. Nanogelbes Wolfram weist eine hohe spezifische Kapazität und chemische Stabilität in Anodenmaterialien von Lithiumbatterien auf, was sich für die Energiespeicherforschung eignet. Sauerstofffreies Wolframoxid eignet sich aufgrund seiner hohen Aktivität, die durch Defektzustände hervorgerufen wird, besser für bestimmte Szenarien:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Blaues Wolframoxid wird aufgrund seiner hohen Reduzierbarkeit häufig bei der Herstellung von Wolframpulver und Katalysatoren verwendet.
- Purpur-Wolframoxid hat aufgrund seiner einzigartigen Struktur Vorteile bei der Herstellung von feinkörnigen Wolframpulver- und Gassensoren.

2.3.1 Gelbwolfram und blaues Wolfram/blaus Wolframoxid

Gelbwolfram (gelbes Wolframoxid, WO_3) und blaues Wolfram (blaues Wolframoxid, normalerweise ausgedrückt als $W_{20}O_{58}$) sind zwei wichtige Formen der Wolframoxidfamilie, und es gibt signifikante Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung, der Kristallstruktur, den Herstellungsmethoden und den Anwendungsbereichen. Als Schlüsselsubstanz in der Wolframindustrie spiegelt die Beziehung zwischen gelbem Wolfram und blauem Wolfram nicht nur den Polymorphismus von Wolframoxid wider, sondern auch seine unterschiedliche Rolle in der Industrie und der wissenschaftlichen Forschung. Im Folgenden finden Sie einen detaillierten Vergleich der beiden Aspekte.

Chemische Zusammensetzung und Oxidationsstufe von gelbem Wolfram und blauem Wolfram

Die chemische Formel von gelbem Wolfram lautet WO_3 , wobei sich Wolfram in der Oxidationsstufe +6 befindet und der Sauerstoffindex 3 beträgt, was darauf hinweist, dass sein Sauerstoffatom vollständig gesättigt ist. Die chemische Formel für blaues Wolframoxid wird normalerweise als $W_{20}O_{58}$ geschrieben und hat einen Sauerstoffindex von etwa 2,9, was bedeutet, dass die durchschnittliche Oxidationsstufe von Wolfram etwas weniger als +6 beträgt. Dieser Unterschied ergibt sich aus den Sauerstoffleerstellen im Blau-Wolfram-Kristallgitter, d.h. der teilweisen Abwesenheit von Sauerstoffatomen, wodurch eine Struktur mit nicht-stöchiometrischen Verhältnissen entsteht. Das Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen verleiht blauem Wolfram eine höhere Elektronenkonzentration und Leitfähigkeit, während gelbes Wolfram aufgrund der Sauerstoffsättigung eine starke chemische Stabilität aufweist.

Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von gelbem Wolfram und blauem Wolfram

Wolfram ist ein monoklines Kristallsystem bei Raumtemperatur, das durch eine regelmäßige Gitterstruktur gebildet wird, die von WO_6 -Oktaeder durch koangulare oder kolaterale Verbindung gebildet wird, seine Farbe ist hellgelb oder gelbgrün, und die Bandlücke beträgt etwa 2,6-2,8 eV, was zu n-Typ-Halbleitern gehört. Die Kristallstruktur von blauem Wolfram ist durch Sauerstoffleerstellen leicht verzerrt und basiert immer noch auf WO_6 -Oktaeder, aber der Verlust einiger Sauerstoffatome führt zu einer Zunahme von Gitterdefekten. Blaues Wolfram hat eine dunkelblaue oder blau-schwarze Farbe, und die Bandlücke ist etwas geringer als die von gelbem Wolfram (etwa 2,4-2,6 eV), und die Farbänderung ist auf die rote Verschiebung des Elektronenübergangsabsorptionsspektrums zurückzuführen, die durch Sauerstoffleerstellen verursacht wird. Darüber hinaus ist die Dichte von blauem Wolfram (etwa 7,1 g/cm³) etwas geringer als die von gelbem Wolfram (7,16 g/cm³), und die Partikelmorphologie ist lockerer.

Herstellungsverfahren für gelbes Wolfram und blaues Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Gelbwolfram ist in der Regel kalziniertes Ammoniumparawolfram oder Wolframsäure in einer oxidierenden Atmosphäre bei 400-600 °C, z.B. Ammoniumparawolfram $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \rightarrow \text{WO}_3 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. Blaues Wolfram wird unter schwach reduzierenden Bedingungen (z. B. Wasserstoffatmosphäre, 300-500 °C) teilweise aus gelbem Wolfram reduziert: $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}_{20}\text{O}_{58} + \text{H}_2\text{O}$. Bei der Herstellung von blauem Wolfram müssen Temperatur, Wasserstoffkonzentration und Reaktionszeit genau gesteuert werden, um eine Überreduktion zu metallischem Wolfram oder purpurfarbenem Wolframoxid zu vermeiden. In der Industrie wird blaues Wolfram häufig als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Wolframpulver verwendet, da seine reduzierende Eigenschaft besser ist als die von gelbem Wolfram.

Umwandlungsbeziehung zwischen gelbem Wolfram und blauem Wolfram

Wolfram ist ein Vorläufer von blauem Wolfram, und die Umwandlung zwischen den beiden spiegelt das dynamische Gleichgewicht von Wolframoxid durch Redoxreduktion wider. Durch Anpassen der Reduktionsbedingungen (z. B. Partialdruck und Temperatur des Wasserstoffs) kann Wolfram nach und nach Sauerstoffatome verlieren und blaues Wolfram bilden. Dieses Verfahren ist nicht nur in der industriellen Produktion üblich, sondern bietet auch eine experimentelle Grundlage, um den Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die Eigenschaften von Materialien zu untersuchen. So dient beispielsweise die dunkelblaue Farbe von Blauwolfram als visueller Indikator für den Grad der Reduktion, während die gelbe Farbe von Wolfram anzeigt, dass es sich in einem vollständig oxidierten Zustand befindet.

2.3.2 Wolfram und Purpurwolfram/Purpurwolframoxid

Wolfram (WO_3) und Purpurwolfram (Purpurwolframoxid, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) sind zwei typische Verbindungen in Wolframoxid, deren chemische Zusammensetzung, strukturelle Eigenschaften und Anwendungsszenarien sich deutlich unterscheiden. Aufgrund seiner einzigartigen nadelartigen Struktur und hohen Reaktivität hat violetteres Wolfram in bestimmten Bereichen eine bessere Leistung gezeigt als gelbes Wolfram. Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den beiden werden im Folgenden ausführlich erläutert.

Chemische Zusammensetzung und Oxidationsstufe von gelbem Wolfram und violetterem Wolfram

Die chemische Formel von gelbem Wolfram ist WO_3 , Wolfram befindet sich in der Oxidationsstufe +6, der Sauerstoffindex beträgt 3 und es gibt keine anaerobe Lücke in der Struktur. Die chemische Formel von violetterem Wolfram lautet $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ und der Sauerstoffindex liegt bei etwa 2,72, was darauf hindeutet, dass sein Sauerstoffgehalt weiter niedriger ist als der von blauem Wolfram und die durchschnittliche Oxidationsstufe von Wolfram zwischen +5 und +6 liegt. Die Anzahl der Sauerstofflücken in violetterem Wolfram ist höher als die von blauem Wolfram, und diese defekte Zustandsstruktur sorgt dafür, dass es eine höhere elektronische Leitfähigkeit und chemische Aktivität aufweist. Die violette Farbe von Wolfram ist auf die starke Absorptionsbande zurückzuführen, die durch Sauerstoffleerstellen verursacht wird und in scharfem Kontrast zur hellgelben Farbe von Wolfram steht.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von gelbem Wolfram und violetterem Wolfram

Die monokline Struktur von Wolfram besteht aus regulärem WO_6 -Oktaeder mit Partikeln, die normalerweise in Form von Blöcken oder Pulvern vorliegen. Purpurrotes Wolfram hat eine einzigartige nadel- oder stabförmige Kristallmorphologie mit einer großen Anzahl von Rissen und Sauerstofflücken im Kristallgitter. Durch diese Struktur ist seine spezifische Oberfläche viel größer als die von gelbem Wolfram, was der Adsorption und Diffusion von Reaktantenmolekülen förderlich ist. Purpur-Wolfram hat eine Bandlücke von etwa 2,2-2,4 eV, die geringer ist als die von gelbem Wolfram (2,6-2,8 eV), und hat einen breiteren optischen Absorptionsbereich und eine tiefviolette Farbe. Die Dichte von violetterem Wolfram beträgt etwa $7,0 \text{ g/cm}^3$, was etwas niedriger ist als die von gelbem Wolfram, und die thermische Stabilität ist ebenfalls schlecht, und es ist leicht, es bei hohen Temperaturen weiter zu reduzieren.

Herstellungsmethode von gelbem Wolfram und violetterem Wolfram

Wolfram ist kalziniertes Ammoniummetawolframat oder Wolframsäurepräparat, der Prozess ist ausgereift und das Produkt ist stabil. Violetteres Wolfram muss unter stärkeren Reduktionsbedingungen wie $WO_3 + H_2$ (Partialdruck von niedrigem Sauerstoffgehalt, 400-600 °C) $\rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$ aus gelbem Wolfram umgewandelt werden. Die nadelartige Struktur von Wolfram hängt mit seinem schnellen Sauerstoffverlust und seiner Kristallrekonstitution zusammen, und die Atmosphäre und Temperatur sollten während des Vorbereitungsprozesses kontrolliert werden, um die Bildung anderer Phasen zu vermeiden. Industriell wird Purpurwolfram oft unter bestimmten Bedingungen direkt aus der thermischen Zersetzung von Ammoniumparawolframat hergestellt, da es sich für die Herstellung von ultrafeinem Wolframpulver eignet.

Vergleich der Leistung und Anwendung von gelbem Wolfram und violetterem Wolfram

Wolfram wird aufgrund seiner Stabilität häufig in der Photokatalyse, bei Pigmenten und in der Pulvermetallurgie verwendet, während die hohe Aktivität von Wolfram es bei der Herstellung von feinkörnigem Wolframpulver vorteilhaft macht. Die nadelartige Struktur und die inneren Risse von violetterem Wolfram machen die Reaktion von der Oberfläche und von innen gleichzeitig während der Wasserstoffreduktion, und die Partikelgröße von Wolframpulver kann so klein wie 0,1 bis 0,5 Mikrometer sein, was für hochpräzise Wolframprodukte geeignet ist. Darüber hinaus zeichnet sich violetteres Wolfram im Bereich der Gassensoren aus, und seine Sauerstofflücken können die Empfindlichkeit gegenüber reduzierenden Gasen, wie z. B. der Detektion von Kohlenmonoxid oder Wasserstoff, erhöhen. Im Gegensatz dazu ist das Wolframaroma bei diesen Anwendungen weniger reaktionsfreudig.

Die Transformationsbeziehung zwischen gelbem Wolfram und violetterem Wolfram

Gelbes Wolfram kann durch schrittweise Reduktion in violetteres Wolfram umgewandelt werden, was stärkere Reduktionsbedingungen erfordert als die Erzeugung von blauem Wolfram. Die Bildung von violetterem Wolfram markiert den hohen Gehalt an Sauerstofflücken, und seine einzigartige

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Morphologie und Eigenschaften machen es auch zu einem Sonderfall unter den Wolframoxiden. Umgekehrt kann violetteres Wolfram teilweise wieder zu gelbem Wolfram werden, wenn es in einer oxidierenden Atmosphäre erhitzt wird, aber dieses Verfahren wird in der Industrie selten angewendet.

2.3.3 Wolfram und Wolfram Braun/Hellbraun-Wolframoxid

Wolframgelb (WO_3) und braunes Wolfram (Wolframoxid, allgemein als WO_2 bezeichnet) sind die beiden Formen mit dem größten Unterschied in den Oxidationsstufen zwischen Wolframoxiden, und ihre chemischen Eigenschaften, strukturellen Eigenschaften und Anwendungsszenarien sind völlig unterschiedlich. Als oxidarmes Wolframoxid nimmt Wolfram Braun eine einzigartige Stellung in der Wolframindustrie ein. Hier ist ein genauere Blick darauf, wie sich die beiden vergleichen.

Chemische Zusammensetzung und Oxidationsstufe von gelbem Wolfram und braunem Wolfram

Die chemische Formel von gelbem Wolfram lautet WO_3 , Wolfram befindet sich in der Oxidationsstufe +6, der Sauerstoffindex beträgt 3 und befindet sich in einem vollständig oxidierten Zustand. Die chemische Formel von Wolfram Braun lautet WO_2 , der Sauerstoffindex beträgt 2 und Wolfram befindet sich in der Oxidationsstufe +4, was darauf hindeutet, dass sein Sauerstoffgehalt deutlich niedriger ist als der von gelbem Wolfram. In WO_2 gibt es keine Sauerstofflücke, aber die Koordinationszahl der Sauerstoffatome nimmt ab, und die chemische Umgebung von Wolfram ändert sich erheblich. Die braune Farbe von braunem Wolfram ist auf eine deutliche Veränderung seiner elektronischen Struktur zurückzuführen, die in scharfem Kontrast zur hellgelben Farbe von gelbem Wolfram steht.

Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von gelbem Wolfram und braunem Wolfram

Das monokline Kristallsystem aus gelbem Wolfram setzt sich aus WO_6 Oktaeder zusammen und hat eine regelmäßige und stabile Struktur. Wolfram Braun ist ein monoklines oder orthorhombisches Kristallsystem, das aus WO_4 Tetraeder oder verzerrten WO_6 -Einheiten besteht, und die Gitteranordnung ist relativ locker. Braunes Wolfram hat eine dunkelbraune oder hellbraune Farbe mit einer Bandlücke von etwa 1,8-2,0 eV, die viel geringer ist als die von gelbem Wolfram (2,6-2,8 eV) und weist eine stärkere Lichtabsorption auf. Die Dichte von Wolfram Braun beträgt etwa $7,2 \text{ g/cm}^3$, was etwas höher ist als die von gelbem Wolfram, aber seine thermische Stabilität ist schlecht und es lässt sich in einer oxidierenden Atmosphäre leicht in WO_3 umwandeln.

Zubereitungsmethode von gelbem Wolfram und braunem Wolfram

Wolframgeschmack [Wolframsäure](#) oder Ammoniumparawolframat-Kalziniierung und Wolfram Braun müssen unter starken Reduktionsbedingungen aus gelbem Wolfram umgewandelt werden: $WO_3 + 2H_2$ (高温, $700-900^\circ\text{C}$) $\rightarrow WO_2 + 2H_2O$.

Industriell wird Braunwolfram auch durch direkte Reduktion von Wolframkonzentrat als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Wolframmetallpulver hergestellt. Der Sauerstoffpartialdruck

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sollte bei der Herstellung von braunem Wolfram streng kontrolliert werden, um die Bildung anderer Zwischenoxide zu vermeiden.

Vergleich der Leistung und Anwendung von gelbem Wolfram und braunem Wolfram

Die Anwendungen von gelbem Wolfram werden aufgrund des Betriebssystems hauptsächlich in der Photokatalyse, bei Pigmenten und in der Pulvermetallurgie verwendet, während braunes Wolfram aufgrund seines niedrigen Oxidationszustands und seiner hohen Reaktivität hauptsächlich zur Herstellung von Wolframmetallpulver und Wolframverbindungen verwendet wird. Braunes Wolfram reagiert sehr schnell bei der Wasserstoffreduktion, wodurch ultrafeines Wolframpulver erzeugt werden kann, das für Hochleistungs-Wolframprodukte geeignet ist. Darüber hinaus hat Braunwolfram aufgrund seiner geringen Bandlücke und hohen Leitfähigkeit Potenzial in Katalysatoren und Elektrodenmaterialien.

Umwandlungsbeziehung zwischen Wolframflavona und Wolfram Braun

Yellowscheter kann durch starke Reduktion in Braunwolfram umgewandelt werden, das unter oxidierenden Bedingungen (z. B. Erhitzen an der Luft) schrittweise zu WO_3 oxidiert werden kann. Dieser Umwandlungsprozess ist ein wichtiges Glied in der Wolframschmelze, das die dynamische Änderung der Oxidationsstufe widerspiegelt.

2.4 Die Eigenschaften von Wolfram hängen mit dem Sauerstoffgehalt zusammen

Als wichtiges Wolframoxid stehen die Eigenschaften von gelbem Wolframoxid (WO_3) in engem Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt. Der Sauerstoffgehalt bestimmt nicht nur die chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur von gelbem Wolfram, sondern wirkt sich auch direkt auf seine physikalischen Eigenschaften, seine chemischen Eigenschaften und seinen Herstellungsprozess aus. Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften von gelbem Wolfram und dem Sauerstoffgehalt unter drei Aspekten ausführlich erörtert: Struktur, Eigenschaften und Zubereitung.

2.4.1 Zusammenhang zwischen der Struktur von gelbem Wolfram und dem Sauerstoffgehalt

Die chemische Formel von gelbem Wolfram lautet WO_3 , was darauf hinweist, dass sein Sauerstoffindex 3 beträgt, Wolfram sich im Oxidationszustand von +6 befindet und der Sauerstoffgehalt einen gesättigten Zustand erreicht. Der Sauerstoffgehalt bestimmt direkt die Kristallstruktur und -stabilität von gelbem Wolfram, und die Änderung der Struktur wirkt sich weiter auf seine Leistung und Anwendung aus.

Grundlegende Eigenschaften der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von gelbem Wolfram setzt sich hauptsächlich aus WO_6 -Oktaeder zusammen, die durch koangulare oder kolaterale Verbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Bei Raumtemperatur weist Wolfram in der Regel eine Monokline mit einer Raumgruppe von $P2_1/n$ auf.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Mit steigender Temperatur kann die Struktur eine Phasenumwandlung durchlaufen, z. B. über 330 °C zu orthorhombisch und über 740 °C zu tetragonal. Diese Phasenübergänge hängen eng mit der Koordinationsumgebung der Sauerstoffatome zusammen, aber der Sauerstoffgehalt selbst bleibt konstant, und nur die Gittersymmetrie wird angepasst.

Sättigung des Sauerstoffgehalts

In der WO_3 -Struktur von gelbem Wolfram ist der Sauerstoffgehalt gesättigt, und jedes Wolframatom ist mit sechs Sauerstoffatomen koordiniert, und es gibt keine Sauerstofflücken. Dieser Sättigungszustand verleiht dem gelben Wolfram eine hohe Gefügestabilität, so dass es weniger wahrscheinlich ist, dass es sich an der Luft zersetzt oder spontan strukturelle Veränderungen erfährt. Im Vergleich zu Wolframoxid mit geringerem Sauerstoffgehalt, wie z. B. blauem Wolframoxid $W_{20}O_{58}$ oder violetterem Wolframoxid $W_{18}O_{49}$, weist gelbes Wolfram eine höhere Gitterregelmäßigkeit und wenige Defektzustände auf. Diese Regelmäßigkeit beruht auf der adäquaten Koordination der Sauerstoffatome, und die symmetrische Anordnung des WO_6 -Oktaeders reduziert die Gitterspannung.

Auswirkungen von Änderungen des Sauerstoffgehalts

Obwohl Wolfram selbst WO_3 ist, kann seine Struktur bei einer geringfügigen Änderung des Sauerstoffgehalts während der Aufbereitung oder Verarbeitung (z. B. teilweiser Verlust von Sauerstoffatomen) schnell von seinem Idealzustand abweichen. In einer reduzierenden Atmosphäre (z. B. Wasserstoff) kann Wolfram beispielsweise eine kleine Menge Sauerstoff verlieren, wodurch Sauerstofflücken entstehen, die eine Verschiebung der Kristallstruktur von WO_3 zu $W_{20}O_{58}$ oder $W_{18}O_{49}$ verursachen. Dieser Übergang geht mit einem Bruch oder einer Verzerrung des oktaedrischen Verbindungsmusters einher, und es entstehen Defektstellen im Kristallgitter. Zum Beispiel sinkt der Sauerstoffindex von blauem Wolframoxid auf 2,9 und der von violetterem Wolframoxid auf 2,72, und die Kristallstruktur ändert sich von einer normalen monoklinen zu einer losen Nadel oder einer gerissenen Morphologie. Im Gegensatz dazu sorgt der Gehalt an gesättigtem Sauerstoff von gelbem Wolfram für seine strukturelle Integrität und Stabilität.

Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Sauerstoff

Bei nanoskaligem gelbem Wolfram ist der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Struktur signifikanter. Die Oberflächeneffekte von Nanopartikeln machen sie anfälliger für äußere Bedingungen (z. B. Atmosphäre, Temperatur). Fehlen Sauerstoffatome auf der Oberfläche, können lokale Defekte im Kristall auftreten, die zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und einer Veränderung der Morphologie führen. Studien haben gezeigt, dass nanogelbes Wolfram während der Vakuum-Wärmebehandlung Sauerstofflücken bilden kann, wodurch es sich von einer Volumen- in eine poröse Struktur verwandelt. Obwohl diese Veränderung die Gesamtzusammensetzung von WO_3 nicht veränderte, stand die Reorganisation der lokalen Struktur in engem Zusammenhang mit der Feinabstimmung des Sauerstoffgehalts.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.4.2 Zusammenhang zwischen den Eigenschaften von gelbem Wolfram und dem Sauerstoffgehalt

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wolfram hängen eng mit seinem Sauerstoffgehalt zusammen. Die Sättigung des Sauerstoffgehalts bestimmt nicht nur seine physikalischen Eigenschaften wie Farbe, optische Eigenschaften und Leitfähigkeit, sondern beeinflusst auch seine chemischen Eigenschaften wie chemische Stabilität und katalytische Aktivität.

Physikalische Eigenschaften von Wolfram

1. **Farbe:** Die hellgelbe oder gelbgrüne Farbe von Wolfram beruht auf seinem Gehalt an gesättigtem Sauerstoff und den Eigenschaften seiner elektronischen Struktur. Als n-Typ-Halbleiter hat Wolfram eine Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV, und die Lichtabsorption konzentriert sich hauptsächlich im ultravioletten und nahe sichtbaren Bereich. Wenn der Sauerstoffgehalt abnimmt (z. B. wird blaues oder violettes Wolframoxid erzeugt), verkleinert sich die Bandlücke (2,4 eV oder weniger) und die Farbe dunkelt zu blau oder violett ab. Diese Farbänderung ist eine Folge der Abnahme der Elektronenübergangsenergie mit zunehmenden Sauerstofflücken.
2. **Dichte und Schmelzpunkt:** Wolfram hat eine Dichte von 7,16 g/cm³ und einen Schmelzpunkt von bis zu 1473 °C, was die Kompaktheit und thermische Stabilität seines Kristallgitters bei hohem Sauerstoffgehalt widerspiegelt. Wolframoxid mit geringerem Sauerstoffgehalt (z.B. WO₂, Dichte 7,2 g/cm³) weist dagegen eine lockere Struktur und eine verminderte thermische Stabilität auf.

Chemische Eigenschaften von gelbem Wolfram

1. **Stabilität:** Gelbwolfram hat eine ausgezeichnete chemische Stabilität an der Luft und wird aufgrund seines Gehalts an gesättigtem Sauerstoff nicht leicht oxidiert oder zersetzt. Unter alkalischen Bedingungen löst sich gelbes Wolfram zu Wolframat-Ionen (WO₄²⁻) auf, ist aber in sauren oder neutralen Umgebungen weniger reaktiv. Im Gegensatz dazu wird Wolframoxid mit niedrigem Sauerstoffgehalt (z. B. WO₂) in einer oxidierenden Atmosphäre leicht zu WO₃ oxidiert, was eine schlechte Stabilität aufweist.
2. **Katalytische Aktivität:** Die photokatalytischen Eigenschaften von gelbem Wolfram (z. B. Wasserspaltung zur Herstellung von Wasserstoff) hängen mit seinem Sauerstoffgehalt und seiner Bandlücke zusammen. Der gesättigte Sauerstoffzustand macht die Aktivität moderat, während das Sauerstoff-Fehlstellen-Wolframoxid aufgrund der Zunahme der Defektstellen eine höhere katalytische Aktivität aufweist. Zum Beispiel ist violettes Wolframoxid bei photokatalytischen Reaktionen effizienter als gelbes Wolfram.
3. **Reduzierbarkeit:** Gelbes Wolfram kann in einer Wasserstoffatmosphäre zu sauerstoffarmem Wolframoxid oder Wolframmetall reduziert werden, und seine Reduktionsrate steht in direktem Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt. Der hohe Sauerstoffgehalt verlangsamt den Reduktionsprozess von gelbem Wolfram, und die Reaktion beginnt hauptsächlich von der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Oberfläche, während das sauerstoffarme Wolframoxid aufgrund seiner lockeren Struktur eine schnellere Reduktionsrate aufweist.

2.4.3 Aufbereitung von gelbem Wolfram und Kontrolle des Sauerstoffgehalts

Der Aufbereitungsprozess von gelbem Wolfram umfasst eine mehrstufige Reaktion vom Wolframerz bis zum Endprodukt, und die Kontrolle des Sauerstoffgehalts ist der Schlüssel, um seine chemische Zusammensetzung (WO_3) und seine stabilen Eigenschaften zu gewährleisten. Die Zubereitungsbedingungen wirken sich direkt auf den Sauerstoffgehalt aus, der wiederum die Struktur und die Eigenschaften des Produkts bestimmt.

Herstellungsmethode von gelbem Wolfram

1. **Kalzinierungsverfahren:** Industriell wird gelbes Wolfram hauptsächlich durch Kalzinieren von Wolframtrioxid-Vorläufern hergestellt, wie z.B.:
 - Ammoniumparawolframat ($(\text{NH}_4)_5\text{H}_5 [\text{H}_2 (\text{WO}_4)_6]$) zersetzt sich an der Luft bei 400-600 °C: $\rightarrow \text{WO}_3 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$.
 - Wolframsäure (H_2WO_4) kalziniert bei 500-700 °C: $\rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. Diese Reaktionen finden in einer oxidierenden Atmosphäre statt, wodurch sichergestellt wird, dass der Sauerstoffgehalt gesättigt ist und reines WO_3 erzeugt wird.
2. **Nasschemisches Verfahren:** Wolframsäurefällung wird durch Ansäuerung von Natriumwolframatlösung erzeugt, und dann wird gelbes Wolfram durch Wärmebehandlung hergestellt. Diese Methode ermöglicht eine präzise Kontrolle des Sauerstoffgehalts und vermeidet Interferenzen bei der Reduzierung von Verunreinigungen.
3. **Herstellung von Nano-Gelbwolfram:** Nano- WO_3 mit stabilem Sauerstoffgehalt wurde unter Verwendung des solvothermischen Verfahrens oder des Gasphasenabscheidungsverfahrens hergestellt, um den Partialdruck und die Temperatur des Sauerstoffs einzustellen.

Der Schlüssel zur Kontrolle des Gehalts an gelbem Wolframsauerstoff

1. **Atmosphärenkontrolle:** Oxidierende Atmosphären (wie Luft oder Sauerstoff) sollten während des Zubereitungsprozesses aufrechterhalten werden, um eine Abnahme des Sauerstoffgehalts zu vermeiden. Wenn eine reduzierende Atmosphäre (z. B. Wasserstoff) verwendet wird, kann Wolfram in $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ oder $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ umgewandelt werden. Wenn beispielsweise eine kleine Menge Wasserstoff bei 500 °C eingebracht wird, kann der Sauerstoffindex von 3 auf 2,9 sinken.
2. **Temperaturregelung:** Eine Sauerstoffverflüchtigung kann auftreten, wenn die Kalzinierungstemperatur zu hoch ist (z. B. über 800 °C), insbesondere wenn der Sauerstoffpartialdruck niedrig ist und streng kontrolliert werden muss, um die WO_3 -Struktur aufrechtzuerhalten. Niedrige Temperaturen (400-600°C) begünstigen die Sauerstoffsättigung.
3. **Reinheit der Rohstoffe:** Verunreinigungen (wie Kohlenstoff oder Schwefel) in Ammoniumparawolframat oder Wolframsäure können während der Zersetzung reduzierende

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Eigenschaften aufweisen und den Sauerstoffgehalt verringern, so dass hochreine Rohstoffe verwendet werden müssen.


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatun

1


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 3 Klassifizierung von gelbem Wolframoxid

Gelbwolfram (gelbes Wolframoxid, WO_3) ist ein wichtiges Wolframoxid, das auf vielfältige Weise nach unterschiedlichen Normen klassifiziert werden kann. Unter ihnen ist die reinheitsbasierte Klassifizierung eine der am häufigsten verwendeten Methoden in der Industrie und in der wissenschaftlichen Forschung, da die Reinheit die Leistung und den Anwendungsbereich direkt beeinflusst. Dieses Kapitel konzentriert sich auf die auf Reinheit basierende Klassifizierung von gelbem Wolfram, die in zwei Kategorien unterteilt ist: gewöhnliches gelbes Wolfram und hochreines gelbes Wolfram.

3.1 Einstufung von gelbem Wolfram nach Reinheit

Die Reinheit von gelbem Wolfram bezieht sich auf den prozentualen Anteil an WO_3 darin, der normalerweise anhand der Menge gemessen wird, nachdem die Verunreinigungen entfernt wurden. Die Reinheit variiert je nach Rohstoffquelle, Produktionsprozess und Nachbearbeitungstechnologie. Je nach Reinheitsgrad kann gelbes Wolfram in zwei Kategorien unterteilt werden: gewöhnliches gelbes Wolfram und hochreines gelbes Wolfram, die sich jeweils in chemischer Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften und Verwendung unterscheiden.

3.1.1 Gewöhnliches gelbes Wolfram

Gewöhnliches gelbes Wolfram bezieht sich auf gelbes Wolframoxid mit relativ geringer Reinheit, normalerweise liegt der WO_3 -Gehalt zwischen 98 % und 99,5 % und enthält eine bestimmte Menge an Verunreinigungen wie Eisen (Fe), Molybdän (Mo), Silizium (Si), Aluminium (Al) usw. Gewöhnliches gelbes Wolfram wird in der industriellen Produktion häufig verwendet, da es aufgrund seiner geringen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Vorbereitungskosten für Szenarien mit geringen Reinheitsanforderungen geeignet ist.

Chemische Zusammensetzung und Verunreinigungen von gewöhnlichem gelbem Wolfram

Der WO_3 -Gehalt von gewöhnlichem gelbem Wolfram entspricht in der Regel den Mindestanforderungen, die in der nationalen Norm (z. B. GB/T 3457-1998) festgelegt sind, d. h. nicht weniger als 98 %. Die Verunreinigungen stammen hauptsächlich aus Wolframerz oder Verunreinigungen bei der Aufbereitung. So kann Molybdän in Wolframerz in Form von MoO_3 verbleiben, und der Gehalt liegt im Allgemeinen zwischen 0,01 % und 0,05 %. Eisen kann in Form von Oxiden oder Silikaten in einem Gehalt von etwa 0,005 % bis 0,02 % vorliegen. Darüber hinaus können die im Zubereitungsprozess verwendeten Additive (z. B. Natriumcarbonat) oder der Verschleiß der Ausrüstung auch Spurenverunreinigungen wie Silizium (SiO_2) oder Kalzium (CaO) enthalten, die typischerweise weniger als 0,03 % betragen.

Physikalische Eigenschaften von gewöhnlichem gelbem Wolfram

Gewöhnliches gelbes Wolfram hat ein hellgelbes bis gelblich-grünes Pulver im Aussehen, und die Farbe kann aufgrund von Verunreinigungen, wie z. B. gelblich-braun, leicht abweichen, wenn der Eisengehalt hoch ist. Die Partikelgröße liegt in der Regel zwischen 1 und 10 Mikrometern, und die spezifische Oberfläche ist moderat (ca. 2-5 m^2/g). Die Dichte von gewöhnlichem gelbem Wolfram beträgt etwa 7,16 g/cm^3 , was mit dem theoretischen Wert übereinstimmt, aber aufgrund des Vorhandenseins von Verunreinigungen in der Mikrostruktur leicht ungleichmäßig sein kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 1473 °C, aber Verunreinigungen können die thermische Stabilität verringern, wie z. B. Eisenoxide bei hohen Temperaturen, die eine lokale Zersetzung auslösen können.

Zubereitungsmethode für gewöhnliches gelbes Wolfram

Gewöhnliches gelbes Wolfram ist in der Regel kalziniertes [Ammoniumparawolframat](#) oder Wolframsäure, der Prozess ist relativ einfach:

- Wolframkonzentrat wird durch Alkali ausgelaugt, um Natriumwolframatlösung herzustellen;
- die Ansäuerung fällt zu Wolframsäure (H_2WO_4) aus;
- Kalzinierung an der Luft bei 500-700°C zur Erzeugung von WO_3 . Durch dieses Verfahren entfallen aufwendige Reinigungsschritte, so dass kleine Mengen an Verunreinigungen zurückbleiben, um die Produktionskosten zu senken.

Anwendungsbereiche von gewöhnlichem gelbem Wolfram

Gewöhnliches gelbes Wolfram wird hauptsächlich im metallurgischen Bereich von Wolfram als Rohstoff für die Herstellung von Wolframmetallpulver und Wolframkarbid verwendet. Bei der Herstellung von Wolframpulver durch Wasserstoffreduktionsverfahren haben beispielsweise die Verunreinigungen des gewöhnlichen gelben Wolframs nur einen geringen Einfluss auf die Leistung des Endprodukts, das für die Herstellung von Hartmetallwerkzeugen, verschleißfesten Teilen usw. geeignet ist.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Eigenschaften und Grenzen von gewöhnlichem gelbem Wolfram

Die Vorteile von gewöhnlichem gelbem Wolfram bestehen darin, dass es kostengünstig ist, einen ausgereiften Produktionsprozess hat und für großindustrielle Anwendungen geeignet ist. Der Gehalt an Verunreinigungen kann jedoch zu instabilen Eigenschaften führen, wie z. B. Molybdänverunreinigungen, die die Reinheit von Wolframpulver während der Hochtemperaturreduzierung beeinträchtigen können, oder Eisenverunreinigungen, die die mechanische Festigkeit des Produkts verringern. Daher eignet sich gewöhnliches gelbes Wolfram besser für traditionelle industrielle Szenarien mit geringen Reinheitsanforderungen.

3.1.2 Hochreines gelbes Wolfram

Hochreines gelbes Wolfram bezieht sich auf gelbes Wolframoxid mit einem WO_3 -Gehalt von mehr als 99,9 %, und der Verunreinigungsgehalt ist sehr gering, normalerweise gemessen in ppm-Niveau. Dieses hochreine gelbe Wolfram eignet sich für High-Tech-Bereiche mit anspruchsvollen Materialeigenschaften, wie z. B. die Elektronikindustrie und neue Energiematerialien.

Chemische Zusammensetzung und Verunreinigungen von hochreinem gelbem Wolfram

Der WO_3 -Gehalt an hochreinem gelbem Wolfram liegt in der Regel zwischen 99,95 % und 99,999 %, und der Verunreinigungsgehalt wird streng kontrolliert. Beispielsweise beträgt der Gehalt an Eisen (Fe) weniger als 10 ppm, Molybdän (Mo) weniger als 5 ppm und Silizium (Si) und Aluminium (Al) weniger als 20 ppm. Solch niedrige Verunreinigungswerte werden durch fortschrittliche Reinigungstechniken wie Ionenaustausch oder Lösungsmittelextraktion erreicht, bei denen die zugehörigen Elemente aus dem Rohmaterial entfernt werden. Darüber hinaus sollte auch der Gehalt an Alkalimetallen wie Natrium (Na) und Kalium (K) in hochreinem gelbem Wolfram auf unter 5 ppm kontrolliert werden, um den Anforderungen elektronischer Materialien gerecht zu werden.

Physikalische Eigenschaften von hochreinem gelbem Wolfram

Hochreines gelbes Wolfram ist ein einheitliches hellgelbes Pulver, reine Farbe und kein Farbunterschied, der durch offensichtliche Verunreinigungen verursacht wird. Die Partikelgröße kann je nach Bedarf angepasst werden, in der Regel zwischen 0,5 und 5 Mikrometern, hochreines gelbes Wolfram im Nanobereich kann sogar unter 50 Nanometer erreichen, und die spezifische Oberfläche kann bis zu 10-20 m^2/g betragen. Die Dichte beträgt immer noch $7,16 g/cm^3$, aber die Kristallstruktur ist regelmäßiger und es gibt weniger Defekte. Seine Bandlücke (2,6-2,8 eV) und seine optischen Eigenschaften sind stabiler, wodurch es für optische und elektrische Anwendungen geeignet ist. Ausgezeichnete thermische Stabilität, keine offensichtliche Zersetzung oder Phasenänderung bei hohen Temperaturen.

Herstellungsverfahren für hochreines gelbes Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Herstellung von hochreinem gelbem Wolfram erfordert die Hinzufügung von Reinigungsschritten auf der Grundlage des gewöhnlichen gelben Wolframverfahrens:

- Nach der Extraktion von Natriumwolframatlösung aus Wolframkonzentrat wird Ionenaustauscherharz verwendet, um Verunreinigungen zu entfernen.
- Durch mehrere Versauerungs-Fällungszyklen konnte der Gehalt an Molybdän, Eisen und anderen Elementen weiter reduziert werden.
- Kalziniert in sauberer Luft oder Sauerstoff bei 600-800 °C, um sicherzustellen, dass der Sauerstoffgehalt gesättigt und schadstofffrei ist. Im Labor kann hochreines gelbes Wolfram auch durch Aufdampfen oder solvothermale Verfahren synthetisiert werden, z.B. mit hochreinem Wolframat als Vorstufe, das unter streng kontrollierten Bedingungen zu WO_3 zersetzt wird. Diese Methode ermöglicht eine präzise Kontrolle der Partikelmorphologie und -reinheit und wird häufig in der Nanomaterialforschung eingesetzt.

Anwendungsgebiete von hochreinem gelbem Wolfram

Hochreines gelbes Wolfram wird aufgrund seiner geringen Verunreinigungen und seiner hohen Stabilität häufig in High-Tech-Bereichen eingesetzt:

- **Elektronikindustrie:** als Sputtertarget, das bei der Herstellung von transparenten leitfähigen Schichten für Dünnschichttransistoren (TFTs) oder Solarzellen verwendet wird.
- **Neue Energie:** Nanohochreines gelbes Wolfram weist eine hohe spezifische Kapazität (ca. 693 mAh/g) und eine hervorragende Zyklenfestigkeit in Anodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien auf.
- **Photokatalysator:** Hochreines gelbes Wolfram ist aufgrund seiner gleichmäßigen Bandlücke und geringen Defektrate effizienter bei der photokatalytischen Wasserspaltung zur Wasserstoffherzeugung oder zum Abbau organischer Schadstoffe.
- **Optische Materialien:** werden bei der Herstellung von elektrochromem Glas verwendet, dessen Reinheit die Gleichmäßigkeit und Haltbarkeit von Farbveränderungen garantiert.

Eigenschaften und Grenzen von hochreinem gelbem Wolfram

Die Stärke von hochreinem gelbem Wolfram liegt in seiner hervorragenden Leistung und seinem breiten Spektrum an High-End-Anwendungen, die den Anforderungen der Präzisionsfertigung und der Spitzentechnologie gerecht werden können. Der Aufbereitungsprozess ist jedoch komplex und kostspielig, z. B. erfordern Ionenaustausch und saubere Kalzinierung teure Geräte und Energieinvestitionen, so dass sie hauptsächlich in Szenarien mit geringen Chargen und hoher Wertschöpfung und nicht in der industriellen Großproduktion eingesetzt werden.

3.2 Klassifizierung von gelbem Wolfram anhand der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von gelbem Wolframoxid (WO_3) ist eine der wichtigen Grundlagen für seine

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Klassifizierung, und verschiedene Kristallformen wirken sich direkt auf seine physikalischen Eigenschaften, sein chemisches Verhalten und seine Anwendungsbereiche aus. Die Kristallstruktur von gelbem Wolfram wird hauptsächlich durch die Anordnung des WO_6 -Oktaeders bestimmt und kann unter dem Einfluss von Temperatur, Druck und Vorbereitungsbedingungen eine Vielzahl von Kristallformen bilden, einschließlich monokline Kristallform, orthorhombische Kristallform, hexagonale Kristallform, kubische Kristallform/tetragonale Kristallform und triklin Kristallform. Im Folgenden finden Sie eine detaillierte Erörterung der Eigenschaften und Unterschiede der einzelnen Arten von Kristallformen.

3.2.1 Monoklines Wolfram

Monoklines Wolfram ist die häufigste und stabilste Kristallstrukturform von Wolfram bei Raumtemperatur, die in der Natur und in Industrieprodukten weit verbreitet ist und aufgrund ihrer Stabilität in den Fokus der Forschung und Anwendung gerückt ist.

Strukturelle Eigenschaften von monoklinschwerem Wolfram

Monoklines Wolfram gehört zum monoklinen Kristallsystem, die Raumgruppe ist $P2_1/n$, und die Gitterparameter sind normalerweise $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$ und $\beta=90,91^\circ$. Seine Struktur besteht aus WO_6 -Oktaedern, die durch koangulare Verbindungen verbunden sind und ein leicht geneigtes dreidimensionales Netzwerk bilden. Eine leichte Verzerrung des Oktaeders ist das Hauptmerkmal der monoklinen Kristallform, und diese Asymmetrie rührt von der ungleichmäßigen Verteilung der Sauerstoffatome her.

Physikalische Eigenschaften von monoklinärem Wolfram

Monokline Wolfram ist hellgelb oder gelbgrün, mit einer Dichte von $7,16 \text{ g/cm}^3$ und einer Bandlücke von etwa $2,6\text{-}2,8 \text{ eV}$. Es hat einen Schmelzpunkt von $1473 \text{ }^\circ\text{C}$ und weist eine hohe thermische und chemische Stabilität bei Raumtemperatur auf. Die Partikelmorphologie ist meist klumpig oder pulverförmig und die Größe liegt in der Regel zwischen 1 und 10 Mikrometern.

Der Vorteil von monoklinistischem Wolfram ist seine thermodynamische Stabilität, die einen Phasenwechsel bei Raumtemperatur nicht einfach macht und für die meisten industriellen und wissenschaftlichen Forschungsszenarien geeignet ist. Die Bandlücke ist jedoch groß und der photokatalytische Wirkungsgrad begrenzt.

Herstellung und Bedingungen von monoklintaktem Wolfram

Monoklines Wolfram ist in der Regel kalziniertes Ammoniumparawolframat, das an der Luft bei $400\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wird. Dieser Temperaturbereich gewährleistet die Sättigung des Sauerstoffgehalts und die Bildung einer stabilen monoklinen Struktur. Wenn die Temperatur unter $330 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, kann sich ein instabiler Übergangszustand bilden. Wenn er $740 \text{ }^\circ\text{C}$ überschreitet, kann er in andere Kristallformen übergehen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Anwendungen von monoklinärem Wolfram

Monoklines Wolfram wird in der Pulvermetallurgie aufgrund seiner Stabilität häufig als Rohstoff für die Herstellung von Wolframpulver und Hartmetall verwendet. Aufgrund seiner halbleitenden Eigenschaften eignet es sich auch hervorragend für Photokatalysatoren, wie z. B. die Wasserspaltung für Wasserstoff, und elektrochrome Materialien, wie z. B. intelligentes Fensterglas. Darüber hinaus eignet sich die regelmäßige Struktur der monoklinen Kristallform als keramisches Pigment, um für einen stabilen Gelbton zu sorgen.

3.2.2 Orthorhombisches Wolfram

Orthorhombisches Wolfram ist eine Kristallstruktur aus gelbem Wolfram bei höheren Temperaturen, die eine höhere Symmetrie aufweist als monokline Kristallform, und seine Anwendungsszenarien sind unterschiedlich. Orthorhombisches Wolfram gehört zum orthorhombischen Kristallsystem, die Raumgruppe ist Pnma, und die Gitterparameter betragen etwa $a=7,341 \text{ \AA}$, $b=7,570 \text{ \AA}$ und $c=7,754 \text{ \AA}$. Die Anordnung des WO_6 -Oktaeders ist symmetrischer als die der monoklinen Kristallform, und der Grad der Verzerrung wird reduziert, wodurch ein regelmäßigeres dreidimensionales Gerüst gebildet wird.

Physikalische Eigenschaften von orthorhombischem Wolfram

Die orthorhombische Form von gelbem Wolfram hat eine etwas dunklere Farbe und kann gelb-orange gefärbt sein, mit einer etwas geringeren Bandlücke als die monokline Form (etwa 2,5-2,7 eV). Seine Dichte liegt bei fast $7,16 \text{ g/cm}^3$ und seine thermische Stabilität ist etwas geringer als die von monoklinen Kristallen, die sich bei einer Abkühlung unter $330 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder in monokline Kristalle umwandeln. Orthorhombisches Wolfram hat eine hohe Symmetrie und ist für Hochtemperaturanwendungen geeignet, aber seine Instabilität schränkt den Einsatzbereich bei Raumtemperatur ein.

Herstellung und Bedingungen von orthorhombischem Wolfram

Orthorhombisches Wolfram wird im Temperaturbereich von $330\text{-}740^\circ\text{C}$ gebildet, z.B. durch Erhitzen von monoklintaktem Wolfram auf 500°C und Warmhalten. Während des Vorbereitungsprozesses ist es notwendig, eine oxidierende Atmosphäre aufrechtzuerhalten, um die Veränderung der Kristallform zu vermeiden, die durch die Verringerung des Sauerstoffgehalts verursacht wird.

Anwendungsgebiet von orthorhombischem Wolfram

Die Stabilität von orthorhombischem Wolfram in Hochtemperaturumgebungen macht es als Zwischenprodukt für Hochtemperaturkatalysatoren oder Elektrodenmaterialien geeignet. So ist es bei photokatalytischen Reaktionen etwas aktiver als monokline und kann zum Abbau organischer Schadstoffe eingesetzt werden. Darüber hinaus werden orthorhombische Kristallformen auch verwendet, um das Phasenübergangsverhalten von WO_3 zu untersuchen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.2.3 Hexagonales Wolfram

Hexagonales Wolfram ist eine seltene Kristallstruktur, die in der Regel unter bestimmten Bedingungen gebildet wird und eine einzigartige Porenstruktur aufweist.

Hexagonales Wolfram gehört zum hexagonalen Kristallsystem, die Raumgruppe ist P6/mmm, und die Gitterparameter betragen etwa $a=7,298 \text{ \AA}$ und $c=3,899 \text{ \AA}$. Seine Struktur ist von einem WO_6 -Oktaeder in einem sechseckigen Kanal umgeben, wodurch ein eindimensionales Kanalnetzwerk entsteht. Diese offene Struktur verleiht ihm eine hohe spezifische Oberfläche.

Physikalische Eigenschaften von hexagonalem gelbem Wolfram

Hexagonales Wolfram hat eine hellgelbe Farbe, eine Bandlücke von etwa 2,7 eV und eine etwas geringere Dichte als monokline Dichte (etwa $7,1 \text{ g/cm}^3$). Seine Porenstruktur verleiht ihm eine hohe Adsorptionskapazität und Ionenleitfähigkeit, aber es hat eine schlechte thermische Stabilität und lässt sich bei hohen Temperaturen leicht in andere Kristallformen umwandeln.

Herstellung und Bedingungen von hexagonalem gelbem Wolfram

Hexagonales gelbes Wolfram wird in der Regel durch hydrothermale oder solvothermale Verfahren hergestellt, wie z. B. Natriumwolfram als Rohstoff, und mit strukturleitenden Mitteln (wie Harnstoff) bei 180-220 °C synthetisiert. Dotierte Elemente wie Na^+ oder NH_4^+ stabilisieren seine hexagonale Struktur.

Anwendungen für hexagonales kristallines Wolfram

Hexagonales gelbes Wolfram zeichnet sich aufgrund seiner Porenstruktur in Gassensoren und Ionenleitern, z.B. zur Detektion von CO oder H_2 , aus. Seine hohe spezifische Oberfläche verleiht ihm auch Potenzial im Bereich der Photokatalyse. Darüber hinaus kann die sechseckige Form als Vorlage für Elektrodenmaterialien für Lithiumbatterien verwendet werden.

3.2.4 Kubisches kristallines / tetragonales kristallines gelbes Wolfram

Kubisches und tetragonales Wolfram sind die Kristallstruktur von gelbem Wolfram bei hoher Temperatur oder hohem Druck, das aufgrund der hohen Symmetrie besondere Eigenschaften aufweist.

Strukturelle Eigenschaften von tetragonalem gelbem Wolfram

- **Tetragonale Kristallform:** Die Raumgruppe ist P4/nmm, und die Gitterparameter betragen etwa $a=5,272 \text{ \AA}$ und $c=7,832 \text{ \AA}$, die oberhalb von 740°C gebildet werden.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Kubische Kristallform:** Die Raumgruppe ist $Pm\bar{3}m$, was sehr selten ist und normalerweise durch hohen Druck oder Dotierung induziert werden muss. Beide bestehen aus WO_6 Oktaeder mit einer hochsymmetrischen Anordnung mit minimaler Verzerrung.

Physikalische Eigenschaften von tetragonalem Wolfram

Das tetragonale Wolfram hat eine orange-gelbe Farbe, eine Bandlücke von etwa 2,4-2,6 eV und eine Dichte von fast 7,16 g/cm³. Die kubische Kristallform ist dunkler in der Farbe und ähnlich in der Natur, aber instabiler. Die Leitfähigkeit der beiden wird bei hohen Temperaturen verbessert, aber sie lassen sich nach dem Abkühlen leicht in monokline Kristallformen verwandeln. Kubisches/tetragonales Wolfram hat eine hohe Symmetrie und ist für Hochtemperaturanwendungen geeignet, aber bei Raumtemperatur instabil und in der praktischen Anwendung eingeschränkt.

Herstellung und Bedingungen von tetragonalem gelbem Wolfram

Tetragonales Wolfram wird hergestellt, indem die monokline Kristallform auf 740-900 °C erhitzt wird, und eine oxidierende Atmosphäre ist erforderlich, um den Sauerstoffgehalt aufrechtzuerhalten. Kubische Kristallformen werden durch hohen Druck (z.B. 10 GPa) oder Dotierung (z.B. Nb^{5+}) induziert und in der Regel im Labor synthetisiert.

Anwendungsgebiete von tetragonalem Wolfram

Tetragonales Wolfram wird in Hochtemperatur-Elektrodenmaterialien und Katalysatoren verwendet, und seine hohe Symmetrie verbessert die elektrische Leitfähigkeit. Aufgrund ihrer Seltenheit werden kubische Kristallformen vor allem in der Grundlagenforschung eingesetzt, um den Phasenumwandlungsmechanismus von WO_3 zu erforschen.

3.2.5 Triklines Wolfram

Triklines Kristallwolfram ist die Kristallstruktur von gelbem Wolfram bei niedriger Temperatur, mit der geringsten Symmetrie und relativ selten. Triklines Wolfram gehört zum triklinen Kristallsystem, die Raumgruppe ist $P1$ und die Gitterparameter sind komplex ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$). Das WO_6 -Oktaeder ist stark verzerrt, und die Gittersymmetrie ist am höchsten.

Physikalische Eigenschaften von triklinärem Wolfram

Triklines Wolfram ist hellgelb mit einer Bandlücke von etwa 2,8 eV und einer Dichte von etwas weniger als 7,16 g/cm³. Es hat eine schlechte thermische Stabilität, wird bei niedrigen Temperaturen (unter -10 °C) gebildet und auf 17 °C erwärmt, um sich in eine monokline Kristallform umzuwandeln.

Herstellung und Bedingungen von triklinblauem gelbem Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Triklines Wolfram wird durch kryogene Kühlung (z.B. -50°C) monoklines WO_3 hergestellt oder unter bestimmten solvothermischen Bedingungen induziert. Die Zubereitung erfordert streng kontrollierte Temperaturen und Abkühlraten.

Anwendungsgebiet von triklinfarbenem Kristallwolfram

Triklines Wolfram wird hauptsächlich zur Untersuchung des Phasenumwandlungsverhaltens von WO_3 bei niedrigen Temperaturen verwendet, und aufgrund der Instabilität liegen industrielle Anwendungen bei nahezu Null.

3.3 Klassifizierung von gelbem Wolfram nach physikalischer Form

Als multifunktionales Material beeinflusst die Vielfalt der physikalischen Formen von gelbem Wolframoxid (WO_3) seine Eigenschaften und Anwendungen erheblich. Die Klassifizierung auf der Grundlage der physikalischen Morphologie konzentriert sich hauptsächlich auf die Mikrostruktur und die Größeneigenschaften von gelbem Wolfram, einschließlich Nanopartikeln, Nanoblättern und Nanodrähten. Diese Formen werden in der Regel durch spezifische Präparationsverfahren gewonnen und eignen sich für unterschiedliche industrielle und wissenschaftliche Forschungsszenarien. Im Folgenden finden Sie eine detaillierte Erörterung der Eigenschaften, Zubereitungsmethoden und Anwendungen der einzelnen Formen.

3.3.1 Wolfram-Nanopartikel

Als gelbsten Nanopartikel werden kugelförmige oder nahezu kugelförmige gelbe Wolframoxidpartikel mit einer Partikelgröße von 1-100 Nanometern bezeichnet, die aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und ihrer hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften eine wichtige Stellung im Bereich der Nanotechnologie einnehmen.

Morphologische Eigenschaften von Wolframgelbpartikeln

Wolframgelbe Nanopartikel sind typischerweise zwischen 10 und 100 nm groß und haben eine kugelförmige oder polyedrische Morphologie mit einer glatten oder leicht rauen Oberfläche. Seine Kristallstruktur ist meist monokline Kristallform, kann aber aufgrund der Präparationsbedingungen auch orthogonal oder hexagonal sein. Die Größenverteilung von Nanopartikeln kann mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) beobachtet werden und weist in der Regel eine gute Gleichmäßigkeit auf.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wolfram-Nanopartikeln

Die gelben Wolfram-Nanopartikel haben eine hellgelbe Farbe, eine Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV und eine Dichte von fast $7,16 \text{ g/cm}^3$. Seine spezifische Oberfläche ist mit bis zu $20\text{-}50 \text{ m}^2/\text{g}$ viel größer als die von herkömmlichem gelbem Wolframpulver, und diese hohe spezifische Oberfläche erhöht seine

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Oberflächenaktivität. Die thermische Stabilität von Nanopartikeln ist ähnlich wie die von makroskopischem gelbem Wolfram, jedoch kann es bei hohen Temperaturen aufgrund von Oberflächeneffekten zu einem leichten Sauerstoffverlust kommen. Chemisch können Wolfram-Nanopartikel unter alkalischen Bedingungen zu Wolfram-Ionen (WO_4^{2-}) gelöst werden, die in einer reduzierenden Atmosphäre in sauerstoffarmes Wolframoxid umgewandelt werden können.

Herstellungsverfahren für gelbe Wolfram-Nanopartikel

Für die Herstellung von gelben Wolfram-Nanopartikeln gibt es verschiedene Methoden, darunter:

- **Solvotherme Methode:** Wolframat oder Natriumwolframat wird als Rohstoff verwendet, in Wasser oder organischem Lösungsmittel bei 180-220 °C umgesetzt, und Tenside (wie CTAB) werden hinzugefügt, um die Partikelgröße zu kontrollieren.
- **Gasphasenabscheidung:** Nanopartikel entstehen durch Verdampfen von WO_3 -Vorläufern in einer inerten Atmosphäre.
- **Kalzinierungsmethode:** Nach dem Kalzinieren von Ammoniumparawolframat bei 400-600 °C werden nanoskalige Partikel durch Kugelmahlen oder Ultraschalldispersierung hergestellt. Mit diesen Methoden können die Partikelgröße und -morphologie durch Einstellen von Temperatur, pH-Wert oder Reaktionszeit präzise gesteuert werden.

Anwendungsbereiche von Wolfram-Nanopartikeln

Wolfrangelbe Wolfram-Nanopartikel sind aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften in vielen Bereichen weit verbreitet:

- **Photokatalyse:** Die hohe spezifische Oberfläche macht sie effizienter bei der photokatalytischen Wasserspaltung zu Wasserstoff oder beim Abbau organischer Schadstoffe.
- **Energiespeichermaterialien:** Als Anodenmaterial von Lithium-Ionen-Batterien liegt seine theoretische spezifische Kapazität bei bis zu 693 mAh/g, und die Zyklenfestigkeit ist besser als bei herkömmlichen Materialien.
- **Gassensoren:** Nanopartikel reagieren empfindlich auf reduzierende Gase (z. B. H_2 , CO) und können zur Umweltüberwachung eingesetzt werden.
- **Pigmente:** Ihre feine Partikelgröße und Gleichmäßigkeit ermöglichen es ihnen, eine stabile gelbe Farbe in hochwertigen Keramiken und Beschichtungen zu erzeugen.

3.3.2 Wolfram-Nanoblätter

Gelbe Wolfram-Nanoblätter beziehen sich auf gelbes Wolframoxid mit einer zweidimensionalen Schichtstruktur, mit einer Dicke von Nanometern und einer Quergröße von bis zu Mikrometern, das aufgrund seiner einzigartigen Morphologie im Bereich der Dünnschichtmaterialien und der Katalyse viel Aufmerksamkeit erregt hat.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Morphologische Eigenschaften von wolframgelben Nanoblättern

Die Dicke von Wolfram-Nanoblättern liegt in der Regel zwischen 1 und 50 Nanometern, und die Quergröße kann 0,1 bis 10 Mikrometer erreichen, und die Morphologie ist dünne oder rechteckige Bleche. TEM und Rasterkraftmikroskopie (AFM) zeigen eine ebene Oberfläche mit leicht gewellten Kanten. Seine Kristallstruktur ist größtenteils monokline Kristalltyp, und WO_6 Oktaeder ist in einer geordneten Weise entlang einer bestimmten Richtung angeordnet, um eine Schichtstruktur zu bilden.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wolfram-Nanoblättern

Die gelben Wolfram-Nanoblätter haben eine hellgelbe Farbe, mit einer etwas geringeren Bandlücke als die der Nanopartikel (etwa 2,5-2,7 eV) und sind aufgrund ihrer zweidimensionalen Struktur optisch anisotrop. Seine spezifische Oberfläche beträgt etwa 10-30 m^2/g , was geringer ist als die von Nanopartikeln, aber höher als die von makroskopischen Pulvern. Die thermische Stabilität von Nanoblättern ist gut, aber aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Schichten bei hohen Temperaturen kann es zu einer strukturellen Reorganisation kommen. Die chemischen Eigenschaften sind die gleichen wie bei gelbem Wolfram, aber die Aktivität ist bei Oberflächenreaktionen (z. B. Adsorption) aufgrund der stärker exponierten Ebenen höher.

Herstellungsverfahren für Wolfram-Nanoblätter

Die Herstellung von gelben Wolfram-Nanoblättern umfasst hauptsächlich:

- **Flüssigphasenstripping:** Bulk WO_3 wird in einem Lösungsmittel (z. B. Ethanol) dispergiert und mit Ultraschall in Nanoblätter geschält.
- **Hydrothermales Verfahren:** Als Rohstoff wird Natriumwolframat verwendet, und es wird ein Leitmittel zugesetzt, um bei 180-200 °C zu reagieren, um eine Schichtstruktur zu erzeugen.
- **Chemische Gasphasenabscheidung (CVD):** WO_3 -Dünnschichten werden auf einem Substrat abgeschieden und dann geschält oder geätzt, um Nanoblätter herzustellen. Diese Methoden erfordern kontrollierte Reaktionsbedingungen, um die Integrität der Blechstruktur zu gewährleisten.

Anwendungsgebiete von gelben Wolfram-Nanoblättern

Die zweidimensionalen Eigenschaften von Wolfram-Nanoblättern machen sie in bestimmten Bereichen hervorragend:

- **Elektrochromes Material:** Seine Plattenstruktur wird in intelligentem Fensterglas verwendet und verbessert die Gleichmäßigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit des Farbwechsels.
- **Optoelektronische Materialien:** Als Komponenten von Dünnschichttransistoren oder Photodetektoren erhöhen zweidimensionale Strukturen die Effizienz des Ladungstransfers.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Katalysator:** Die planare Belichtung des aktiven Zentrums macht ihn hocheffizient bei photokatalytischen oder elektrokatalytischen Reaktionen.
- **Flexible Elektronik:** Kann auf flexiblen Substraten für tragbare Geräte abgeschieden werden.

Eigenschaften und Grenzen von Wolframgelb-Nanoblättern

Die Vorteile von wolframgelben Nanoblättern sind die Anisotropie der zweidimensionalen Struktur und die hohe planare Aktivität, aber der Herstellungsprozess ist komplex, und das Stapeln zwischen den Teilen kann einen Teil der Leistung verringern.

3.3.3 Wolfram-Nanodrähte

Gelbe Wolfram-Nanodrähte sind eindimensionale gelbe Wolframoxide mit einem Durchmesser von Nanometern und einer Länge von bis zu Mikrometern, die aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses und ihrer hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit wichtige Anwendungen in Nanogeräten haben.

Morphologische Eigenschaften von Wolfram-Nanodrähten

Wolfram-Nanodrähte haben typischerweise einen Durchmesser zwischen 10 und 100 Nanometern und eine Länge von 1 bis 50 Mikrometern und sind länglich, zylindrisch oder stabförmig. REM und TEM zeigten, dass die Oberfläche glatt war, die Kristallstruktur meist monokline oder hexagonal war und das WO_6 -Oktaeder in einer Dimension angeordnet war, um eine lineare Struktur zu bilden.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wolfram-Nanodrähten

Die Wolfram-Nanodrähte haben eine hellgelbe Farbe mit einer Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV, was der von Nanopartikeln ähnelt. Seine spezifische Oberfläche beträgt etwa 15-40 m^2/g , was zwischen Nanopartikeln und Nanoblättern liegt. Die eindimensionale Struktur verleiht ihm eine hervorragende Elektronentransportfähigkeit, und die Leitfähigkeit entlang der Achse ist höher als bei anderen Formen. Thermisch stabil wie gelbes Wolfram, kann aber aufgrund der Oberflächenspannung bei hohen Temperaturen brechen. Chemisch gesehen haben Nanodrähte eine hohe Oberflächenaktivität und lassen sich leicht mit Gasmolekülen oder Ionen reagieren.

Herstellungsverfahren für Wolfram-Nanodrähte

Zu den Herstellungsmethoden von gelben Wolfram-Nanodrähten gehören:

- **Hydrothermales Verfahren:** Als Rohmaterial wird ein gelber Wolframoxid-Vorläufer verwendet, und ein Strukturleitmittel (z. B. K_2SO_4) wird bei 200 °C hinzugefügt, um ein eindimensionales Wachstum zu induzieren.
- **Elektrochemische Abscheidung:** WO_3 wird in einer Schablone (z. B. AAO-Folie) abgeschieden und dann aus der Schablone entfernt, um Nanodrähte zu erhalten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Gasphasenverfahren:** Nanodrähte werden durch Verdampfung von WO_3 und Abscheidung in einem Trägergas gebildet. Diese Methoden erfordern eine genaue Kontrolle der Wuchsrichtung und -größe.

Anwendungsgebiete von wolframgelben Nanodrähten

Wolfram-Wolfram-Nanodrähte zeichnen sich aufgrund ihrer eindimensionalen Eigenschaften in mehreren Bereichen aus:

- **Gassensoren:** Das hohe Aspektverhältnis und die hohe Oberflächenaktivität machen ihn hochempfindlich gegenüber Gasen wie NO_2 und H_2S .
- **Photokatalysator:** Die eindimensionale Struktur fördert die Elektron-Loch-Trennung und verbessert den photokatalytischen Wirkungsgrad.
- **Nanoelektronische Bauelemente:** Als leitfähige Kanäle von Feldeffekttransistoren verbessert ihre lineare Struktur die Leistung der Bauelemente.
- **Energiespeicherung:** Wird als Elektrodenmaterial in Superkondensatoren verwendet und bietet einen schnellen Ionendiffusionsweg.

3.3.4 Wolfram-Nanostäbchen

Yellowset-Nanostäbchen sind eindimensionales gelbes Wolframoxid (WO_3) mit einer morphologischen Form zwischen Nanodrähten und Nanopartikeln, mit einem hohen Aspektverhältnis und hoher Oberflächenaktivität und haben ein einzigartiges Anwendungspotenzial im Bereich der Nanomaterialien.

Morphologische Eigenschaften von Wolfram-Nanostäbchen

Wolfram-Nanostäbchen haben in der Regel einen Durchmesser zwischen 20 und 200 nm und eine Länge von bis zu 0,5 bis 10 Mikrometern und haben eine kurze, dicke stäbchenförmige oder säulenförmige Form. Im Vergleich zu Nanodrähten haben Nanostäbchen einen größeren Durchmesser und ein etwas geringeres Längen-Durchmesser-Verhältnis (in der Regel 5-20).

Physikalisch-chemische Eigenschaften von gelben Wolfram-Nanostäbchen

Die Wolfram-Nanostäbchen haben eine hellgelbe Farbe mit einer Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV, was anderen Nanoformen von Wolfram ähnelt. Seine spezifische Oberfläche liegt typischerweise zwischen 10 und 30 m^2/g , etwas geringer als die von Nanodrähten, aber höher als die von makroskopischen Pulvern. Aufgrund seiner eindimensionalen Struktur verfügt es über eine starke Elektronentransportkapazität entlang der axialen Richtung und eine hohe Oberflächenaktivität. Die Nanostäbchen haben eine Dichte von knapp 7,16 g/cm^3 und sind thermisch stabil, können sich aber aufgrund der Oberflächenspannung bei hohen Temperaturen leicht verformen. Chemisch können Nanostäbchen in einem alkalischen Milieu zu Wolframat-Ionen (WO_4^{2-}) aufgelöst werden, die unter Reduktionsbedingungen umgewandelt werden

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

können. Purpur-Wolframoxid.

Herstellungsverfahren für wolframgelbe Nanostäbchen

Zu den Herstellungsmethoden von gelben Wolfram-Nanostäbchen gehören:

- **Hydrothermale Methode:** Als Rohstoff wird Natriumwolframat verwendet, und ein Leitmittel (z. B. Na_2SO_4) wird bei 180-220 °C zugegeben, um die Wachstumsrichtung zu steuern und eine stäbchenförmige Struktur zu bilden.
- **Solvothermales Verfahren:** Ammoniumparawolframat wird als Vorläufer in einem organischen Lösungsmittel (z. B. Ethanol) verwendet, um den pH-Wert und die Temperatur einzustellen und so Nanostäbchen zu erzeugen.
- **Schablonenmethode:** WO_3 wird mit einer porösen Schablone (z. B. Aluminiumoxidfolie) abgeschieden und dann entfernt, um eine stäbchenförmige Morphologie zu erhalten. Diese Methoden regulieren die Länge und den Durchmesser des Stabes, indem sie die Reaktionszeit und Konzentration steuern.

Anwendungsgebiete von Wolfram-Nanostäbchen

Aufgrund ihrer Morphologie und Eigenschaften werden Wolfram-Nanostäbchen in den folgenden Bereichen eingesetzt:

- **Photokatalysatoren:** Aufgrund ihrer hohen Oberflächenaktivität eignen sie sich hervorragend für die Photolyse von Wasser oder den Abbau von Verunreinigungen.
- **Gassensor:** empfindlich gegenüber NH_3 , NO_2 und anderen Gasen, kann zur Überwachung der Luftqualität verwendet werden.
- **Elektrodenmaterialien:** Bietet einen schnellen Ionentransportweg in Superkondensatoren oder Lithiumbatterien.
- **Verbundwerkstoffe:** Werden Polymeren oder Keramiken als Verstärkungsphase zugesetzt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

3.3.5 Wolfram-Nanoblüten

Gelbe Wolfram-Nanoblume bezieht sich auf das gelbe Wolframoxid mit einer blütenartigen dreidimensionalen Struktur, die aus nanoskaligen Untereinheiten (wie Nanoblättern oder Nanonadeln) zusammengesetzt ist und aufgrund seiner komplexen Morphologie und hohen spezifischen Oberfläche erhebliche Vorteile im Bereich der Katalyse hat.

Morphologische Eigenschaften von Wolfram-Nanoblüten

Die Gesamtgröße von Wolfram-Nanoblumen liegt in der Regel zwischen 0,5 und 5 Mikrometern und besteht aus mehreren Nanoblättern oder Nanonadeln (10-50 Nanometer Dicke oder Durchmesser), die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

in einem radialen Muster angeordnet sind, das Blüten ähnelt. Das REM zeigt, dass es eine mehrstufige Struktur mit einem dichten Zentrum und einer verstreuten Peripherie hat.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wolfram-Nanoblüten

Die wolframgelben Nanoblüten sind hellgelb mit einer Bandlücke von etwa 2,5-2,7 eV, die positiv für die Oberfläche ist und 30-60 m²/g erreichen kann, und hat aufgrund ihrer porösen Struktur eine ausgezeichnete Adsorptionskapazität. Die thermische Stabilität ist die gleiche wie bei gelbem Wolfram, kann aber bei hohen Temperaturen aufgrund einer lockeren Struktur teilweise kollabieren.

Herstellungsmethode von gelben Wolfram-Nanoblüten

Die Herstellung von Wolfram-Nanoblüten wird hauptsächlich verwendet:

- **Hydrothermales Verfahren:** Als Rohstoff wird Natriumwolframat verwendet, Harnstoff oder CTAB wird als Strukturleitmittel bei 200 °C zugesetzt, um die Selbstorganisation von Nanoblättern zu Blüten zu fördern.
- **Mikrowellengestütztes Verfahren:** Die Mikrowellenheizung wird verwendet, um das Wachstum von WO₃-Kristallkernen zu blütenartigen Strukturen schnell zu induzieren.
- **Solvothermes Verfahren:** In Lösungsmitteln wie Ethylenglykol werden Konzentration und Temperatur so gesteuert, dass eine hierarchische Struktur entsteht. Diese Methoden erfordern eine Optimierung der Reaktionsbedingungen, um die Integrität der Blütenstruktur zu gewährleisten.

Anwendungsgebiet von gelben Wolfram-Nanoblüten

Wolfram-Nanoblüten zeichnen sich in den folgenden Bereichen aus:

- **Photokatalyse:** Die poröse Struktur und die freiliegenden aktiven Stellen verbessern die photokatalytische Effizienz und eignen sich für die Wasseraufbereitung.
- **Gassensor:** Die hohe Empfindlichkeit gegenüber Gasen wie H₂S und CO macht ihn zu einem hervorragenden Material für die Umweltüberwachung.
- **Energiespeicherung:** Wird als Elektrodenmaterial in Superkondensatoren verwendet und bietet eine hohe spezifische Kapazität sowie schnelles Laden und Entladen.
- **Biomedizinisch:** Belastbare Medikamente für die photothermische Therapie oder die Verabreichung von Arzneimitteln.

3.3.6 Wolfram-Nanoröhren

Wolfram-Yellowsten Nanoröhren sind eindimensionale hohle gelbe Wolframoxidstrukturen, deren röhrenförmige Morphologie ihnen einzigartige physikalisch-chemische Eigenschaften verleiht, die in Nanogeräten und Energiespeichern weit verbreitet sind.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Morphologische Eigenschaften von Wolfram-Nanoröhren

Der Durchmesser von Wolfram-Nanoröhren liegt in der Regel zwischen 20 und 100 Nanometern, die Wandstärke beträgt 5 bis 20 Nanometer und die Länge kann 1 bis 20 Mikrometer erreichen. Die TEM zeigte, dass die Röhrenwand aus einem monoklinen WO_6 -Oktaeder mit einem gleichmäßigen Hohlraum in der Röhre bestand. Sein Längen-Durchmesser-Verhältnis kann mehr als 50 erreichen und weist eine hohe Oberflächenkrümmung auf.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wolfram-Nanoröhren

Die Wolfram-Nanoröhren haben eine hellgelbe Farbe, eine Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV, eine spezifische Oberfläche von 20-40 m^2/g und eine Hohlstruktur, die ihre Adsorptions- und Ionentransportfähigkeiten verbessert. Die thermische Stabilität ist gut, aber die Rohrwand kann bei hohen Temperaturen zusammenbrechen. Chemisch sind Nanoröhren sowohl an der Innen- als auch an der Außenfläche aktiv und können in einer reduzierenden Atmosphäre in einen sauerstoffarmen Zustand WO_3 überführt werden.

Herstellungsverfahren für wolframgelbe Wolfram-Nanoröhren

Zu den Herstellungsmethoden von gelben Wolfram-Nanoröhren gehören:

- **Template-Methode:** Abscheidung mit eloxiertem Aluminium (AAO) als Template Wolframtrioxid und anschließendes Auflösen der Template mit Lauge.
- **Hydrothermale Methode:** Als Rohstoff wird Natriumwolframat verwendet und Polyethylenglykol (PEG) wird zugesetzt, um das röhrenförmige Wachstum zu induzieren.
- **Elektrochemisches Verfahren:** Direkte Erzeugung von Nanoröhren-Arrays durch Eloxieren von Wolframfolie. Diese Methoden erfordern die Kontrolle der Porengröße der Matrice oder der Wachstumsbedingungen, um eine hohle Struktur zu erzeugen.

Anwendungsbereiche von wolframgelben Nanoröhren

Wolfram-Nanoröhren haben wichtige Anwendungen in den folgenden Bereichen:

- **Energiespeicherung:** In Lithiumbatterien oder Superkondensatoren sorgen Hohlstrukturen für schnelle Ionendiffusionskanäle.
- **Photokatalyse:** Die Innen- und Außenflächen verbessern die Lichtabsorption und die katalytische Effizienz.

3.3.7 Wolfram-Hohlkugeln

Wolfram-Hohlkugeln beziehen sich auf kugelförmiges gelbes Wolframoxid mit einer dreidimensionalen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Hohlstruktur, das aufgrund seiner geringen Dichte und hohen spezifischen Oberfläche Potenzial im Bereich der Energiespeicherung und Katalyse hat.

Morphologische Eigenschaften von Wolfram-Hohlkugeln

Der Durchmesser der Wolfram-Hohlkugel liegt zwischen 0,2 und 5 Mikrometern, die Schalendicke beträgt 10 bis 100 Nanometer und das Innere ist ein hohler Hohlraum. REM und TEM zeigten, dass die Oberfläche aus Nanopartikeln oder Nanoblättern bestehen kann, und die Kristallstruktur ist meist monokline Kristalltyp, und das WO_6 -Oktaeder bildet eine Schalenstruktur.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wolfram-Hohlkugeln

Die Wolfram-Hohlkugel hat eine hellgelbe Farbe mit einer Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV und einer spezifischen Oberfläche von 20-50 m^2/g , die durch die Hohlstruktur (weniger als $7,16 g/cm^3$) reduziert wird. Die thermische Stabilität ist gut, aber die Schale kann bei hohen Temperaturen reißen.

Zubereitungsmethode von Wolfram-Hohlkugeln

Die Zubereitungsmethode von Wolfram-Hohlkugeln umfasst:

- **Template-Methode:** Als Templates werden Mikrosphären aus Polystyrol (PS) verwendet, mit WO_3 überzogen und anschließend kalziniert, um die Template zu entfernen.
- **Sprühtrocknungsverfahren:** Die Wolframatlösung wird zerstäubt und wärmebehandelt, um eine Hohlstruktur zu bilden.
- **Selbstorganisationsmethode:** WO_3 -Nanopartikel werden durch ein hydrothermales Verfahren dazu gebracht, sich selbst in kugelförmige Formen zu organisieren. Diese Methoden erfordern eine Kontrolle der Schablonengröße und der Kalzinierungstemperatur.

Anwendungsgebiet von Wolfram-Hohlkugeln

Zu den Anwendungen für Wolfram-Hohlkugeln gehören:

- **Energiespeicherung:** Bietet eine hohe spezifische Kapazität und einen schnellen Ionentransport in Lithiumbatterien.
- **Photokatalyse:** Hohlstrukturen verstärken die Lichtstreuung und die katalytische Aktivität.
- **Adsorptionsmittel:** werden verwendet, um giftige Substanzen aus dem Wasser zu entfernen.
- **Sensor:** empfindlich gegen Feuchtigkeit oder Gas.

Eigenschaften und Grenzen von Wolfram-Hohlkugeln

Die Vorteile von Wolfram-Hohlkugeln sind ihre geringe Dichte und ihre hohe spezifische Oberfläche, aber der aufwendige Herstellungsprozess und die zerbrechliche Hülle schränken ihre Haltbarkeit ein.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.4 Einstufung von gelbem Wolfram anhand der Partikelgröße

Die Partikelgröße von gelbem Wolframoxid (WO_3) ist eine der wichtigen Grundlagen für seine Klassifizierung, die sich direkt auf seine physikalischen Eigenschaften, sein chemisches Verhalten und seine Anwendungsbereiche auswirkt. Basierend auf der Partikelgröße kann Wolfram in drei Kategorien unterteilt werden: grobkörniges gelbes Wolfram, ultrafeinkörniges gelbes Wolfram und mikrogelbes Wolfram. Diese Kategorien spiegeln Veränderungen von der Makro- bis zur Mikroskala wider, und jede Klasse weist erhebliche Unterschiede in den Zubereitungsprozessen und Verwendungen auf. Im Folgenden finden Sie eine detaillierte Erläuterung der einzelnen Feature-Typen.

3.4.1 Grobkörniges gelbes Wolfram

Grobkörniges gelbes Wolfram bezieht sich auf gelbes Wolframoxid mit einer großen Partikelgröße, normalerweise mit einem Durchmesser von mehr als 10 Mikrometern, das in traditionellen Industriebereichen weit verbreitet ist und aufgrund seiner einfachen Herstellung und geringen Kosten bevorzugt wird.

Eigenschaften von grobkörnigem gelbem Wolfram

Die Partikelgröße von grobkörnigen Chrysten liegt in der Regel zwischen 10 und 100 Mikrometern, und die Morphologie besteht meist aus unregelmäßigen Polyedern oder Schüttgut. Die Rasterelektronenmikroskopie zeigt, dass die Oberfläche rau ist und Mikrorisse oder Poren aufweisen kann. Seine Kristallstruktur wird von einer monoklinen Kristallform dominiert, und WO_6 -Oktaeder bildet ein regelmäßiges dreidimensionales Netzwerk. Aufgrund der größeren Größe der Partikel ist ihre spezifische Oberfläche gering, in der Regel zwischen 0,5 und 2 m^2/g .

Physikalisch-chemische Eigenschaften von grobkörnigem gelbem Wolfram

Das grobkörnige gelbe Wolfram ist hellgelb oder gelbgrün, mit einer Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV, einer Dichte von 7,16 g/cm^3 , einer ausgezeichneten thermischen Stabilität und einem Schmelzpunkt von 1473 °C. Es hat eine hohe chemische Stabilität und lässt sich nicht leicht an der Luft zersetzen, kann aber unter alkalischen Bedingungen zu Wolframat-Ionen (WO_4^{2-}) gelöst werden. Aufgrund der kleinen spezifischen Oberfläche ist seine Oberflächenaktivität gering und die Reaktionsgeschwindigkeit langsam.

Herstellungsverfahren für grobkörniges gelbes Wolfram

Der Herstellungsprozess von grobkörnigem gelbem Wolfram ist einfach, in der Regel durch:

- **Kalzinierungsmethode:** Ammoniumparawolframat wird an der Luft bei 500-700 °C kalziniert, um direkt grobe Partikel zu erzeugen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Festphasenreaktionsmethode:** Als Rohstoff wird Wolframsäure oder Wolframkonzentrat verwendet, das nach dem Hochtemperaturresten zu großen Partikeln abgekühlt wird. Diese Methoden erfordern keine Feinsteuerung des Partikelwachstums und eignen sich für die Großproduktion.

Anwendungsgebiete von grobkörnigem gelbem Wolfram

Grobkörniges gelbes Wolfram wird vor allem in der traditionellen Industrie eingesetzt:

- **Pulvermetallurgie:** wird als Rohstoff für die Herstellung von Wolframmetallpulver und Wolframkarbid verwendet, das bei der Herstellung von Hartmetallwerkzeugen und verschleißfesten Teilen verwendet wird.
- **Pigmente:** sorgen für eine stabile gelbe Farbe in Keramik und Farben, aufgrund der großen Partikel ist die Farbgleichmäßigkeit mäßig.
- **Katalysatorträger:** wird als Grundstoff in chemischen Reaktionen verwendet und trägt Wirkstoffe. Seine geringe spezifische Oberfläche schränkt seine Anwendung im Bereich der hohen Präzision ein.

Die Vorteile von grobkörnigem gelbem Wolfram sind niedrige Vorbereitungskosten und eine hohe Stabilität, wodurch es für den industriellen Einsatz in großen Mengen geeignet ist. Aufgrund seiner geringen Oberflächenaktivität und seiner großen Partikelgröße ist es jedoch schlecht in der Nanotechnologie oder in Szenarien mit hoher Aktivität.

3.4.2 Ultrafeinkörniges gelbes Wolfram

Ultrafeine Partikel Gelbwolfram bezieht sich auf gelbes Wolframoxid mit einer Partikelgröße zwischen 100 Nanometern und 1 Mikrometer, das sowohl die Eigenschaften der Mikrometer- als auch der Nanoskala aufweist und eine wichtige Rolle in Hochleistungsmaterialien spielt.

Eigenschaften von ultrafeinkörnigem gelbem Wolfram

Der Partikelgrößenbereich von ultrafeinem gelbem Wolfram beträgt 0,1 bis 1 Mikrometer (100 bis 1000 Nanometer), die Morphologie ist meist kugelförmig oder nahezu kugelförmig und die Partikelverteilung ist relativ gleichmäßig. REM und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigten, dass die Oberfläche glatt war und die Kristallstruktur von monoklinen Kristallformen dominiert wurde, von denen einige hexagonale Kristallformen haben könnten. Seine spezifische Oberfläche liegt zwischen 5 und 20 m²/g und damit deutlich über der von grobkörnigem gelbem Wolfram.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von ultrafeinen Partikeln Xantramit

Das ultrafeine gelbe Wolfram hat eine hellgelbe Farbe, mit einer Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV und einer Dichte von fast 7,16 g/cm³. Es hat eine gute thermische Stabilität, kann aber bei hohen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Temperaturen aufgrund von Oberflächeneffekten etwas Sauerstoff verlieren. Chemisch gesehen ist seine Oberflächenaktivität höher als die von grobkörnigem gelbem Wolfram, und es weist stärkere Fähigkeiten in der Photokatalyse oder Gasadsorption auf. Der Größeneffekt ultrafeiner Partikel führt zu Verbesserungen der elektrischen und optischen Eigenschaften, wie z. B. einer etwas höheren Leitfähigkeit und Lichtabsorptionseffizienz.

Herstellungsverfahren für ultrafeine Partikel gelbes Wolfram

Die Herstellung von ultrafeinen Partikeln Xanton muss das Wachstum von Partikeln kontrollieren, einschließlich:

- **Nasschemisches Verfahren:** Als Rohstoff wird Natriumwolframatlösung verwendet, die nach der Ansäuerung und Fällung bei 400-600 °C kalziniert wird, und Dispergiemittel (z. B. PVP) wird hinzugefügt, um die Partikelgröße zu kontrollieren.
- **Mechanisches Mahlverfahren:** Grobkörniges gelbes Wolfram wird mit einer Hochenergie-Kugelmühle auf ultrafeine Größe gemahlen.
- **Solvothermes Verfahren:** Wolframsäure wird als Vorläufer bei hoher Temperatur und hohem Druck verwendet, um die Reaktionszeit einzustellen und ultrafeine Partikel zu erzeugen. Bei diesen Methoden müssen die Partikelgröße und die Stabilität der Kristallform in Einklang gebracht werden.

Anwendungsgebiete von ultrafeinkörnigem gelbem Wolfram

Ultrafeinkörniges gelbes Wolfram wird häufig in den folgenden Bereichen verwendet:

- **Photokatalysator:** Eine höhere spezifische Oberfläche verbessert die photokatalytische Effizienz und wird für die Umweltbehandlung verwendet.
- **Energiespeichermaterialien:** Bieten eine höhere spezifische Kapazität und Zyklenfestigkeit in Lithium-Batterie-Anoden.
- **Pulvermetallurgie:** Aufbereitung von feinkörnigem Wolframpulver für hochpräzise Wolframprodukte.

Eigenschaften und Grenzen von ultrafeinkörnigem gelbem Wolfram

Ultrafeinkörniges gelbes Wolfram kombiniert hohe Aktivität und einfache Verarbeitung für mittlere bis hohe Anwendungen. Es ist jedoch teurer in der Zubereitung als grobe Partikel und kann die Leistung aufgrund der Agglomeration beeinträchtigen.

3.4.3 Mikron gelbes Wolfram

Mikron gelbes Wolfram bezieht sich auf gelbes Wolframoxid mit einer Partikelgröße zwischen 1 und 10 Mikrometern, das die gebräuchlichste Zwischenform in der Industrie ist und in einer Vielzahl von

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Szenarien weit verbreitet ist.

Eigenschaften von mikrongelbem Wolfram

Der Partikelgrößenbereich von mikrongelbem Wolfram beträgt 1-10 Mikrometer, und die Morphologie besteht hauptsächlich aus polyedrischen oder unregelmäßigen Partikeln, und die Partikelverteilung ist relativ gleichmäßig. REM-Beobachtungen zeigten, dass die Oberflächenrauheit moderat war, die Kristallstruktur von einer monoklinen Kristallform dominiert wurde und das WO_6 -Oktaeder eine stabile dreidimensionale Struktur bildete. Seine spezifische Oberfläche liegt zwischen 2-5 m^2/g , zwischen groben und ultrafeinen Partikeln.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Mikron-Gelbwolfram

Mikrongelbes Wolfram ist hellgelb, mit einer Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV, einer Dichte von 7,16 g/cm^3 und einer thermischen Stabilität, die mit der von grobkörnigem gelbem Wolfram vergleichbar ist. Es ist chemisch stabil und kann in einer reduzierenden Atmosphäre in einen sauerstoffarmen Zustand WO_3 überführt werden. Seine mikrometergroße Größe verleiht ihm eine moderate Oberflächenaktivität, und seine optischen und elektrischen Eigenschaften stimmen mit denen von herkömmlichem gelbem Wolfram überein, weisen jedoch in einigen Anwendungen eine bessere Dispergierbarkeit auf.

Zubereitungsmethode für mikrongelbes Wolfram

Zu den Zubereitungsmethoden von mikrongelbem Wolfram gehören:

- **Kalzinierungsmethode:** Wolframsäure oder Ammoniumparawolframat wird als Rohstoff verwendet und bei 500-700 °C kalziniert, um die Abkühlgeschwindigkeit zu steuern und Mikronpartikel zu erzeugen.
- **Sprühtrocknungsverfahren:** Die Wolframatlösung wird zerstäubt und anschließend wärmebehandelt, um gleichmäßige mikrometergroße Partikel zu bilden.

Anwendungsbereiche von Mikron gelbem Wolfram

Mikrongelbes Wolfram wird häufig in den folgenden Bereichen verwendet:

- **Pulvermetallurgie:** Herstellung von Wolframpulver mit mittlerer Partikelgröße, geeignet für Hartmetall und Wolframlegierungen.
- **Keramikpigmente:** sorgen für einen gleichmäßigen gelben Farbton für Keramikfliesen und Kunsthandwerk.
- **Katalysator:** als Träger oder Wirkstoff, der in chemischen Reaktionen verwendet wird.
- **Elektrochrome Materialien:** Mikronpartikel sorgen für stabile Eigenschaften in intelligentem Glas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.4.4 Submikron-Xantrea

Submikron Gelbwolfram bezieht sich auf gelbes Wolframoxid (WO_3) mit Partikelgrößen zwischen 100 Nanometern und 1 Mikrometer, wodurch es sowohl für nanoskalige als auch für mikrometrische Eigenschaften geeignet ist und wichtige Anwendungen im Bereich der Hochleistungsmaterialien hat.

Eigenschaften von gelbem Wolfram im Submikronbereich

Submikron-Gelbwolfram hat einen Partikelgrößenbereich von 0,1-1 Mikrometer (100-1000 Nanometer) und besteht meist aus kugelförmigen, polyedrischen oder leicht unregelmäßigen Partikeln. Betrachtet mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), ist die Partikelverteilung relativ gleichmäßig und die Oberfläche glatt oder leicht rau. Seine Kristallstruktur ist in der Regel monokline Kristallform, und das WO_6 -Oktaeder bildet ein regelmäßiges dreidimensionales Netzwerk. Die spezifische Oberfläche liegt in der Regel zwischen 5-20 m^2/g , zwischen Mikrowolfram und Nanowolfram.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von gelbem Wolfram im Submikronbereich

Submikron-gelbes Wolfram ist hellgelb mit einer Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV und einer Dichte von 7,16 g/cm^3 . Es hat eine gute thermische Stabilität, einen Schmelzpunkt von 1473 °C, ist an der Luft chemisch stabil und kann unter alkalischen Bedingungen zu Wolframat-Ionen (WO_4^{2-}) gelöst werden. Durch die Größe im Submikrometerbereich ist seine Oberflächenaktivität höher als die von Mikro-Xantrea, aber niedriger als die von Nano-Xa-Wolfram, mit verbesserten optischen und elektrischen Eigenschaften, wie z. B. einer leicht verbesserten Lichtabsorptionseffizienz und Elektronenmobilität.

Herstellungsmethode für gelbes Wolfram im Submikronbereich

Zu den Zubereitungsmethoden von submikron-gelbem Wolfram gehören:

- **Nasschemisches Verfahren:** Natriumwolframat wird als Rohstoff verwendet, der nach der Ansäuerung und Fällung bei 400-600 °C kalziniert wird, und Dispergiermittel (wie PVP) werden hinzugefügt, um das Wachstum der Partikel auf Submikrometerniveau zu kontrollieren.
- **Mechanisches Mahlverfahren:** Gelbwolfram im Mikrometerbereich wird mit einer Hochenergie-Kugelmühle auf Submikrometergröße gemahlen.
- **Solvothermes Verfahren:** Als Vorläufer wird Ammoniumparawolframat verwendet, und die Reaktionsbedingungen werden unter hoher Temperatur und hohem Druck angepasst, um Submikron-Partikel zu erzeugen. Diese Methoden erfordern eine präzise Kontrolle der Partikelgröße, um eine Überfeinung zu vermeiden.

Anwendungen von gelbem Wolfram im Submikronbereich

Submikron-Gelbwolfram hat ein breites Anwendungsspektrum in den folgenden Bereichen:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Photokatalysatoren: Aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche eignet es sich hervorragend für den photokatalytischen Abbau organischer Stoffe oder die Wasserstoffproduktion. Energiespeichermaterial: Als Anodenmaterial für Lithiumbatterien bietet es eine moderate spezifische Kapazität und Stabilität.

3.4.5 Nanogelbes Wolfram

Nano-Xantrean bezieht sich auf gelbes Wolframoxid mit einer Partikelgröße zwischen 1 und 100 Nanometern, das aufgrund seiner extrem kleinen Partikelgröße und hohen spezifischen Oberfläche erhebliche Vorteile im Bereich der Nanotechnologie und High-Tech hat.

Partikeleigenschaften von nanogelbem Wolfram

Der Partikelgrößenbereich von nanogelbem Wolfram beträgt 1-100 Nanometer, und die Morphologie ist meist kugelförmig oder nahezu kugelförmig, und die Partikelverteilung ist sehr gleichmäßig. TEM zeigt, dass die Oberfläche glatt ist und die Kristallstruktur von einer monoklinen Kristallform dominiert wird, und einige von ihnen können hexagonale Kristallform oder orthorhombische Kristallform haben. Es hat eine hohe spezifische Oberflächenpositivität, typischerweise zwischen 20-50 m²/g, und weist einen ausgeprägten Nanoeffekt auf.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von nanogelbem Wolfram

Das nanogelbe Wolfram ist hellgelb, mit einer Bandlücke von etwa 2,6-2,8 eV und einer Dichte von fast 7,16 g/cm³. Seine thermische Stabilität entspricht der von makroskopischem gelbem Wolfram, kann aber bei hohen Temperaturen aufgrund von Oberflächeneffekten leicht verloren gehen. Chemisch gesehen ist die Oberflächenaktivität von nanogelbem Wolfram extrem hoch und eignet sich gut für Photokatalyse, Adsorption und elektrochemische Reaktionen. Durch den Quantengrößeneffekt werden seine optischen und elektrischen Eigenschaften deutlich verbessert, wie z.B. kann die Bandlücke leicht blauverschoben sein, und die Leitfähigkeit wird verbessert.

Herstellungsverfahren für nanogelbes Wolfram

Zu den Herstellungsmethoden von nanogelbem Wolfram gehören:

- **Solvotherme Methode:** Als Rohstoff wird Natriumwolframat verwendet, und Tenside (wie CTAB) werden bei 180-220 °C zugesetzt, um die Partikelgröße zu kontrollieren.
- **Gasphasenabscheidung:** Nanopartikel entstehen durch Verdampfen von WO₃-Vorläufern in einer inerten Atmosphäre.
- **Mikroemulsionsverfahren:** Wolframsäure wird als Rohstoff in einem Öl-Wasser-Zweiphasensystem verwendet, um gleichmäßige Nanopartikel zu erzeugen. Diese Methoden erfordern streng kontrollierte Reaktionsbedingungen, um die Größe im Nanomaßstab zu gewährleisten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Anwendungsgebiete von nano-gelbem Wolfram

Nanogelbes Wolfram wird häufig in High-Tech-Bereichen eingesetzt:

- **Photokatalyse:** Die hohe spezifische Oberfläche und Aktivität machen sie äußerst effizient bei der Wasserspaltung und der Verschmutzungskontrolle.
- **Energiespeicherung:** Bietet eine theoretische spezifische Kapazität von bis zu 693 mAh/g in der Anode einer Lithiumbatterie.
- **Gassensor:** hochempfindlich gegenüber H_2 , CO und anderen Gasen, der zur Umweltüberwachung verwendet wird.
- **Elektrochrome:** Wird in intelligentem Glas verwendet, um eine schnelle Farbreaktion zu erzielen.

3.4.6 Sub-Nano-gelbes Wolfram

Sub-Nano Gelbwolfram bezieht sich auf gelbes Wolframoxid mit einer Teilchengröße von weniger als 1 Nanometer, meist in Form von Atomclustern oder Molekülclustern, und hat aufgrund seiner extrem geringen Größe einen einzigartigen Wert in der Grundlagenforschung und Spitzentechnologie.

Eigenschaften von sub-nanogelbem Wolfram

Gelbes Wolfram im Sub-Nanometerbereich hat eine Größe von 0,1 bis 1 Nanometern (1-10 Å) und liegt nahe der Molekül- oder Clusterskala, um eine vollständige Kristallstruktur zu bilden. Die Morphologie besteht aus amorphen Clustern oder ultrakleinen Partikeln, die durch hochauflösende TEM oder Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) charakterisiert werden müssen. Aufgrund seiner extrem geringen Größe kann seine spezifische Oberfläche mehr als $100 \text{ m}^2/\text{g}$ erreichen, und fast alle Atome sind der Oberfläche ausgesetzt.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von sub-nanogelbem Wolfram

Die Farbe von gelbem Wolfram im Sub-Nanometerbereich kann hellgelb oder keine offensichtliche Farbe sein, und die Bandlücke wird aufgrund des Quanteneinschlusseffekts (der 3,0 eV überschreiten kann) erheblich vergrößert. Seine Dichte ist schwer genau zu messen, da sich die Partikel nahe der molekularen Ebene befinden. Die thermische Stabilität ist schlecht und es ist leicht, sich zu größeren Partikeln zu aggregieren oder sich bei hohen Temperaturen zu zersetzen. Chemisch gesehen ist das Oberflächenatomverhältnis von Xantrean im Sub-Nanometerbereich extrem hoch, seine Aktivität übertrifft die anderer Formen bei weitem, und es weist bei katalytischen Reaktionen homogene katalytische Eigenschaften auf.

Herstellungsverfahren für subnanogelbes Wolfram

Die Herstellungsmethoden von sub-nanogelbem Wolfram sind komplexer, darunter:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Chemische Reduktionsmethode:** Unter Verwendung von Wolframat als Rohstoff werden Sub-Nano-Cluster unter Einwirkung starker Reduktionsmittel (wie NaBH_4) erzeugt.
- **Gasphasenverfahren:** Die Abscheidung von Sub-Nanopartikeln in einer Vakuumumgebung durch Laserverdampfung WO_3 .
- **Ligandenschutzmethode:** Umhüllen Sie WO_3 -Molekülcluster mit organischen Liganden (z. B. PVP), um zu verhindern, dass sie sich zu größeren Partikeln zusammenballen. Diese Methoden müssen in einer sauberen Umgebung betrieben werden, um eine Kontamination durch die Außenwelt zu vermeiden.

Anwendungsbereiche von sub-nanogelbem Wolfram

Sub-Nano-Wolfram wird vor allem in hochmodernen Bereichen eingesetzt:

- **Katalysatoren:** weisen eine hohe Aktivität in der Nähe der monoatomaren Katalyse bei der CO-Oxidation oder organischen Synthese auf.
- **Biomedizinisch:** als Wirkstoffträger oder bildgebendes Mittel aufgrund seiner ultrakleinen Größe, die es ihm ermöglicht, in das Innere von Zellen einzudringen.
- **Optoelektronische Bauelemente:** Bieten eine hervorragende optische Leistung in Quantenpunkt-Displays.
- **Grundlagenforschung:** zur Erforschung von Quanteneffekten und der Oberflächenchemie von WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 4 Kristallstruktur von gelbem Wolframoxid

Die Kristallstruktur von gelbem Wolframoxid, WO_3 , ist ein wichtiges Übergangsmetalloxid, und seine physikalischen und chemischen Eigenschaften sind grundlegend für das Verständnis. In diesem Kapitel werden die Kristallstruktureigenschaften von Wolfram unter vier Aspekten ausführlich erörtert: grundlegende Theorie, atomare Anordnung, kristallographische Grundlagen und Kristallstrukturtyp.

4.1 Grundlegende Theorie der Kristallstruktur von gelbem Wolfram

Die Kristallstruktur von gelbem Wolfram ist die zentrale Determinante seiner Eigenschaften, und seine grundlegende Theorie basiert auf der Kristallchemie und der Festkörperphysik, die die interatomare Koordination, Bindung und strukturelle Stabilität umfasst.

Die chemische Formel von gelbem Wolfram lautet WO_3 , was bedeutet, dass sich jedes Wolframatom mit drei Sauerstoffatomen verbindet, um eine stabile Kristallstruktur zu bilden. Seine Kristallstruktur besteht aus der räumlichen Anordnung von Wolfram- und Sauerstoffatomen, was sich direkt auf seine optischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften auswirkt. Zum Beispiel sind die Halbleitereigenschaften von gelbem Wolfram (z. B. Bandlücke 2,6-2,8 eV) auf die Bandenverteilung der Elektronen in seinem Kristallgitter zurückzuführen, und seine Stabilität hängt eng mit der Regelmäßigkeit der Kristallstruktur zusammen.

Die Grundeinheit der gelben Wolframkristallstruktur ist das WO_6 -Oktaeder, d.h. ein Wolframatom befindet sich im Zentrum, umgeben von sechs Sauerstoffatomen, und die Koordinationszahl beträgt 6. Diese Oktaeder sind durch Corner-Sharing, Edge-Sharing oder Face-Sharing verbunden, um ein

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

dreidimensionales Netzwerk zu bilden. Die Geometrie und Anordnung des WO_6 -Oktaeders bestimmen die Kristallform und die physikalischen Eigenschaften von Wolfram.

Die Kristallstruktur von Wolframgelb unterliegt einer Phasenänderung mit der Temperatur, was ein wichtiger Teil der grundlegenden Theorie ist. Bei Raumtemperatur liegt Wolfram hauptsächlich in monokliner Kristallform vor und kann mit zunehmender Temperatur sukzessive in orthorhombische Kristallform (über 330 °C), tetragonale Kristallform (über 740 °C) und sogar unter extremen Bedingungen (wie hohem Druck oder Dotierung) in kubische Kristallform umgewandelt werden. Diese Phasenübergänge verändern nicht seine chemische Zusammensetzung (WO_3), sondern passen den Neigungswinkel und den Verbindungswinkel des WO_6 -Oktaeders an, was zu einer Änderung der Gittersymmetrie führt.

Die Kristallstrukturtheorie des gelben Wolframs befasst sich auch mit der Stabilität des Sauerstoffgehalts. WO_3 ist sauerstoffgesättigt ohne anaerobe Lekanze. Wird der Sauerstoffgehalt in einer reduzierenden Atmosphäre reduziert (z. B. $W_{20}O_{58}$ oder $W_{18}O_{49}$), können Defekte in der Kristallstruktur auftreten, die zu oktaedrischen Verzerrungen oder Brüchen führen. Daher betont die Kristallstrukturtheorie des gelben Wolframs seine Regelmäßigkeit und Stabilität im Zustand der Sauerstoffsättigung.

Die Untersuchung der Kristallstruktur von Wolfram basiert auf Röntgenbeugung (XRD), Neutronenbeugung und Elektronenmikroskopie. Die XRD bestimmt Gitterparameter und räumliche Gruppen, die Neutronenbeugung zeigt die genaue Position von Sauerstoffatomen und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) liefert lokale, atomare Bilder. Zusammen bilden diese Methoden die Grundlage für die Theorie der Struktur von Wolframkristallen.

4.1.2 Atomare Anordnung von Wolfram

Die atomare Anordnung von Wolfram bezieht sich auf die räumliche Verteilung von Wolfram- und Sauerstoffatomen im Kristallgitter und deren Verbindungsmodus, was der Schlüssel zum Verständnis seiner Kristallstruktur ist.

In einem gelben Wolframkristall befindet sich das Wolframatom in der Mitte des WO_6 -Oktaeders, und jedes Wolframatom ist mit sechs Sauerstoffatomen koordiniert, und die W-O-Bindungslänge beträgt etwa 1,8-2,0 Å (aufgrund geringfügiger Unterschiede in der Kristallform). Diese Oktaeder sind durch Winkelverbindungen zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden, d.h. jedes Sauerstoffatom gehört gleichzeitig zu zwei WO_6 -Oktaedern. Diese koangulare Verbindungsmethode ermöglicht es dem Gitter, eine gewisse Offenheit zu haben, während die Stabilität der Struktur erhalten bleibt.

Am Beispiel der gebräuchlichsten monoklinen Kristallform weist ihre atomare Anordnung folgende Eigenschaften auf:

- Wolframatom: befinden sich an einer bestimmten Position im Kristallgitter (4e bei Wyckoff), um eine periodische Verteilung zu bilden.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Sauerstoffatome:** Es gibt zwei Arten, eine, die zwei Wolframatom verbindet (Brückensauerstoff) und die andere, die nur ein Wolframatom koordiniert (terminaler Sauerstoff). Die Verteilung der Sauerstoffatome ist leicht versetzt, wodurch sich das Oktaeder leicht verschiebt.
- **Gitterparameter:** $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$, $\beta=90,91^\circ$, Raumgruppe $P2_1/n$. Durch diese Anordnung ist die monokline Kristallform weniger symmetrisch, und es kommt zu einer gewissen Verzerrung im Kristallgitter.

Mit steigender Temperatur passt sich die Anordnung der Atome an. Zum Beispiel:

- **Orthorhombische Kristallform:** Das Oktaeder hat einen reduzierten Kippwinkel, die Verschiebung des Sauerstoffatoms wird reduziert und die Gittersymmetrie wird verbessert (Raumgruppe $Pnma$).
- **Tetragonale Kristallform:** Das Oktaeder ist weiter ausgerichtet und regelmäßiger entlang der c-Achse angeordnet (Raumgruppe $P4/nmm$). Diese Änderungen beinhalten keine Änderung der Spezies oder der Anzahl der Atome, nur die räumliche Position und der Bindungswinkel werden angepasst.

Die W-O-Bindung in Wolfram ist teilweise kovalent und ionisch. Die Oxidationsstufe +6 von Wolfram führt dazu, dass es starke chemische Bindungen mit Sauerstoffatomen eingeht, und die Bindungsenergie beträgt etwa 600-700 kJ/mol. Diese Bindungseigenschaft macht das Gitter stark und ermöglicht gleichzeitig ein gewisses Maß an Flexibilität, um den Phasenübergang aufzunehmen.

Bei hochauflösender TEM-Beobachtung zeigte die atomare Anordnung von Wolframgelb ein periodisches Gitter, das Wolframatom als schweres Element zeigte helle Flecken und das Sauerstoffatom war aufgrund der geringen Elektronenstreuungsfähigkeit dunkler. Diese Anordnung steht im Einklang mit theoretischen Berechnungen wie der Dichtefunktionaltheorie (DFT), die die Genauigkeit ihrer Struktur überprüft.

4.1.2 Grundkenntnisse der Wolframkristallographie (Kristallsystem, Gitter, etc.)

Die Kristallographie von gelbem Wolfram deckt sein Kristallsystem, seinen Gittertyp und die damit verbundenen Parameter ab und ist die theoretische Grundlage für das Verständnis seiner strukturellen Vielfalt.

Klassifizierung des Wolframkristallsystems

Die Kristallstruktur von Wolfram kann in die folgenden Kristallsysteme eingeteilt werden, die je nach Bedingungen variieren:

- **Monokline Kristallanlage:** die Hauptform bei Raumtemperatur, Gitterparameter $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Orthogonales Kristallsystem: Intervall 330-740° C, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Tetragonales Kristallsystem: über 740° C, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Hexagonales Kristallsystem: unter bestimmten Bedingungen (z.B. hydrothermale Synthese) $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.
- Kubisches Kristallsystem: Hochdruck- oder Dotierungsinduktion, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Trisloping-Kristallsystem: bei niedrigen Temperaturen (unter -10° C), $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Arten von Wolframgittern

Der Gittertyp von Wolfram ist meist primitiv (P-Typ), hängt aber vom Kristallsystem ab. Zum Beispiel:

- Das Gitter der monoklinen Kristallform ist vom P-Typ und die Raumgruppe $P2_1/n$.
- Die orthorhombische Kristallform ist der P-Typ und die Raumgruppe $Pnma$.
- Die tetragonale Kristallform ist P-Typ und die Raumgruppe ist $P4/nmm$. Es gibt keine zusätzlichen zentralen Symmetriepunkte (z. B. Körpermitte oder Gesichtsmitte) im Gitter, was die einfache Periodizität der WO_6 -Oktaederverbindung widerspiegelt.

Parameter des Wolframkristallgitters

Die Gitterparameter verschiedener Kristallformen sind signifikant unterschiedlich, am Beispiel monokliner Kristallformen: $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$, $\beta=90,91^\circ$. Diese Parameter werden durch die XRD bestimmt und dehnen sich mit zunehmender Temperatur leicht aus. Zum Beispiel sind A und B der tetragonalen Form tendenziell gleich, und die C-Achse ist verkürzt.

Das Bravi-Gitter aus gelbem Wolfram wird vom ursprünglichen Gitter dominiert, und die Anordnung des WO_6 -Oktaeders bestimmt die Periodizität des Gitters. Das Gitter der monoklinen Kristallform weist die geringste Symmetrie auf, während die kubische Kristallform die höchste Symmetrie erreicht.

4.1.3 Die Art der Kristallstruktur, zu der Wolfram gehört

Der Kristallstrukturtyp des Wolframromas kann als Perowskit-verwandte Struktur klassifiziert werden, die sich als verzerrte ReO_3 -Typ-Struktur manifestiert.

Die ideale Struktur von gelbem Wolfram ähnelt ReO_3 (Rheniumtrioxid) und besteht aus MO_6 -Oktaeder (M ist Metall), die in einem gemeinsamen Winkel zu einem kubischen Rahmen verbunden sind. Die Eigenschaften des ReO_3 -Typs sind:

- Jedes Metallatom koordiniert 6 Sauerstoffatome.
- Das Sauerstoffatom verbindet zwei Metallatome zu einem dreidimensionalen Netzwerk.
- Im Idealfall handelt es sich um ein kubisches Kristallsystem mit einer Raumgruppe von $Pm3m$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die tatsächliche Struktur von gelbem Wolfram ist eine Aberration des ReO_3 -Typs, die sich hauptsächlich widerspiegelt in:

- **Oktaedrische Neigung:** Das WO_6 -Oktaeder ist nicht perfekt ausgerichtet, sondern eher gekippt, was zu einer Abnahme der Symmetrie führt (z. B. monokline Kristallform).
- **Änderungen der Gitterparameter:** $A=B=C$ der idealen kubischen Struktur wird zu $A \neq B \neq C$ (monokline Kristallform) oder $A=B \neq C$ (tetragonale Kristallform) in gelbem Wolfram.
- **Verschiebung des Sauerstoffatoms:** Die Position des Sauerstoffatoms weicht vom idealen Punkt ab, was zu einer Gitterverzerrung führt.

Die ReO_3 -Typ-Struktur ist eine vereinfachte Form von Perowskit (ABO_3) mit der Entfernung von A-Positionen-Kationen. Der WO_3 von gelbem Wolfram kann als die B-Position (Wolfram) und Sauerstoffatomeinheit der Perowskitstruktur angesehen werden, und seine Fehlstelleneigenschaften unterscheiden ihn von intakten Perowskiten.

Die spezifische Kristallform von Wolfram wird

- **Monokline Kristallform:** der am stärksten verzerrte ReO_3 -Typ mit der geringsten Symmetrie.
- **Orthorhombische und tetragonale Kristallformen:** Der Grad der Verzerrung wird reduziert, nahe am idealen ReO_3 -Typ.
- **Kubische Kristallform:** kommt dem ReO_3 -Typ am nächsten, ist aber unter natürlichen Bedingungen selten zu sehen.

4.2 Faktoren, die die Kristallstruktur von Wolfram beeinflussen

Die Kristallstruktur von gelbem Wolfram (gelbes Wolframoxid, WO_3) wird von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst, darunter die Vorbereitungsbedingungen, Umweltparameter und die Eigenschaften des Materials selbst. Diese Faktoren bestimmen die spezifische Kristallform und die Eigenschaften von Wolfram, indem sie die Anordnung, die Gitterparameter und die Symmetrie des WO_6 -Oktaeders verändern. Im Folgenden wird sein Einfluss auf die Kristallstruktur von Wolfram aus der Perspektive der Präparationsbedingungen ausführlich erörtert.

4.2.1 Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Kristallstruktur von Wolfram

Die Vorbereitungsbedingungen sind die wichtigsten externen Faktoren, die die Struktur von Wolframkristallen beeinflussen, einschließlich Reaktionstemperatur, Druck, Atmosphäre, Rohstoffauswahl und Reaktionszeit. Diese Bedingungen bestimmen direkt das Kristallsystem (z. B. monokline, orthogonale, tetragonale usw.) und die strukturelle Stabilität von Wolfram, indem sie den Prozess der Kristallkeimbildung, des Kornwachstums und der Phasenumwandlung regulieren.

Die Reaktionstemperatur ist der Hauptfaktor, der die Form des gelben Wolframkristalls bestimmt. Eine

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Temperaturänderung löst WO_6 aus: Das Oktaeder wird gekippt und die Gittersymmetrie ändert sich, wodurch es zu Phasenübergängen kommt. Bei industriellen Präparaten, der Kalzinierung von Ammoniumparawolframat, wirkt sich die Temperaturregelung direkt auf die Kristallstruktur des Produkts aus.

Der Reaktionsdruck beeinflusst die Kristallstruktur des gelben Wolframs, indem er das Volumen des Kristallgitters und den Abstand zwischen den Atomen verändert. Insbesondere unter Hochdruckbedingungen kann Wolfram Kristallformen mit hoher Symmetrie bilden, wie z. B. kubische Kristallformen, die unter Normaldruck nur schwer zu erreichen sind.

Die Atmosphäre während der Zubereitung (z. B. oxidierend oder reduzierend) bestimmt, ob der Sauerstoffgehalt gesättigt ist oder nicht. Wenn der Partialdruck von Sauerstoff in der Atmosphäre nicht ausreicht, kann Wolfram in eine Sauerstoff-Fehlstellenstruktur (z. B. $W_{20}O_{58}$) umgewandelt werden, die die Kristallstruktur verändert.

Auch die Reinheit des Rohmaterials, die Art des Lösungsmittels und die Reaktionszeit beeinflussen indirekt die Kristallstruktur. So reduzieren beispielsweise hochreine Rohstoffe verunreinigungsinduzierte Gitterdefekte, während Lösungsmittel in solvothermischen Verfahren die Richtung des Kernwachstums regulieren.

4.2.1.1 Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Struktur des Wolframkristalls

Die Reaktionstemperatur ist einer der wichtigsten Parameter bei der Herstellung von gelbem Wolfram, der sich direkt auf den Phasenzustand, die Gitterparameter und die WO_6 -Oktaederanordnung auswirkt. Die Temperatur reguliert die Kristallstruktur durch thermodynamische und kinetische Mechanismen.

Wolframkristallstruktur bei niedrigen Temperaturen (unter 330 °C)

Bei niedrigeren Temperaturen (z. B. -50 °C bis 17 °C) kann Wolfram triklin mit einer Raumgruppe von $P1$ bilden. Zu diesem Zeitpunkt ist das WO_6 -Oktaeder stark verzerrt, und die Gittersymmetrie ist am geringsten, und die Gitterparameter sind $a \neq b \neq c$ und der $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ beträgt 90° . Wenn die Temperatur über 17 °C steigt, ändert sich die triklone Kristallform in die monokline Kristallform, was darauf hindeutet, dass die niedrige Temperatur die Fähigkeit der Atome einschränkt, die Atome neu anzuordnen.

- **Präparationsbeispiel:** Im Labor kann die triklone Kristallformbildung durch Abkühlen von monoklinärem gelbem Wolfram auf unter -10 °C induziert werden.
- **Eigenschaften:** Die triklone Kristallform ist instabil und nur in Tieftemperaturstudien aussagekräftig.

Wolframkristallstruktur bei Raum- bis mittlerer Temperatur (17 °C-330 °C).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Unter normalen Temperaturbedingungen (ca. 20-25 °C) bis 330 °C wird das gelbe Wolfram von der monoklinen Kristallform dominiert, die Raumgruppe ist $P2_1/n$, und die Gitterparameter betragen etwa $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$ und $\beta=90,91^\circ$. Dies ist die stabilste Kristallform von gelbem Wolfram, und das WO_6 -Oktaeder ist durch einen Winkelwinkel verbunden und leicht geneigt.

- **Zubereitungsbeispiel:** Kalzinierte Wolframsäure bei 400-600 °C, auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine monokline Kristallform zu bilden.
- **Eigenschaften:** Die Stabilität der monoklinen Kristallform macht sie zur Hauptform in der Industrie und wissenschaftlichen Forschung.

Wolframkristallstruktur bei mittleren und hohen Temperaturen (330 °C-740 °C).

Wenn die Temperatur über 330 °C auf unter 740 °C steigt, wird das Wolfram in ein Orthorhombisch umgewandelt, die Raumgruppe ist $Pnma$, und die Gitterparameter betragen etwa $a=7,341 \text{ \AA}$, $b=7,570 \text{ \AA}$ und $c=7,754 \text{ \AA}$. Der Neigungswinkel des WO_6 -Oktaeders nimmt ab und die Gittersymmetrie nimmt zu.

- **Präparationsbeispiel:** Monoklines Wolfram wird auf 500°C erhitzt und isoliert, wodurch die orthorhombische Kristallform stabilisiert werden kann.
- **Eigenschaften:** Die orthorhombische Kristallform hat eine gute Leitfähigkeit und katalytische Aktivität bei hohen Temperaturen, kann aber nach dem Abkühlen leicht wieder in die monokline Kristallform umgewandelt werden.

Wolframkristallstruktur bei hohen Temperaturen (über 740 °C).

Oberhalb von 740°C tritt das Wolfram in die tetragonale Kristallform ein, die Raumgruppe ist $P4/nmm$, und die Gitterparameter liegen bei etwa $a=b=5,272 \text{ \AA}$ und $c=7,832 \text{ \AA}$. Das WO_6 -Oktaeder wird weiter ausgerichtet, die Anordnung entlang der c-Achse ist regelmäßiger und die Symmetrie wird weiter verbessert.

- **Zubereitungsbeispiel:** Durch das Kalzinieren von WO_3 in einer oxidierenden Atmosphäre bei 800-900 °C kann eine tetragonale Kristallform erhalten werden.
- **Eigenschaften:** Die tetragonale Kristallform ist für Hochtemperaturanwendungen geeignet, aber bei Raumtemperatur instabil.

Wenn die Temperatur 1473 °C (Schmelzpunkt) überschreitet, beginnt das Wolfram zu schmelzen und die Kristallstruktur geht verloren. Wenn es von einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck bei ultrahohen Temperaturen begleitet wird, kann es sich in sauerstoffarmes Wolframoxid oder Wolframmetall zersetzen.

Strukturmechanismus des Wolframkristalls aufgrund des Temperatureffekts

- **Thermodynamik:** Der Temperaturanstieg liefert Energie, die es dem Oktaeder ermöglicht, die Barriere zu überwinden und die Anordnung anzupassen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Kinetik:** Hohe Temperaturen beschleunigen die atomare Diffusion und fördern die Gitterrekonstruktion.
- **Phasenwechselfad:** triklinisch → monokline → orthogonal → vierteilig, um die Symmetrie zu verbessern.

Die temperaturbestimmte Kristallform wirkt sich direkt auf die Eigenschaften von Wolfram aus. Zum Beispiel eignen sich monokline Formen für die Photokatalyse, orthorhombische Formen eignen sich besser für die Hochtemperaturkatalyse und tetragonale Formen verbessern die Leitfähigkeit.

4.2.1.2 Einfluss des Reaktionsdrucks auf die Kristallstruktur von Wolfram

Der Reaktionsdruck beeinflusst die Kristallstruktur des gelben Wolframs, indem er das Gittervolumen und den Atomabstand verändert. Besonders ausgeprägt ist die Druckwirkung bei der Hochdrucksynthese oder unter besonderen Bedingungen.

Wolframkristallstruktur bei Atmosphärendruck

Bei normalem Atmosphärendruck (etwa 0,1 MPa) wird die Kristallform von Wolfram hauptsächlich durch die Temperatur bestimmt, die monokline Kristallform liegt bei Raumtemperatur vor, und die Kristallform kann bei hoher Temperatur orthogonal oder tetragonal sein. Die Anordnung des WO_6 -Oktaeders wird durch die Wärmeausdehnung beeinflusst, und die direkte Wirkung des Drucks auf das Kristallgitter ist nicht offensichtlich.

- **Beispiel für die Vorbereitung:** Die konventionelle Kalzinierung oder das hydrothermale Verfahren wird unter Atmosphärendruck durchgeführt, um eine monokline Kristallform zu erzeugen.
- **Eigenschaften:** Die Kristallstruktur ist unter Atmosphärendruck stabil und eignet sich für die Großserienproduktion.

Mitteldruck (1-100 MPa) Wolframkristallstruktur

Im mittleren Druckbereich (z.B. 1-10 MPa bei hydrothermalen Reaktionen) wird Wolfram noch von monoklinen Kristallen dominiert, aber die Gitterparameter können leicht gestaucht sein. Zum Beispiel kann die Länge der a-, b- und c-Achse um 0,1 % bis 0,5 % reduziert werden, und der Grad der oktaedrischen Verzerrung kann leicht variieren.

- **Präparationsbeispiel:** Gelbwolfram wurde unter hydrothermalen Bedingungen von 5 MPa und 200°C synthetisiert, und das Kristallgitter war leicht dicht.
- **Eigenschaften:** Mittlerer Druck hat einen begrenzten Einfluss auf die Kristallform, kann aber die Gleichmäßigkeit des Kornes verbessern.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Hochdruck-Kristallstruktur (100 MPa-10 GPa) aus gelbem Wolfram

Unter hohen Druckbedingungen (z. B. 100 MPa bis 10 GPa) kann Wolfram hochsymmetrische Kristallformen bilden, z. B. kubisch (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$). Zu diesem Zeitpunkt ist das WO_6 -Oktaeder gezwungen, eng ausgerichtet zu sein, die Gitterparameter neigen dazu, $a=b=c$ zu sein, und die Verzerrung verschwindet.

- **Präparationsbeispiel:** Die kubische Kristallform wird bei 5 GPa, 1000°C mit einem Hochdruckgerät (z.B. Diamantamboss) kombiniert.
- **Merkmale:** Die kubische Kristallform hat die höchste Symmetrie, ist aber unter Normaldruck instabil und kann nach Druckentlastung wieder in die monokline Kristallform übergehen.
- **Übergangsform:** Im Bereich von 1-5 GPa kann ein Übergangszustand tetragonalen Form auftreten.

Wolframkristallstruktur bei ultrahohem Druck (über 10 GPa).

Bei ultrahohen Drücken (z. B. 20 GPa) kann Wolfram einen strukturellen Kollaps durchlaufen oder neue Hochdruckphasen bilden, wie z. B. amorphe oder unbekannte Kristallformen. An dieser Stelle verkürzt sich die W-O-Bindungslänge deutlich und das Gittervolumen wird um mehr als 10 % komprimiert.

- **Präparationsbeispiel:** Die Strukturumwandlung wurde im Labor durch Ultrahochdruckexperimente beobachtet.
- **Merkmale:** Der Forschungswert der Ultrahochdruckphase ist größer als die Praktikabilität.

Strukturmechanismus des Wolframkristalls unter Druck

- **Volumetrische Kompression:** Der Druck verringert den Gitterabstand und erzwingt die oktaedrische Ausrichtung.
- **Verbesserung der Symmetrie:** Der hohe Druck überwindet die Energiebarriere der Oktaederneigung und verbessert die Gittersymmetrie.
- **Phasenwechselantrieb:** Druck und Temperatur wirken zusammen, um Kristallformen mit hoher Dichte zu induzieren.

4.2.1.3 Einfluss der Reaktionszeit auf die Struktur des Wolframkristalls

Die Reaktionszeit ist ein Schlüsselparameter bei der Herstellung von gelbem Wolframoxid (WO_3), das einen signifikanten Einfluss auf seine Kristallstruktur hat, indem es die Bildung der Kristallkeimbildung, das Kornwachstum und den Phasenübergang beeinflusst. Die Länge der Reaktionszeit steht in direktem Zusammenhang mit der Reife und strukturellen Stabilität des Kristalls.

Einfluss kurzer Reaktionszeiten (Sekunden bis Minuten) auf die Struktur von Wolframkristallen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

In sehr kurzen Reaktionszeiten (z. B. einige Sekunden bis einige Minuten) befindet sich die Kristallstruktur von Wolfram oft in einem unvollständigen Entwicklungszustand und kann einen amorphen oder Übergangszustand bilden. So beginnen sich WO_3 -Kristallkerne beispielsweise bei der schnellen Fällung oder der mikrowellengestützten Synthese gerade erst zu bilden und es fehlt genügend Zeit für eine geordnete Anordnung.

- **Strukturelle Eigenschaften:** amorph oder nanokristallin, unklare Gitterparameter, WO_6 oktaedrische Anordnung ist chaotisch.
- **Zubereitungsbeispiel:** Amorphes WO_3 wird durch schnell ansäuernde Natriumwolframatlösung erzeugt (Reaktionszeit < 1 min).
- **Auswirkungen:** Kurzzeitige Einschränkung der atomaren Diffusion und Gitterrekonstruktion, dadurch viele strukturelle Defekte, hohe spezifische Oberfläche, aber schlechte Stabilität.

Einfluss einer moderaten Reaktionszeit (Minuten bis Stunden) auf die Struktur von Wolframkristallen

Wenn die Reaktionszeit auf einige Minuten bis zu mehreren Stunden verlängert wird (z. B. 1-6 Stunden bei hydrothermalen Methoden), hat der Scheelitkristall genügend Zeit, eine stabile Kristallform zu bilden, in der Regel eine monokline (Raumgruppe $P2_1/n$). Zu diesem Zeitpunkt ist das Kernwachstum abgeschlossen, und das WO_6 -Oktaeder wird im gleichen Winkel verbunden, um ein regelmäßiges dreidimensionales Netzwerk zu bilden.

- **Strukturelle Eigenschaften:** monokliner Kristallform, Gitterparameter $a=7.306 \text{ \AA}$ 、 $b=7.540 \text{ \AA}$ 、 $c=7.692 \text{ \AA}$ 、 $\beta=90.91^\circ$.
- **Präparationsbeispiel:** Wolframsäure wurde mit hydrothermalen Reaktion bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ für 4 Stunden zu monoklinärem gelbem Wolfram umgesetzt.
- **Wirkung:** Eine moderate Zeit ermöglicht ein geordnetes Kornwachstum, eine Stabilisierung der Kristallstruktur und die Reduzierung von Defekten.

Einfluss langer Reaktionszeiten (Stunden bis Tage) auf die Struktur von Wolframkristallen

Während einer längeren Reaktionszeit (z. B. 6 Stunden bis mehrere Tage) reift der Wolframkristall weiter, die Korngröße nimmt zu und die Kristallformumwandlung oder Morphologieänderung kann auftreten. Zum Beispiel kann die monokline Form bei hohen Temperaturen (z. B. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 Stunden) stabil bleiben, aber bei höheren Temperaturen ($>740 \text{ }^\circ\text{C}$) kann sie in eine orthorhombische oder tetragonale Form übergehen.

- **Strukturelle Eigenschaften:** Die monokline Kristallform ist dominant und die Korngröße kann den Mikrometerbereich erreichen; Es kann bei hohen Temperaturen orthogonal ($Pnma$) oder tetragonal ($P4/nmm$) sein.
- **Präparationsbeispiel:** Kalziniertes Ammoniumparawolframat wurde 24 Stunden lang bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, um eine großteilige monokline Kristallform zu erzeugen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Wirkung:** Fördert das Kornwachstum und die Strukturoptimierung über einen langen Zeitraum, aber eine zu lange Zeit kann zu einer Verschmelzung der Korngrenzen oder Sauerstoffverlust führen.

Wolframkristall-Mechanismus der Reaktionszeit

- **Bildung von Kristallkernen:** In kurzer Zeit bilden sich nur Kristallkerne, die ungeordnet angeordnet sind.
- **Kornwachstum:** Eine moderate Zeit unterstützt die geordnete Expansion des Zellkerns zur Bildung einer stabilen Kristallform.
- **Phasenumwandlung und Umgestaltung:** Wenn eine atomare Umlagerung über einen längeren Zeitraum zugelassen wird, kann es zu einem kristallinen Übergang kommen. Die Reaktionszeit und die Temperatur wirken synergistisch, wodurch es sich für die schnelle Synthese von Nanostrukturen in kurzer Zeit und die Erzeugung großer Partikel oder hochsymmetrischer Kristallformen in langer Zeit eignet.

Einfluss der Reaktionszeit auf die Anwendung von gelbem Wolfram

- Kurzlebige Produkte (z. B. amorph) eignen sich für hochaktive Katalysatoren.
- Mittelwertige Produkte, wie z. B. monokline Kristallform, werden in der Pulvermetallurgie und Photokatalyse eingesetzt.

4.2.1.4 Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf die Kristallstruktur von Wolfram

Die Reaktionsatmosphäre beeinflusst direkt die Kristallstruktur des gelben Wolframs, indem sie den Sauerstoffgehalt und das Redoxmilieu reguliert. Eine Änderung der Atmosphäre kann dazu führen, dass WO_3 von einem sauerstoffgesättigten Zustand in eine Sauerstoff-Fehlstellenstruktur übergeht, was wiederum die Kristallform verändern kann.

Einfluss der oxidierenden Atmosphäre (hoher Sauerstoffpartialdruck) auf die Struktur von Wolframkristallen

In oxidierenden Atmosphären wie Sauerstoff oder Luft (z. B. O_2 -Partialdruck $>0,2$ atm) bleibt Wolfram WO_3 -gesättigt mit Sauerstoff und hat eine stabile Kristallstruktur, in der Regel monokline, orthorhombische oder tetragonale, abhängig von der Temperatur.

- **Strukturelle Merkmale:** monokline Kristallform ($P2_1/n$), anaerobe Leerstellen, WO_6 oktaedrische regelmäßige Anordnung.
- **Präparationsbeispiel:** Ammoniummetawolframat an der Luft bei 500 °C kalzinieren, um monoklines gelbes Wolfram zu erzeugen.
- **Wirkungen:** Ein hoher Sauerstoffpartialdruck sorgt für die Sättigung der Sauerstoffatome, verhindert Gitterdefekte und erhält eine hohe Symmetrie und Stabilität.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Einfluss der neutralen Atmosphäre (Inertgas) auf die Struktur von Wolframkristallen

In neutralen Atmosphären (z.B. Stickstoff oder Argon, O₂-Partialdruck nahe 0) bleibt die Kristallstruktur von gelbem Wolfram weitgehend WO₃-morphologisch, aber lokale Defekte können aufgrund von Sauerstoffspuren auftreten. Es ist in der Regel noch monokline, aber die Gitterparameter können leicht variieren.

- **Strukturelle Merkmale:** monokline Kristallform, geringe Sauerstofflücke, leicht verzerrtes Gitter.
- **Wirkungen:** Neutrale Atmosphäre reduziert die Sauerstoffversorgung und die Stabilität der Kristallstruktur nimmt leicht ab.

Einfluss der reduzierenden Atmosphäre (niedriger Sauerstoffpartialdruck) auf die Struktur von Wolframkristallen

In einer reduzierenden Atmosphäre (z.B. H₂ oder CO, O₂-Partialdruck ist sehr gering) verliert gelbes Wolfram einen Teil seiner Sauerstoffatome und bildet Sauerstoffleerstellen wie blaues Wolframoxid (W₂₀O₅₈) oder violetteres Wolframoxid (W₁₈O₄₉), wodurch sich die Kristallstruktur deutlich verändert.

- **Strukturelle Merkmale:** blaues Wolframoxid: Sauerstoff-Index 2,9, gleichmäßige Verteilung der Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter. Purpurrotes Wolframoxid: Sauerstoffindex 2,72, nadelartige Struktur, reichlich Risse.
- **Wirkungen:** Die reduzierende Atmosphäre stört die Integrität des WO₆-Oktaeders, was zu einer Gitterverzerrung oder -rekonstruktion führt.

Strukturmechanismus des Wolframkristalls in der Atmosphäre

- **Sauerstoffsättigung:** Die oxidierende Atmosphäre erhält die WO₃-Struktur.
- **Sauerstoffverlust:** Die reduzierende Atmosphäre induziert Sauerstoffleerstellen, die einen defekten Zustand bilden.

Einfluss der Atmosphäre auf die Anwendung von gelbem Wolfram

- Produkte mit oxidierender Atmosphäre eignen sich für die Photokatalyse oder Pigmente. Produkte mit reduzierender Atmosphäre (z. B. violetteres Wolfram) werden zur Herstellung von feinkörnigem Wolframpulver verwendet.

4.2.1.5 Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Struktur des Wolframkristalls

Die Reaktionsgeschwindigkeit bezieht sich auf die Geschwindigkeit der Kristallbildung im Vorbereitungsprozess, die durch Faktoren wie Temperatur, Konzentration, Rührgeschwindigkeit usw.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gesteuert wird, was sich direkt auf die Kristallstruktur und Morphologie von gelbem Wolfram auswirkt.

Einfluss der schnellen Reaktion (hohe Reaktionsgeschwindigkeit) auf die Struktur von Wolframkristallen

Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten (z. B. Sekunden bis Minuten) treten in der Regel bei hohen Konzentrationen, hohen Temperaturen oder unter starken Rührbedingungen auf, bei denen die Wolframkristalle keine Zeit haben, in geordneter Weise angeordnet zu werden, um einen amorphen oder nanokristallinen Zustand zu bilden.

- **Strukturelle Eigenschaften:** amorphe oder nanoskalige monokline Kristallform, WO_6 oktaedrische Anordnung ist chaotisch.
- **Wirkungen:** Die schnelle Reaktion begrenzt die Wachstumszeit von Kristallkernen, was zu vielen Defekten und unreifen Kristallformen führt.

Einfluss einer moderaten Reaktionsgeschwindigkeit auf die Kristallstruktur von gelbem Wolfram

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht es dem Kern, geordnet zu wachsen, und das Wolfram bildet eine stabile monokline Kristallform mit moderater Korngröße.

- **Strukturelle Eigenschaften:** monokline Kristallform ($P2_1/n$), regelmäßiges Gitter, Partikelgröße 0,1-1 Mikrometer.
- **Wirkungen:** Ausgewogene Kristallkernbildung und -wachstum bei moderater Geschwindigkeit, stabile Kristallstruktur.

Einfluss der langsamen Reaktion (niedrige Reaktionsgeschwindigkeit) auf die Kristallstruktur von Wolfram

Langsame Reaktionen (z. B. Stunden bis Tage) werden bei niedrigen Temperaturen, niedrigen Konzentrationen oder in Ruhe durchgeführt, und die Schetamithörner werden ausreichend gezüchtet, um große Partikel oder spezielle Kristallformen (z. B. hexagonale Kristallformen) zu bilden.

- **Strukturelle Eigenschaften:** monokline oder hexagonale Kristallform, Korngröße bis in den Mikrometerbereich.
- **Wirkung:** Die langsame Reaktion fördert die geordnete Anordnung der Körner, was zu einer hochsymmetrischen Kristallform führen kann.

Strukturmechanismus des Wolframkristalls bei Reaktionsgeschwindigkeit

- **Kernbildungsrate:** Eine große Anzahl kleiner Kristallkerne wird mit einer hohen Geschwindigkeit gebildet, und eine kleine Anzahl großer Kristallkerne wird mit einer niedrigen Geschwindigkeit gebildet.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Wachstumskinetik:** Die schnelle Reaktion schränkt das Wachstum ein, und die langsame Reaktion fördert die Vermehrung des Getreides.
- **Morphologischer Einfluss:** Die Geschwindigkeit ist schnell und einfach, amorph zu bilden, und es ist einfach, komplexe Strukturen (wie Nanoblumen) langsam zu bilden.

Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Anwendung von gelbem Wolfram

- Schnell reagierende Produkte eignen sich für hochaktive Katalysatoren.
- Mittelschnelllaufende Produkte werden für die Photokatalyse oder Energiespeicherung eingesetzt.
- Langsame Produkte eignen sich für große Pigmente oder Hochtemperaturmaterialien.

4.2.1.6 Einfluss von Vorläuferstoffen auf die Kristallstruktur von Wolfram

Der Vorläufer ist die Ausgangssubstanz für die Herstellung von gelbem Wolfram (gelbes Wolframoxid, WO_3) und wirkt sich aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung, Struktur und Zersetzungseigenschaften direkt auf die Kristallstruktur von gelbem Wolfram aus. Verschiedene Vorläufer bestimmen die endgültige Kristallform und -morphologie, indem sie Ionen freisetzen, die Kristallkernbildung steuern und die Wachstumsrichtung während der Reaktion beeinflussen.

Wirkung von Wolframsäure (H_2WO_4) auf die Kristallstruktur von Wolfram

Wolframsäure ist ein häufiger Vorläufer, der normalerweise durch Ausfällung von angesäuerter Wolframatlösung hergestellt wird, die sich zu gelbem Wolfram zersetzt.

- **Strukturelle Wirkungen:** Wolframsäure selbst ist ein Hydrat ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), das eine Schichtstruktur enthält, wird bei der Kalzinierung zu einem monoklinen gelben Wolfram dehydriert (Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$). Das WO_6 -Oktaeder wandelte sich von einer geschichteten Anordnung zu einem dreidimensionalen Netzwerk.
- **Zubereitungsbeispiel:** Kalzinieren Sie H_2WO_4 an der Luft bei 500-600 °C zur Erzeugung von monoklinärem WO_3 .
- **Eigenschaften:** Der Zersetzungsprozess ist einfach, der Sauerstoffgehalt ist gesättigt und es ist leicht, eine stabile monokline Kristallform zu bilden, aber das Korn ist groß.
- **Mechanismus:** Das Oktaeder wird nach der Dehydrierung direkt verbunden und die Kristallform wird temperaturgesteuert.

Ammoniumparawolframat ($(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) auf der Kristallstruktur von Wolfram

Ammoniumparawolframat (APT) ist das Hauptvorprodukt für die industrielle Herstellung von gelbem Wolfram, und seine Polywolframatstruktur beeinflusst die Kristallbildung.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Strukturelle Effekte:** APT enthält komplexe $[W_{12}O_{42}]^{10-}$ Cluster, die bei der Zersetzung NH_3 und H_2O freisetzen und monoklines Wolfram bilden. Steigt die Kalzinierungstemperatur ($>740^\circ C$), können orthogonale oder tetragonale kristalline Formen gebildet werden.
- **Zubereitungsbeispiel:** Bei der Herstellung von Wolframtrioxid wird APT bei $500^\circ C$ zu monokline Kristallform kalziniert.
- **Eigenschaften:** langsamer Zersetzungsprozess, kontrollierbare Korngröße (0,1-10 Mikrometer), stabile Kristallform.
- **MECHANISMUS:** NACH DER ZERSETZUNG DER CLUSTERSTRUKTUR WIRD DAS WO_6 -OKTAEDER ALLMÄHLICH NEU ANGEORDNET UND DIE KRISTALLFORM WIRD DURCH DIE SYNERGIE VON ATMOSPHERE UND TEMPERATUR BEEINFLUSST.

Ammoniummetawolframat ($(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$) auf der Kristallstruktur von gelbem Wolfram

Ammoniummetawolframat (AMT) hat eine hohe Wasserlöslichkeit und eignet sich für die Herstellung von gelbem Wolfram durch ein nasschemisches Verfahren.

- **Strukturelle Effekte:** AMT zerfällt je nach Reaktionsbedingungen in monoklines oder hexagonales gelbes Wolfram. Unter hydrothermalen Bedingungen kann sich eine hexagonale Kristallform (P6/mmm) bilden, da Wolframoxid-Cluster in Lösung dazu neigen, in eine Richtung zu wachsen.
- **Präparationsbeispiel:** AMT wurde 6 Stunden lang einer hydrothermalen Reaktion bei $180^\circ C$ unterzogen, um hexagonale kristalline Nanodrähte zu erzeugen.
- **Eigenschaften:** Die Körner sind relativ klein (Nano- bis Submikron-Bereich) und die Morphologie ist vielfältig.
- **Mechanismus:** Die Koordinationseigenschaften von Wolframoxid-Clustern in Lösung induzieren spezielle Kristallformen.

Einfluss von Natriumwolframat (Na_2WO_4) auf die Kristallstruktur von Wolfram

Natriumwolframat wird häufig bei der Herstellung von gelbem Wolfram nach Lösungsmethode verwendet, und sein ionischer Zustand beeinflusst die Bildung von Kristallkernen.

- **Strukturelle Effekte:** Nach der Ansäuerung von Natriumwolframat bildet sich monokline oder amorphe WO_3 , und unter hydrothermalen Bedingungen kann die hexagonale Kristallform induziert werden. Natriumionen können in das Kristallgitter dotiert werden, wodurch die Symmetrie beeinflusst wird.
- **Präparationsbeispiel:** Hydrothermale Reaktion von Na_2WO_4 bei $200^\circ C$ zur Erzeugung hexagonaler kristalliner Nanoblätter.
- **Eigenschaften:** leicht zu bildende Nanostrukturen, vielfältige Kristallformen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mechanismus:** Ionische Vorläufer fördern die schnelle Bildung der Kristallkeimbildung, und die Kristallform wird durch Lösungsmittel und Temperatur reguliert.

Mechanismus der Vorläufer

- **Zersetzungsweg:** Die Spaltungsart der chemischen Bindungen (z.B. W-O, N-H) des Vorläufers bestimmt die anfängliche Anordnung der Kristallkerne.
- **Ionenkoordination:** Die Morphologie von Wolframoxid-Clustern in Lösung beeinflusst die Wachstumsrichtung.
- **Effekte von Verunreinigungen:** Kationen (z. B. Na^+ , NH_4^+) im Vorläufer können verbleiben und die Gitterparameter verändern.

Einfluss von Vorläuferstoffen auf die Anwendung von gelbem Wolfram

- Wolframsäure und APT eignen sich für die monokline Kristallform mit großen Partikeln und werden in der Pulvermetallurgie eingesetzt. AMT und Na_2WO_4 eignen sich für nanoskalige Spezialkristallformen für die Photokatalyse oder Sensoren.

4.2.1.7 Einfluss von Lösungsmitteln auf die Struktur von Wolframkristallen

Lösungsmittel spielen eine Schlüsselrolle bei der Herstellung von gelbem Wolfram durch Nasschemie, indem sie seine Kristallstruktur regulieren, indem sie die Keimbildung, die Diffusion des gelösten Stoffes und die Wachstumsrichtung beeinflussen.

Einfluss von Wasser (H_2O) auf die Kristallstruktur von Wolfram

Wasser ist das am häufigsten verwendete Lösungsmittel und eignet sich für die Herstellung von gelbem Wolfram durch hydrothermale oder Fällungsverfahren.

- **Strukturelle Effekte:** Die hohe Polarität des Wassers fördert die gleichmäßige Dispersion von Wolfram-Sauerstoffclustern, was in der Regel zu monoklinen Kristallformen führt. Wenn ein Strukturleitmittel (z. B. NaCl) hinzugefügt wird, kann eine hexagonale Kristallform gebildet werden.
- **Eigenschaften:** Gleichmäßige Körner, kontrollierbare Größe (Nano- bis Mikrometerskala).
- **MECHANISMUS:** DAS WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGSNETZWERK DES WASSERS STABILISIERT DEN KRISTALLKERN UND INDUZIERT EINE OKTAEDRISCHE WO_6 -KOANGULARVERBINDUNG.

Einfluss organischer Lösungsmittel (z.B. Ethanol, Ethylenglykol) auf die Kristallstruktur von Wolfram

Organische Lösungsmittel werden aufgrund ihrer niedrigen Polarität und hohen Viskosität häufig in

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

solvothermischen Verfahren eingesetzt.

- **Strukturelle Effekte:** Ethanol oder Ethylenglykol können hexagonale oder amorphe WO_3 induzieren, da es die Ionendiffusionsrate reduziert und eindimensionales oder lamellares Wachstum fördert.
- **Merkmale:** komplexe Morphologie (z.B. Nanoblüten), verschiedene Kristallformen.
- **Mechanismus:** Organische Lösungsmittel verändern die Solvatationsumgebung und beeinflussen die Ausrichtung des Kristallkerns.

Einfluss von gemischten Lösungsmitteln (z.B. Wasser-Ethanol) auf die Kristallstruktur von Wolfram

Das gemischte Lösungsmittel kombiniert die Polarität von Wasser und die Viskosität von organischen Lösungsmitteln, um die Kristallstruktur zu regulieren.

- **Strukturelle Effekte:** Wasser-Ethanol-Gemische können monokline oder hexagonale Kristallformen erzeugen, wobei unterschiedliche Anteile die Korngröße und die Kristallform beeinflussen. Wenn beispielsweise mehr Wasser vorhanden ist, besteht die Tendenz zur monoklinen Kristallbildung, und wenn mehr Ethanol vorhanden ist, kann sich eine hexagonale Kristallform bilden.
- **Eigenschaften:** Einstellbare Kristallform und Morphologie.
- **Mechanismus:** Das Lösungsmittelverhältnis ändert die Dielektrizitätskonstante und die Diffusionsrate, was sich auf das Kristallwachstum auswirkt.

Mechanismus von Lösungsmitteln

- **Polarität:** Hochpolare Lösungsmittel (z. B. Wasser) fördern die gleichmäßige Bildung von Keimbildungen, und Lösungsmittel mit niedriger Polarität (z. B. Ethanol) induzieren spezielle Morphologien.
- **Viskosität:** Hochviskose Lösungsmittel verlangsamen das Kornwachstum und bilden feine Kristalle.
- **Koordination:** Lösungsmittelmoleküle können sich mit Wolframionen koordinieren und die oktaedrische Anordnung beeinflussen.

Einfluss von Lösungsmitteln auf die Anwendung von gelbem Wolfram

- Die monokline Form, die in Wasser hergestellt wird, ist für die Photokatalyse geeignet. Hexagonale Kristalle, die durch organische Lösungsmittel erzeugt werden, werden in Gassensoren verwendet.

4.2.2 Einfluss äußerer Reize auf die Kristallstruktur von gelbem Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Äußere Reize (wie Licht, mechanische Kraft, elektromagnetisches Feld usw.) können die Kristallstruktur von Wolfram während der Herstellung oder Verwendung verändern und seine Leistung beeinflussen, indem sie einen Phasenübergang, die Defektbildung oder die Gitterrekonstruktion induzieren.

Einfluss von Licht auf die Kristallstruktur von Wolfram

Beleuchtung, insbesondere ultraviolettes Licht, kann lokale Veränderungen in der Struktur des Wolframkristalls auslösen.

- **Strukturelle Effekte:** Eine längere Exposition gegenüber ultraviolettem Licht kann zur Bildung von Sauerstofflücken auf der Oberfläche führen, und die monokline Kristallform kann lokal in einen Sauerstoffdefektzustand übergehen (z. B. $W_{20}O_{58}$).
- **Beispiel:** Monoclinic WO_3 wird mehrere Stunden lang UV-Licht ausgesetzt, und auf der Oberfläche treten Spuren von Sauerstofflücken auf.
- **Mechanismus:** Photoanregung von Elektron-Loch-Paaren, Desorption von Sauerstoffatomen bildet Defekte.

Einwirkung mechanischer Kraft auf die Kristallstruktur von Wolfram

Mechanische Kräfte (z.B. Schleifen, Ultraschall) beeinflussen die Kristallstruktur durch Spannung.

- **Strukturelle Einflüsse:** Durch das Hochenergie-Kugelmahlen können monokline Körner aufgebrochen und amorphe oder nanokristalline Zustände erzeugt werden; Ultraschall peelt lamelläre Strukturen.
- **Mechanismus:** Mechanische Energie zerstört die Regelmäßigkeit des Gitters und erhöht die Anzahl der Defekte.

Einfluss des elektromagnetischen Feldes auf die Kristallstruktur von Wolfram

Elektromagnetische Felder (z.B. Mikrowellen, elektrische Felder) beeinflussen die Kristallstruktur durch Erwärmung oder Ionenmigration.

- **Struktureller Einfluss:** Die Mikrowellenerwärmung beschleunigt die Bildung von Kristallkernen, die monokline oder hexagonale Kristallformen bilden können; Ein starkes elektrisches Feld kann eine Gitterverzerrung induzieren.
- **Mechanismus:** Elektromagnetische Felder verändern atomare Diffusionsraten und Energieverteilungen.
- **Anwendung:** Kristallformen, die durch elektromagnetische Felder hergestellt werden, werden für die schnelle Synthese von Nanomaterialien verwendet.

Mechanismus externer Reize

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Energieeintrag:** Licht und elektromagnetische Felder liefern Energie und induzieren Phasenübergänge oder Defekte.
- **Spannung:** Die mechanische Kraft verändert die Gitterspannungsverteilung.
- **Synergieeffekt:** Die Stimulation wirkt mit Temperatur und Druck zusammen, um die Kristallform zu regulieren.

Wirkung äußerer Reize auf die Anwendung von gelbem Wolfram

- Produkte aus Licht und elektromagnetischen Feldern eignen sich für optoelektronische Materialien.
- Mechanische Produkte werden für hochaktive Katalysatoren oder Energiespeicher eingesetzt.

4.2.2.1 Einfluss optischer Strahlung auf die Struktur von Wolframkristallen

Als externer Reiz beeinflusst Lichtstrahlung durch die Wechselwirkung von Photonenenergie die Kristallstruktur von gelben Wolframkristallen (gelbes Wolframoxid, WO_3). Die Art der optischen Strahlung (ultraviolett, sichtbar usw.), die Intensität und die Bestrahlungszeit bestimmen, wie stark sie das Kristallgitter verändert, insbesondere bei photokatalytischen oder optoelektronischen Anwendungen.

Einfluss von ultravioletter (UV) Strahlung auf die Kristallstruktur von Wolfram

Ultraviolettes Licht (Wellenlänge < 400 nm) kann den elektronischen Übergang im Kristall effektiv anregen, da seine Energie höher ist als die der gelben Wolfram-Bandlücke (2,6-2,8 eV).

- **Strukturelle Effekte:** Langfristige UV-Lichtbestrahlung kann zur Desorption von Sauerstoffatomen auf der Oberfläche führen, wodurch Sauerstoffleerstellen entstehen und die monokline Kristallform ($\text{P}2_1/n$) lokal in einen Sauerstoffdefektzustand (z. B. $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$) überführt wird. Die Gitterparameter können leicht variieren, mit leichten Verzerrungen in der oktaedrischen WO_6 -Anordnung.
- **Präparationsbeispiel:** Monoklines Wolfram wurde über mehrere Stunden mit 254 nm UV-Licht bestrahlt, und es wurden Sauerstofflücken auf der Oberfläche detektiert.
- **Mechanismus:** Photonen regen Elektronen zum Übergang von Valenzbändern zu Leitungsbandern an und erzeugen Elektron-Loch-Paare, die mit Sauerstoffatomen zu O_2 reagieren und Sauerstofflücken hinterlassen.
- **Merkmale:** Die Gesamtstruktur des Kristalls bleibt monokline kristallin, aber die Oberflächendefekte nehmen zu und die spezifische Oberfläche und Aktivität nehmen zu.

Einfluss der Strahlung des sichtbaren Lichts auf die Struktur von Scheelit-Kristallen

Sichtbares Licht (400-700 nm) hat eine geringere Energie als die gelbe Wolfram-Bandlücke und ist im Allgemeinen nicht in der Lage, Elektronen direkt anzuregen, kann aber lokale Veränderungen verursachen, wenn Dotierungen oder Defekte vorhanden sind.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Strukturelle Effekte:** Reines WO_3 verändert die Kristallstruktur unter sichtbarem Licht schwach, nur die Oberfläche kann sich aufgrund thermischer Effekte leicht verändern. Wenn es dotiert ist (z. B. Ti oder N), kann sichtbares Licht Spuren von Sauerstoffleerstellen induzieren.
- **Präparationsbeispiel:** Ti-dotiertes gelbes Wolfram wird unter sichtbarem Licht bestrahlt, und auf der Oberfläche treten leichte Defekte auf.
- **Mechanismus:** Durch die Dotierung wird die Bandlücke reduziert, so dass sichtbares Licht Elektronen anregt, was indirekt auf das Kristallgitter einwirkt.
- **Eigenschaften:** Die Wirkung ist auf die Oberfläche beschränkt, und es gibt keine signifikante Veränderung in der Gesamtkristallform (z. B. monokline).

Einfluss von hochintensiver optischer Strahlung (z.B. Laser) auf die Struktur von Wolframkristallen

Hochintensive Lichtquellen, wie z. B. Laser, können Kristallstrukturen durch thermische Effekte oder photochemische Reaktionen verändern.

- **Strukturelle Effekte:** Laserbestrahlung kann zu lokalem Schmelzen oder Rekonstitution von Körnern führen, und monokline Formen können amorph oder nanokristallin werden. Hochdosis-Laser können sogar eine Phasenänderung zu orthorhombischen Kristallen induzieren.
- **Präparationsbeispiel:** Ein 532 nm Laser (hohe Leistung) bestrahlt einen WO_3 -Film, und der lokale Bereich wird amorph.
- **Mechanismus:** Der photothermische Effekt erhöht die lokale Temperatur und beschleunigt die Umlagerung der Atome; Photochemische Effekte erzeugen Sauerstofflücken.
- **Merkmale:** Die Veränderungen konzentrieren sich auf den bestrahlten Bereich, der für die Mikrobearbeitung geeignet ist.

Mechanismus der Lichtstrahlung

- **Photonenenergie:** UV-Licht regt Elektronen direkt an und verändert die Koordination von Sauerstoffatomen.
- **Thermischer Effekt:** Hochintensives Licht induziert lokal hohe Temperaturen, was die Gitteranpassung fördert.
- **Defektbildung:** Sauerstoffleerstellen verändern die oktaedrische WO_6 -Verbindung und beeinflussen die Symmetrie.

Einfluss optischer Strahlung auf Wolframanwendungen

- UV-induzierte Sauerstofflücken erhöhen die photokatalytische Effizienz und werden zur Zersetzung von Wasser oder zum Abbau von Schadstoffen genutzt. Die laserbehandelte Struktur eignet sich für die Herstellung von Miniaturbauelementen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.2.2.2 Einfluss des elektrischen Feldes auf die Struktur von Wolframkristallen

Elektrische Felder können Gitterverzerrung, Ionenmigration oder Phasenübergänge induzieren, indem sie auf geladene Teilchen (wie Ionen oder Elektronen) im Wolframkristall einwirken, was seine Kristallstruktur beeinflussen kann.

Einfluss eines schwachen elektrischen Feldes ($<10^4$ V/m) auf die Struktur von gelben Wolframkristallen

Die direkte Wirkung des schwachen elektrischen Feldes auf die Struktur des Wolframkristalls ist gering, und die Elektronenverteilung wird hauptsächlich verändert.

- **Strukturelle Effekte:** Die monokline Kristallform ($P2_1/n$) bleibt gleich, aber die Oberflächenladungsverteilung kann leicht angepasst werden, und die Elektronenwolke des WO_6 -Oktaeders ist leicht versetzt.
- **Präparationsbeispiel:** Im elektrochromen Experiment veränderte sich die Kristallstruktur nicht signifikant, wenn eine Spannung von 1-5 V angelegt wurde.
- **Mechanismus:** Die Elektronenmigration, die durch ein schwaches elektrisches Feld angetrieben wird, wird nicht erreicht, und die Schwelle für die Änderung des Kristallgitters wird nicht erreicht.
- **Eigenschaften:** Die Kristallform ist stabil, was sich nur auf die elektrischen Eigenschaften (wie z.B. Leitfähigkeit) auswirkt.

Einfluss des mittleren elektrischen Feldes (10^4 - 10^6 V/m) auf die Struktur von Wolframkristallen

Elektrische Felder mittlerer Intensität können eine Ionenmigration oder lokale Umlagerung induzieren, insbesondere bei hohen Temperaturen oder in Lösung.

- **Strukturelle Effekte:** Spurendefekte wie Sauerstoffleerstellen oder Wolframatomverschiebungen können in der monoklinen Kristallform auftreten. Wenn das elektrische Feld mit einer Wärmebehandlung kombiniert wird, kann es zur Bildung einer orthogonalen Kristallform ($Pnma$) kommen.
- **Mechanismus:** Das elektrische Feld treibt die Wolframsauerstoffionen an, sich zu bewegen, wodurch sich die oktaedrische Anordnung ändert, und der thermische Effekt verstärkt den Phasenübergang.
- **Eigenschaften:** Die Änderung der Kristallform ist begrenzt und die Morphologie (z.B. Nanodrähte) ist anfälliger.

Einfluss eines starken elektrischen Feldes ($>10^6$ V/m) auf die Struktur von Wolframkristallen

Die hohe Intensität des elektrischen Feldes kann zu einer erheblichen Verzerrung oder Zerstörung des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Kristallgitters führen, insbesondere in Bereichen mit großen elektrischen Feldgradienten.

- **Strukturelle Auswirkungen:** Monokline Formen können lokal amorph werden oder unter extremen Bedingungen (z. B. elektrische Entladung) sauerstoffreiche Strukturen erzeugen (z. B. Purpurwolframoxid).
- **Mechanismus:** Ein starkes elektrisches Feld reißt die W-O-Bindung und zerstört das oktaedrische Netzwerk; Die Elektromigration induziert eine lokale Rekonstruktion.
- **Eigenschaften:** Die Stabilität der Kristallstruktur ist reduziert, geeignet für eine spezielle Behandlung.

Der Mechanismus des elektrischen Feldes

- **Ladungsmigration:** Ein elektrisches Feld treibt die Bewegung von Ionen oder Elektronen an und verändert die lokale Koordination.
- **Polarisationseffekt:** Das WO_6 -Oktaeder wird durch das elektrische Feld polarisiert, und die Gitterspannung nimmt zu.
- **Thermische Synergie:** Elektrische Feldheizung beschleunigt atomare Umlagerung.

Einfluss des elektrischen Feldes auf Anwendungen von gelbem Wolfram

- Mittlere elektrische Felder werden in elektrochromen Materialien verwendet, um die Kristallform beizubehalten und gleichzeitig die optischen Eigenschaften zu verändern. Produkte mit starken elektrischen Feldern eignen sich für hochaktive Elektrokatalysatoren.

4.2.2.3 Einfluss des Magnetfeldes auf die Struktur von Wolframkristallen

Der Einfluss des Magnetfeldes auf die Kristallstruktur des gelben Wolframs ist relativ gering, da es sich bei WO_3 um ein nichtmagnetisches Material (diamagnetisch) handelt, das Magnetfeld aber unter bestimmten Bedingungen (z.B. Lösungssynthese oder Dotierung) die Kristallstruktur dennoch indirekt beeinflussen kann.

Einfluss eines schwachen Magnetfeldes (<1 T) auf die Struktur des Wolframkristalls

Der direkte Einfluss des schwachen Magnetfeldes auf die Kristallstruktur des Wolframs ist nahezu vernachlässigbar.

- **Struktureller Einfluss:** Die monokline Kristallform ($P2_1/n$) blieb unverändert, und die oktaedrische Anordnung der WO_6 wurde nicht signifikant angepasst.
- **Präparationsbeispiel:** WO_3 wurde unter einem Magnetfeld von 0,5 T kalziniert, und die Kristallform veränderte sich nicht.
- **Mechanismus:** Der Diamagnetismus von Wolfram macht es unempfindlich gegen schwache Magnetfelder.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Eigenschaften:** Die Kristallstruktur ist stabil und es kann nur der Elektronenspinzustand beeinflusst werden.

Einfluss des mittleren Magnetfeldes (1-10 t) auf die Kristallstruktur von Wolfram

Ein mittleres Magnetfeld kann die Ausrichtung und Wachstumsrichtung des Zellkerns bei der Lösungsvorbereitung beeinflussen.

- **Strukturelle Einflüsse:** monokline Polymorphe, aber Magnetfelder können Körner dazu veranlassen, sich in eine bestimmte Richtung auszurichten, oder hexagonale Morphen (P6/mmm) können unter hydrothermalen Bedingungen gebildet werden. Die Gitterparameter ändern sich leicht.
- **Mechanismus:** Das Magnetfeld wirkt auf die geladenen Teilchen in der Lösung, verändert den Diffusionsweg und beeinflusst die Wachstumsrichtung des Kristalls.
- **Eigenschaften:** Die Kristallform ändert sich nicht wesentlich, und die Morphologie (z. B. eindimensionale Struktur) ist anfälliger.

Einfluss eines starken Magnetfeldes (>10 t) auf die Struktur des gelben Wolframkristalls

Hohe Magnetfelder können zu lokalen Gitteranpassungen führen, insbesondere unter Dotierungs- oder Hochtemperaturbedingungen.

- **Strukturelle Effekte:** Monokline Formen können lokale Defekte oder erhöhte Symmetrie aufweisen (z.B. orthorhombische Formen). Wenn das Magnetfeld mit magnetischen Ionen (z. B. Fe^{3+}) dotiert ist, kann es einen kristallinen Übergang induzieren.
- **MECHANISMUS:** Das starke Magnetfeld interagiert mit dem magnetischen Moment der dotierten Ionen, um die oktaedrische Anordnung von WO_6 zu verändern; Thermische Effekte verstärken die Phasenübergänge.
- **Eigenschaften:** Die Änderung der Kristallform muss bei hohen Temperaturen dotiert oder synergistisch sein, und die Wirkung von reinem WO_3 ist begrenzt.

Der Mechanismus des Magnetfeldes

- **Lorentzkraft:** Ein Magnetfeld wirkt auf Ionen, die sich in Lösung bewegen, und verändert die Verteilung der Kristallkerne.
- **Indirekter Effekt:** Das Magnetfeld verändert die Reaktionskinetik und beeinflusst das Kristallwachstum.

Einfluss des Magnetfeldes auf Wolframanwendungen

- Produkte mit mittlerem Magnetfeld werden in geordneten Nanostrukturen wie Sensoren eingesetzt.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Mit starken Magnetfeldern dotierte Produkte eignen sich für magnetische Katalysatoren oder optoelektronische Materialien.

4.3 Der intrinsische Zusammenhang zwischen der Struktur und den Eigenschaften von Wolframkristallen

Die Kristallstruktur des gelben Wolframs (gelbes Wolframoxid, WO_3) ist die Grundlage seiner Eigenschaften und bestimmt seine optischen, elektrischen, thermischen und chemischen Eigenschaften. Durch atomare Anordnung, Bindung und Symmetrie ist die Kristallstruktur untrennbar mit der elektronischen Struktur, der optischen Bandlücke, der Leitfähigkeit und anderen Eigenschaften verbunden. Dieser Zusammenhang soll in Bezug auf die elektronische Struktur untersucht und weiter in zwei Aspekte unterteilt werden: Elektronentransport und Bandstruktur.

4.3.1 Beziehung zwischen der Kristallstruktur von Wolfram und dem Grad der elektronischen Struktur

Die elektronische Struktur von Wolfram wird durch seine Kristallstruktur bestimmt, und die Anordnung des WO_6 -Oktaeders, die Gittersymmetrie und die Sättigung des Sauerstoffgehalts wirken sich direkt auf die Elektronenverteilung, die Bandeigenschaften und das Transportverhalten aus. Diese Verbindung ist die Kerneigenschaft von gelbem Wolfram als Halbleitermaterial. Die elektronische Struktur des gelben Wolframs beruht auf der Wechselwirkung von Wolfram- (W) und Sauerstoff- (O) Atomen. Das 5d-Orbital von Wolfram und das 2p-Orbital von Sauerstoff bilden durch Hybridisierung Valenzbänder (VB) und Leitungsbänder (CB). Die W-O-Bindung im WO_6 -Oktaeder ist teilweise kovalent und ionisch, mit einer Bindungslänge von etwa 1,8-2,0 Å und einer Bindungsenergie von etwa 600-700 kJ/mol. Diese Bindungseigenschaft macht Wolfram zu einem n-Typ-Halbleiter, und seine elektronische Struktur ist eng mit der Kristallstruktur verwandt.

Wirkung der Wolframkristallstruktur

- **Monokline Kristallform ($P2_1/n$):** Das Oktaeder ist die bei Raumtemperatur häufigste Kristallform, leicht geneigt und hat eine geringe Symmetrie, was zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Elektronenwolken führt.
- **Orthogonale Kristallform ($Pnma$):** Bei hohen Temperaturen wird die oktaedrische Ausrichtung verbessert, die Symmetrie erhöht und die Elektronen gleichmäßiger verteilt.
- **Tetragonale Kristallform ($P4/nmm$):** höhere Symmetrie, das Oktaeder ist regelmäßig entlang der c-Achse angeordnet, und die elektronischen Banden neigen zur Entartung.
- **Sauerstoff-Leerstellen:** Treten Sauerstoff-Leerstellen in der Kristallstruktur auf (z.B. $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$), führt der defekte Zustand zusätzliche Elektronenenergieniveaus ein und verändert die elektrische Leitfähigkeit.

4.3.1.1 Einfluss der Wolframkristallstruktur auf den Elektronentransport

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Elektronentransportfähigkeit von gelbem Wolfram ist eine Schlüsselleistung in der Photokatalyse, bei Sensoren und elektrochromen Anwendungen und wird direkt von der Kristallstruktur beeinflusst, einschließlich der Kristallform, der Defekte und der Morphologie.

Monoklines Wolfram mit Elektronentransport

Monoklines Wolfram ist bei Raumtemperatur eine stabile Form, und seine WO_6 -Oktaederneigung führt zu einer geringen Gittersymmetrie.

- **Wirkungen:** Der Elektronentransportweg wird durch oktaedrische Verzerrung blockiert, und die Elektronenbeweglichkeit entlang der Gitterrichtung ist gering (ca. $0,1-1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Die Bandlücke beträgt $2,6-2,8 \text{ eV}$, und die Elektronen werden hauptsächlich durch thermische oder Photoanregung übergangen.
- **Beispiel:** Monokline WO_3 -Dünnschichten haben aufgrund der begrenzten Elektronentransporteffizienz eine lange Ansprechzeit in der Elektrochromie.
- **Mechanismus:** Niedrige Symmetrie erhöht die Elektronenstreuung und schränkt die Ladungsträgermigration ein.

Orthogonales und tetragonales Wolfram mit Elektronentransport

Die Symmetrie von orthogonalen und tetragonalen Kristallformen wird bei hohen Temperaturen verbessert, und die oktaedrische Anordnung ist regelmäßiger.

- **Auswirkungen:** Verbesserte Effizienz des Elektronentransports, Beweglichkeit bis zu $1-10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, reduzierte Gitterstreuung. Die Bandlücke ist etwas geringer ($2,4-2,6 \text{ eV}$) und der elektronische Übergang ist einfacher.
- **Beispiel:** Die orthorhombische Form WO_3 ist leitfähiger als die monokline Form bei Hochtemperaturelektroden.
- **Mechanismus:** Die hohe Symmetrie reduziert die Obstruktion des Elektronenwegs und verbessert den Transport entlang der Kristallachse.

Einfluss von Wolframoxid-Sauerstoff-Leerstellen

Sauerstoff-Leerstellen (z. B. blaues oder violettes Wolframoxid) führen zu Defektzuständen, die den Elektronentransport erheblich verändern.

- **Wirkung:** Sauerstoffleerstellen wirken als Elektronendonatoren, wodurch die Konzentration der freien Elektronen erhöht wird und die Leitfähigkeit stark verbessert wird (bis zu $10-100 \text{ S/cm}$). Zum Beispiel erleichtert violettes Wolframoxid ($W_{18}O_{49}$) den eindimensionalen Elektronentransport zusätzlich.
- **Beispiel:** $W_{20}O_{58}$ reagiert in einem Gassensor besser, mit erhöhter Elektronenmigration aufgrund von Defekten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mechanismus:** Sauerstoffleerstände bilden ein flaches Donorenergieniveau und reduzieren die Elektronenanregungsenergie.

Die Kristallstruktur von nanoskaligem Xantrean (z. B. Nanodrähte, Nanoblätter) verstärkt den Elektronentransporteffekt durch die Morphologie.

- **Auswirkungen:** 1D-Nanodrähte sind effizienter im axialen Transport, während 2D-Nanoblätter in der Ebene besser sind.
- **Beispiel:** Monokline Kristall-Nanodrähte WO_3 verbessern die Effizienz der Elektron-Loch-Trennung in der Photokatalyse.

4.3.1.2 Zusammenhang zwischen Wolframbandstruktur und Kristallstruktur

Die Bandstruktur von Wolfram ist die spezifische Manifestation seiner elektronischen Struktur, die seine optischen und elektrischen Eigenschaften bestimmt und eng mit der Symmetrie, der Bindungslänge und den Defekten der Kristallstruktur zusammenhängt.

Bandstruktur aus monoklinärem Wolfram

Monoklines Wolfram hat eine Bandlücke von 2,6-2,8 eV, was ein indirekter Bandlückenhalbleiter ist.

- **Zusammenhang:** Die oktaedrische Neigung führt zu einer geringen Gittersymmetrie, wobei der obere Teil des Valenzbandes (hauptsächlich aus $O2p$) und der untere Teil des Leitungsbandes (hauptsächlich aus $W5d$) an unterschiedlichen Punkten in der Brillouin-Zone geführt wird, und der elektronische Übergang muss durch Impuls kompensiert werden.
- **Merkmale:** Große Bandlücke, Lichtabsorption ist auf ultraviolette und nahe sichtbare Bereiche beschränkt.
- **Beispiel:** Monoclinic WO_3 hat eine moderate Effizienz in der Photokatalyse, aber die Nutzung von sichtbarem Licht ist durch die Bandlücke begrenzt.
- **Mechanismus:** Niedrige Symmetrie ermöglicht eine schlechte Bandendispersion und eine hohe effektive Trägermasse.

Bandstruktur aus orthogonalem und tetragonalem Wolfram

Die Bandlücke zwischen orthogonalen und tetragonalen Kristallformen ist etwas geringer (2,4-2,6 eV) und bleibt eine indirekte Bandlücke.

- **Beziehung:** Die oktaedrische Ausrichtung verbessert die Symmetrie, die W-O-Bindungslänge ist tendenziell gleichmäßig, die Bandendispersion wird erhöht und die Bandlücke ist etwas kleiner.
- **Merkmale:** Der Lichtabsorptionsbereich wird leicht erweitert und die Leitfähigkeit verbessert.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Beispiel:** Die orthorhombische Form WO_3 schneidet in optoelektronischen Hochtemperaturgeräten besser ab.
- **Mechanismus:** Die hohe Symmetrie reduziert die Aufspaltung der Bandentartung und erleichtert so die Elektronenübergänge.

Bandstruktur aus sechseckigem gelbem Wolfram

Die hexagonale Kristallform (P6/mmm) hat eine Bandlücke von ca. 2,7 eV und eine spezielle eindimensionale Kanalstruktur.

- **Beziehung:** Das WO_6 -Oktaeder ist von einem hexagonalen Kanal umgeben, und die elektronische Zustandsverteilung entlang der c-Achse ist kontinuierlicher, und es kann eine direkte Bandlücke im lokalen Bereich geben.
- **Merkmale:** Hoher Elektronen-Loch-Abscheidegrad und einzigartige optische Eigenschaften.
- **Beispiel:** Hexagonales WO_3 ist in der Photokatalyse effizienter als monokline.
- **Mechanismus:** Die Porenstruktur optimiert die Bandenanordnung und reduziert die Rekombinationsrate des Trägers.

Wolframoxid-Sauerstoff-Leerstellen und Bandstruktur

Sauerstoffleerstellen (z. B. $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ oder $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) verändern die Bandenstruktur erheblich.

- **Zusammenhang:** Sauerstoffleerstellen führen zu Defektenergieniveaus (0,1-0,5 eV unterhalb des Leitungsbandes), verkleinern die Bandlücke (2,2-2,5 eV) und können sich in eine direkte Bandlücke verwandeln.
- **Merkmale:** Rotverschiebung der Lichtabsorption in den Bereich des sichtbaren Lichts, erhöhte Leitfähigkeit.
- **Beispiel:** $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ hat in Photodetektoren einen größeren Ansprechbereich.
- **Mechanismus:** Defektzustände stellen zusätzliche elektronische Übergangskanäle zur Verfügung.

4.3.2 Die Beziehung zwischen der Struktur des Wolframkristalls und der Ionentransportebene

Die Kristallstruktur von gelbem Wolframoxid (WO_3) beeinflusst nicht nur den Elektronentransport, sondern spielt auch eine entscheidende Rolle für dessen Ionentransportleistung. Der Ionentransport ist in Anwendungen wie Wolfram-Elektrochromie, Energiespeicherung (z. B. Lithiumbatterien) und Sensoren von entscheidender Bedeutung. Kristallstrukturen sind durch Kanaleigenschaften, Symmetrie und Defektzustände untrennbar mit der Ionendiffusion und den Einbettungs-/Ausstoßprozessen verbunden. Im Folgenden finden Sie eine detaillierte Analyse der Auswirkungen von Ionendiffusion und Ioneneinfügung/-auswurf auf die strukturelle Stabilität.

4.3.2.1 Einfluss der Wolframkristallstruktur auf die Ionendiffusion

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ionendiffusion bezieht sich auf die Wanderung von Ionen (z. B. H^+ , Li^+ , Na^+) im gelben Wolframkristallgitter, und ihre Effizienz wird direkt durch die Kristallstruktur gesteuert, einschließlich der Kristallform, der Kanalgröße und der Defekte.

Monoklines Wolfram mit Ionendiffusion

Monoklines Wolfram ist die Hauptform bei Raumtemperatur, und sein WO_6 -Oktaeder ist im gleichen Winkel zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden.

- **Wirkungen:** Die monokline Kristallform weist eine geringe Gittersymmetrie auf, die oktaedrische Neigung führt zu engen und diskontinuierlichen Kanälen und niedrige ionische Diffusionskoeffizienten (ca. 10^{-12} - 10^{-11} cm^2/s). Zum Beispiel ist die Diffusion von Li^+ in der monoklinen Form begrenzt und der Migrationsweg ist gewunden.
- **Beispiel:** Bei der Elektrochromie ist die Li^+ -Einbettungsgeschwindigkeit langsam und die chromochrome Reaktionszeit länger.
- **Mechanismus:** Geringe Symmetrie und dicht gepacktes Oktaeder behindern den Durchgang von Ionen, und die Diffusion hängt hauptsächlich von Gitterlücken ab.

Orthogonales und tetragonales Wolfram mit Ionendiffusion

Die orthorhombische Kristallform ($Pnma$) und die tetragonale Kristallform ($P4/nmm$) werden bei hohen Temperaturen gebildet, und die oktaedrische Anordnung ist regelmäßiger.

- **Effekte:** Die Symmetrie wird verbessert, die Gitterkanäle sind etwas breiter und der ionische Diffusionskoeffizient steigt (ca. 10^{-11} - 10^{-10} cm^2/s). Der Kanal der C-Achse der tetragonalen Kristallform ist offener und die Ionenmigration ist glatter.
- **Beispiel:** Die orthorhombische Form WO_3 zeigt eine gute Li^+ -Diffusionsleistung in Hochtemperatur-Ionenleitern.
- **Mechanismus:** Hohe Symmetrie reduziert die Diffusionsbarriere und verbessert die Kanalkonnektivität.

Hexagonales kristallines Wolfram mit Ionendiffusion

Hexagonales Wolfram ($P6/mmm$) hat eine einzigartige hexagonale Porenstruktur.

- **Wirkungen:** Der Durchmesser der Pore beträgt etwa 2-3 Å, und entlang der c-Achse bildet sich ein eindimensionaler Kanal, und der Ionendiffusionskoeffizient wird deutlich erhöht (bis zu 10^{-10} - 10^{-9} cm^2/s). Zum Beispiel ist die Migrationsrate von H^+ oder Li^+ in der hexagonalen Form viel höher als die der monoklinen Form.
- **Beispiel:** Hexagonales WO_3 In Lithium-Batterieelektroden ist die Li^+ -Diffusion schnell und die Lade- und Entladeleistung ist hervorragend.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mechanismus:** Die offenporige Struktur sorgt für einen geraden Weg und reduziert den Diffusionswiderstand.

Wolframoxid-Sauerstoffleerstellen und Ionendiffusion

Sauerstoffleerstellen (z. B. $W_{20}O_{58}$ oder $W_{18}O_{49}$) verändern die Gitterstruktur und beeinflussen die Ionendiffusion.

- **Effekt:** Sauerstoffleerstellen vergrößern die Gitter Hohlräume und erhöhen den Diffusionskoeffizienten (10^{-10} - 10^{-9} cm^2/s). Zum Beispiel erleichtert violettes Wolframoxid ($W_{18}O_{49}$) den Ionentransport zusätzlich.
- **Beispiel:** $W_{20}O_{58}$ In der Elektrochromie ist die H^+ -Einbettung schnell und die Reaktionszeit kurz.
- **MECHANISMUS:** Sauerstofflücken wirken als zusätzliche Kanäle, um die Energiebarriere der Ionenmobilität zu reduzieren.

Wolframoxid-Morphologie und Ionendiffusion

Die Kristallstruktur von nanoskaligem gelbem Wolfram (z. B. Nanoröhren, Hohlkugeln) verstärkt den Ionendiffusionseffekt durch die Morphologie.

- **Wirkung:** Nanoröhren bieten eindimensionale Kanäle, Hohlkugeln vergrößern den internen Diffusionsraum und die Ionendiffusionseffizienz wird verbessert.
- **Beispiel:** Monokline Kristall-Nanoröhren WO_3 erhöhen die Na^+ -Diffusionsrate in Superkondensatoren erheblich.

4.3.2.2 Einfluss des Ioneninterkalations-/Extraktionsprozesses auf die strukturelle Stabilität von Wolframkristallen

Die Interkalation und Extraktion von Ionen (z. B. H^+ , Li^+ , Na^+) sind Kernprozesse des gelben Wolframs in elektrochemischen Anwendungen und können kurz- und langfristige Auswirkungen auf die Stabilität der Kristallstruktur haben, einschließlich Volumenexpansion, Phasenübergang und Defektakkumulation.

Stabilität von monoklinschwerem Wolfram

Monoklines Wolfram stellt strukturelle Herausforderungen bei der Ioneninterkalation/-extraktion dar.

- **Effekte:** Wenn eine kleine Menge von Ionen interkaliert wird (z.B. Li_xWO_3 mit $x < 0,1$), dehnen sich die Gitterparameter leicht aus (a, b, c nehmen um etwa 0,1-0,5% zu) und die monokline Kristallform bleibt stabil. Eine große Anzahl von Einbettungen (z.B. $x > 0,3$) kann lokale Phasenänderungen zu tetragonalen oder amorphen Formen verursachen.
- **Beispiel:** Bei der elektrochromen Umwandlung von WO_3 durch die H^+ -Einbettung wird WO_3 in H_xWO_3 , und nach mehreren Zyklen können Mikrorisse im Gitter auftreten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mechanismus:** Die Ioneninterkalation bewirkt eine Dehnung der W-O-Bindung und die oktaedrische Verzerrung wird verstärkt. Durch die Ablösung wird die Struktur wieder hergestellt, aber wiederholte Belastungen können zu Ermüdung führen.

Stabilität von orthogonalem und tetragonalem Wolfram

Die orthogonalen und tetragonalen Kristallformen bei hohen Temperaturen weisen eine starke Anpassungsfähigkeit an die Ioneninterkalation auf.

- **Effekte:** Der Gitterkanal ist breit, die durch die Ioneninterkalation verursachte Volumenausdehnung ist gering ($<0,3\%$) und die Kristallform bleibt stabil. Das Ausschleiden bei hohen Temperaturen kann jedoch den Sauerstoffverlust beschleunigen und Defekte bilden.
- **Beispiel:** Orthorhombische Form WO_3 in Hochtemperaturzellen gibt es nach der Li^+ -Einbettung keine signifikante Veränderung der Kristallform.
- **Mechanismus:** Hohe Symmetrie verteilt die Spannung und reduziert strukturelle Schäden.

Stabilität von hexagonalem gelbem Wolfram

Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform weist eine hervorragende Anpassungsfähigkeit an den Ein-/Ausstoß von Ionen auf.

- **Wirkung:** Die Pore nimmt Ionen auf, hat eine minimale Volumenausdehnung ($<0,2\%$) und eine hohe Kristallstabilität. Nach mehreren Zyklen kann die Blende leicht verstopft sein, aber die Gesamtstruktur bleibt erhalten.
- **Beispiel:** Die hexagonale Kristallform WO_3 behält ihre Kristallform nach Hunderten von Lade- und Entladevorgängen in Lithiumbatterien bei.

Stabilität der Wolframoxid-Sauerstoff-Fehlstellenstruktur

Sauerstofffreies Xantrean (z. B. $W_{18}O_{47}$) zeigt ein anderes Verhalten bei der Ioneninterkalation/-ausstoßung.

- **Wirkung:** Sauerstofflücken sorgen für zusätzliche Interkalationsstellen mit guter Anfangsstabilität. Eine große Anzahl von Ionen kann das Kristallgitter jedoch weiter aufbrechen, wodurch die irreversible Phase zu amorphem oder metallischem Wolfram wird.
- **Mechanismus:** Der Defektzustand erhöht die Ionenkapazität, schwächt aber die strukturelle Integrität.

Auswirkungen auf die Langzeitstabilität

- **Volumeneffekt:** Wiederholtes Einbetten/Expulsieren verursacht Gitterexpansions-Kontraktionszyklen, akkumulierende Mikrorisse oder Korngrenzdefekte.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Risiko des Phasenübergangs:** Hohe Konzentrationen der Ioneninterkalation können irreversible Phasenübergänge induzieren (z. B. monokline → Tetragon).
- **Chemische Veränderungen:** Ionen (z. B. H^+) können mit Sauerstoff reagieren, um Wasser oder einen sauerstoffarmen Zustand WO_3 zu bilden, wodurch das Kristallgitter gestört wird.

Einfluss der Topographie

Nanostrukturen (z. B. Nanoblätter, Nanoröhren) lindern Stabilitätsprobleme durch eine hohe spezifische Oberfläche und Flexibilität.

- **Wirkung:** Die Nanoblätter verteilen die Spannung, die Nanoröhren puffern die Ausdehnung und die Stabilität ist besser als die der Blöcke.
- **Beispiel:** Monokline Nanoblätter WO_3 haben eine längere Lebensdauer in Batterien.

App Kontakt

- Sechseckige Formen eignen sich für hohe Anforderungen an die Zyklenfestigkeit (z.B. Batterien).
- Monokline Formen werden für den kurzfristigen Ionentransport (z.B. elektrochrome) verwendet.
- Die Struktur der Sauerstofflücke muss optimiert werden, um Kapazität und Stabilität in Einklang zu bringen.

4.3.3 Zusammenhang zwischen Wolframkristallstruktur und Oberflächeneigenschaften

Die Kristallstruktur von gelbem Wolframoxid (WO_3) steht in engem Zusammenhang mit seinen Oberflächeneigenschaften, einschließlich Adsorptionskapazität, elektronischem Oberflächenzustand und chemischer Aktivität, die sich direkt auf seine Leistung in der Katalyse, bei Sensoren und bei der Energiespeicherung auswirken. Die Kristallstruktur ist untrennbar mit diesen Eigenschaften verbunden, indem sie die atomare Koordination der Oberfläche, die Exposition der Kristallebene und die Defektverteilung bestimmt. Im Folgenden finden Sie eine detaillierte Analyse sowohl der Oberflächenadsorption als auch des Oberflächenzustands.

4.3.3.1 Einfluss der Wolframkristallstruktur auf die Oberflächenadsorption

Oberflächenadsorption bezieht sich auf den Anheftungsprozess von Molekülen oder Ionen (wie H_2O , O_2 , CO usw.) an die Oberfläche von gelbem Wolfram, und seine Effizienz wird durch die Kristallstruktur gesteuert, einschließlich des Einflusses der Kristallform, freiliegender Kristallebenen und Defekte.

Monoklines Wolfram mit Oberflächenadsorption

Monoklines gelbes Wolfram (Raumgruppe $P2_1/n$) ist die dominierende Form bei Raumtemperatur, und seine WO_6 -Oktaederneigung bildet ein regelmäßiges, aber kompaktes dreidimensionales Netzwerk.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Effekte:** Oberflächenexponierte Kristallebenen (z.B. (002), (020)) haben hohe Atomdichten, eine begrenzte Anzahl von koordinationsungesättigten Wolframatomen (W^{6+}) und Sauerstoffatomen (O^{2-}), wenige Adsorptionsstellen und eine spezifische Oberfläche von typischerweise 2-5 m^2/g (Bulks). Die Adsorptionskapazität ist moderat und beruht hauptsächlich auf physikalischer Adsorption.
- **Beispiel:** Monoclinic WO_3 weist eine moderate Adsorption an H_2O -Moleküle auf und eignet sich daher für Feuchtesensoren.
- **Mechanismus:** Niedrige Symmetrie führt zu einer flachen Oberfläche mit gleichmäßiger, aber spärlicher Verteilung der Chemisorptionsstellen (z. B. W^{6+} -O-Brücken).

Orthogonales und tetragonales Wolfram mit Oberflächenadsorption

Die orthorhombische Kristallform (Pnma) und die tetragonale Kristallform (P4/nmm) werden bei hohen Temperaturen gebildet, und die oktaedrische Anordnung ist regelmäßiger.

- **Effekte:** Verbesserte Symmetrie, flachere freiliegende Kristallebenen (z.B. tetragonale Kristallform (001)), leicht erhöhte ungesättigte Koordinationsstellen und etwas höhere spezifische Oberfläche (5-10 m^2/g). Leicht verbesserte Adsorptionskapazität, insbesondere für polare Moleküle (z.B. NH_3).
- **Beispiel:** Die orthorhombische Form WO_3 verbessert die Adsorption von O_2 bei hohen Temperaturen, was für Katalysatorträger geeignet ist.
- **Mechanismus:** Eine hohe Symmetrie erhöht die Oberflächenregelmäßigkeit und eine gleichmäßigere Verteilung der Chemisorptionsstellen.

Hexagonale Adsorption aus kristallinem gelbem Wolfram mit Oberfläche

Hexagonales Wolfram (P6/mmm) hat eine einzigartige hexagonale Porenstruktur.

- **Aufprall:** Die Porenöffnung wird der Oberfläche (z. B. (001) Kristallebene) freigelegt, und die spezifische Oberfläche wird erheblich vergrößert (10-30 m^2/g), wodurch eine große Anzahl von Adsorptionsstellen bereitgestellt wird. Die internen Kanäle verbessern die molekulare Retentionsfähigkeit weiter und haben eine starke Adsorption an kleine Moleküle (wie H_2 und CO).
- **Beispiel:** Hexagonal WO_3 hat eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der CO -Adsorption in Gassensoren.
- **Mechanismus:** Offene Poren und ungesättigte Atome (z. B. W^{6+}) wirken synergistisch, um die physikalische und chemische Adsorption zu fördern.

Wolframoxid-Sauerstoff-Leerstellen und Oberflächenadsorption

Sauerstoffleerstellen (z. B. $W_{20}O_{58}$ oder $W_{18}O_{47}$) verändern die Kristallstruktur und verbessern die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Adsorptionskapazität der Oberfläche erheblich.

- **Effekte:** Sauerstoff-Leerstellen legen mehr Wolframatome (W^{5+} oder W^{4+}) frei, bilden starke Adsorptionsstellen und vergrößern die spezifische Oberfläche (20-50 m^2/g). Zum Beispiel verstärken die nadelartige Struktur und die Risse von $W_{18}O_{49}$ die Adsorptionskapazität weiter.
- **Beispiel:** $W_{20}O_{58}$ weist eine überlegene Adsorption gegenüber NO_2 auf und wird für die Gasdetektion eingesetzt.
- **MECHANISMUS:** Sauerstoff-Leerstellen fungieren als Lewis-Säure-Stellen, um die Chemisorption von Elektronendonormolekülen (z. B. NH_3) zu verbessern.

4.3.3.2 Zusammenhang zwischen Wolframkristallstruktur und elektronischem Oberflächenzustand

Der elektronische Oberflächenzustand bezieht sich auf die elektronische Verteilung und die Eigenschaften des Energieniveaus der Atome auf der Oberfläche von gelbem Wolfram, was sich direkt auf seine katalytische Aktivität, seine optischen Eigenschaften und sein elektrochemisches Verhalten auswirkt und eng mit der Kristallstruktur zusammenhängt.

Oberflächenelektronischer Zustand von monoklinärem Wolfram

Die Oberfläche des monoklinen Wolframs setzt sich aus einem regelmäßigen WO_6 -Oktaeder zusammen.

- **Beziehung:** Die Elektronenwolken auf der Oberfläche W^{6+} und O^{2-} sind gleichmäßig verteilt, der obere Teil des Valenzbandes besteht aus $O2p$ -Orbitalen und der untere Teil des Leitungsbandes wird von $W 5d$ -Orbitalen dominiert. Die Oberflächenbandlücke stimmt mit der Masse überein (2,6-2,8 eV), und es gibt keinen signifikanten Defektzustand.
- **Eigenschaften:** Geringe Oberflächenelektronenaktivität und begrenzte Elektronentransferkapazität.
- **Mechanismus:** Niedrige Symmetrie macht die Dispersion des elektronischen Oberflächenzustands schlecht, da zusätzliche Energieniveaus fehlen.

Elektronische Oberflächenzustände von orthogonalem und tetragonalem Wolfram

Die orthogonalen und tetragonalen Kristallformen sind symmetrischer und die Oberflächenstruktur ist regelmäßiger.

- **Zusammenhang:** Die oktaedrische Ausrichtung führt zu einer gleichmäßigeren $W-O$ -Bindungslänge der Oberfläche, einer gleichmäßigeren Elektronenwolkenverteilung und einer etwas engeren Bandlücke (2,4-2,6 eV). Auf der Oberfläche kann eine kleine Anzahl von oberflächlichen Defektzuständen auftreten.
- **Merkmale:** Die Effizienz des Oberflächenelektronentransfers wird leicht erhöht und die Aktivität wird erhöht.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Beispiel:** Die orthorhombische WO_3 -Oberfläche weist in der Hochtemperaturkatalyse eine schnellere Elektronenmigration auf.
- **Mechanismus:** Die hohe Symmetrie reduziert die Elektronenstreuung und optimiert den elektronischen Zustand der Oberfläche.

Elektronischer Oberflächenzustand von hexagonalem gelbem Wolfram

Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform verleiht der Oberfläche einzigartige elektronische Eigenschaften.

- **Beziehung:** Die exponierten W^{6+} und O^{2-} der Pore bilden ein lokales Ladungszentrum mit einer Oberflächenbandlücke von etwa 2,7 eV, was zu einer flachen Aussage führen kann. Die Elektronenverteilung ist kontinuierlicher entlang der Kanalrichtung.
- **Merkmale:** Hohe Oberflächenelektronenaktivität, verbesserte Effizienz der Elektron-Loch-Trennung.
- **Beispiel:** Hexagonale WO_3 -Oberflächen reagieren bei der photoelektrischen Detektion schneller.
- **Mechanismus:** Die Porenstruktur optimiert den Elektronengang und reduziert die Rekombinationsrate.

Wolframoxid-Sauerstoff-Leerstellen und elektronischer Oberflächenzustand

Sauerstoff-Leerstellen (z. B. $W_{20}O_{58}$ oder $W_{18}O_{48}$) verändern den elektronischen Zustand der Oberfläche erheblich.

- **Zusammenhang:** Sauerstoffleerstellen legen W^{5+} oder W^{4+} frei, führen zu Defektenergieniveaus (0,1-0,5 eV unterhalb des Leitungsbandes) und verkleinern die Bandlücke (2,2-2,5 eV). Die Elektronenkonzentration auf der Oberfläche nimmt zu, und die Leitfähigkeit nimmt zu.
- **Eigenschaften:** Die Oberflächenelektronen sind extrem aktiv und lassen sich mit adsorbierten Molekülen leicht übertragen.
- **Beispiel:** $W_{18}O_{49}$ -Oberflächen reagieren stark auf NO_2 -Elektronen in einem Gassensor.
- **Mechanismus:** Der Defektzustand stellt zusätzliche Elektronenkanäle zur Verfügung, die Oberflächenreaktionen erleichtern.

4.3.4 Die Beziehung zwischen Wolframkristallstruktur und mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von gelbem Wolfram (gelbes Wolframoxid, WO_3), wie Härte, Elastizitätsmodul und Bruchfestigkeit, stehen in engem Zusammenhang mit seiner Kristallstruktur. Die Kristallstruktur bestimmt das Ansprechverhalten von gelbem Wolfram unter Kraft durch atomare Anordnung, Bindungsstärke und Defektverteilung. Dieser Zusammenhang wird im Folgenden aus der Perspektive der Kristallform, der Morphologie und der Defekte analysiert.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Mechanische Eigenschaften von monoklinärem Wolfram

Monoklines gelbes Wolfram (Raumgruppe $P2_1/n$) ist die Hauptform bei Raumtemperatur, und WO_6 Oktaeder ist im gleichen Winkel zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden.

- **Zusammenhang:** Die oktaedrische Neigung führt zu einer geringen Gittersymmetrie, einer ungleichmäßigen Verteilung der W-O-Bindungen (Bindungsenergie ca. 600-700 kJ/mol), einer moderaten Härte (ca. 4-5 auf der Mohs-Skala) und einem Elastizitätsmodul von ca. 100-150 GPa. Das Gleiten der Korngrenze ist schwierig und die Bruchfestigkeit ist begrenzt.
- **Beispiel:** Monokline WO_3 -Blöcke weisen in Druckversuchen eine Sprödigkeit auf und neigen zum Bruch entlang der Korngrenzen.
- **Mechanismus:** Niedrige Symmetrie konzentriert die Spannung im oktaedrischen Verformungsbereich, wodurch der Verformungswiderstand verringert wird.

Mechanische Eigenschaften von orthogonalem und tetragonalem Wolfram

Die orthorhombische Kristallform ($Pnma$) und die tetragonale Kristallform ($P4/nmm$) werden bei hohen Temperaturen gebildet, und die oktaedrische Anordnung ist regelmäßiger.

- **Verbindung:** Die Symmetrie wird verbessert, die W-O-Bindungsverteilung ist gleichmäßiger, die Härte wird leicht erhöht (etwa 5 auf der Mohs-Skala) und der Elastizitätsmodul kann 150-200 GPa erreichen. Die tetragonale Kristallform ist in Richtung der C-Achse steifer.
- **Beispiel:** Orthorhombische WO_3 -Dünnschichten haben eine bessere Beständigkeit gegen Verformung bei hohen Temperaturen als monokline Schichten.
- **Mechanismus:** Hohe Symmetrie verteilt Spannungen und reduziert die lokale Spannungskonzentration.

Mechanische Eigenschaften von hexagonalem gelbem Wolfram

Die hexagonale Kristallform ($P6/mmm$) hat eine hexagonale Porenstruktur.

- **Verbindung:** Die Poren haben eine reduzierte Kristalldichte (ca. 7,1 g/cm³, niedriger als die monokline von 7,16 g/cm³) und eine etwas geringere Härte (ca. 3,5-4,5 auf der Mohs-Skala), sind aber flexibler, da die Poren Spannungen abfedern. Der Elastizitätsmodul liegt bei ca. 80-120 GPa.
- **Beispiel:** Hexagonale WO_3 -Nanodrähte weisen in Biegeversuchen eine gewisse Zähigkeit auf.
- **Mechanismus:** Die offene Struktur absorbiert Spannungen und reduziert die Rissausbreitung.

Wolframoxid-Sauerstoffleerstellen und mechanische Eigenschaften

Sauerstoffleerstellen (z. B. $W_{20}O_{58}$ oder $W_{18}O_{48}$) verändern die Kristallstruktur und beeinflussen die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

chemischen Eigenschaften.

- **Verbindung:** Sauerstoffleerstellen führen zu Defekten, verringern die W-O-Bindungsdichte, verringern die Härte (ca. 3-4 auf der Mohs-Skala) und verringern den Elastizitätsmodul (50-100 GPa). So ist beispielsweise die nadelartige Struktur von $W_{18}O_{49}$ bruchanfällig.
- **Beispiel:** $W_{20}O_{58}$ neigt beim mechanischen Schleifen zum Zerkleinern.
- **Mechanismus:** Defekte zerstören die Integrität des Gitters und erhöhen die Spannungskonzentrationspunkte.

4.3.5 Die Beziehung zwischen Wolframkristallstruktur und optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von gelbem Wolfram, einschließlich Lichtabsorption, Brechungsindex und elektrochrome Eigenschaften, hängen eng mit seiner Kristallstruktur zusammen. Die Kristallstruktur bestimmt die Wechselwirkung von Photonen mit Materialien durch Bandstruktur und Oberflächeneigenschaften.

Optische Eigenschaften von monoklinischem Wolfram

Monoklines Wolfram hat eine indirekte Bandlücke (2,6-2,8 eV).

- **Zusammenhang:** Durch die oktaedrische Neigung ist die Elektronenwolke ungleichmäßig verteilt, und die Lichtabsorption befindet sich hauptsächlich im ultravioletten und nahe sichtbaren Bereich (<450 nm), der hellgelb ist. Der Brechungsindex liegt bei etwa 2,2-2,4 und die elektrochrome Reaktion ist mäßig (Farbwechsel von gelb zu blaugrün).
- **Beispiel:** Monoclinic WO_3 hat eine stabile, aber langsamere Verfärbungseffizienz in intelligentem Glas.
- **Mechanismus:** Geringe Symmetrie führt zu einer schlechten Banddispersion und einer begrenzten optischen Übergangseffizienz.

Optische Eigenschaften von orthogonalem und tetragonalem Wolfram

Die orthogonale und tetragonale Kristallform sind symmetrischer und die Bandlücke ist etwas schmaler (2,4-2,6 eV).

- **Kontakt:** Lichtabsorptionsrand leicht rotverschoben (bis 480 nm), gelblich-orange Farbe. Der Brechungsindex ist etwas höher (2,3-2,5) und die elektrochrome Reaktionsgeschwindigkeit ist schneller.
- **Beispiel:** Die orthorhombische Form WO_3 weist in Hochtemperaturoptiken eine breitere Lichtempfindlichkeit auf.
- **Mechanismus:** Die hohe Symmetrie erhöht die Bandkontinuität und fördert die Photonenanregung.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Optische Eigenschaften von hexagonalem kristallinem gelbem Wolfram

Die hexagonale Porenstruktur verleiht ihm einzigartige optische Eigenschaften.

- **Kontakt:** Die Bandlücke beträgt etwa 2,7 eV, und die Lichtabsorptionseffizienz wird durch die Streuung der Pore erhöht, und die Farbe ist hellgelb. Hervorragende elektrochrome Eigenschaften durch schnellere Ioneninterkalation.
- **Beispiel:** Die hexagonale Form WO_3 hat eine hohe Lichtnutzungsrate in der Photokatalyse.
- **Mechanismus:** Die Porenstruktur optimiert den Photonenweg und reduziert die Elektron-Loch-Rekombinationsrate.

Wolframoxid-Sauerstoffleerstellen und optische Eigenschaften

Sauerstoffleerstellen (z. B. $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ oder $\text{W}_{18}\text{O}_{48}$) verändern die optischen Eigenschaften erheblich.

- **Kontakte:** Defektzustände verringern die Bandlücke (2,2-2,5 eV), verschieben die Lichtabsorption in den sichtbaren Bereich (500-600 nm) und verdunkeln die Farbe (z.B. Blau oder Violett). Die elektrochrome Reaktion ist schneller.
- **Mechanismus:** Defekte Energieniveaus bieten zusätzliche Übergangspfade.

4.3.6 Zusammenhang zwischen Wolframkristallstruktur und katalytischen Eigenschaften

Die katalytischen Eigenschaften von gelbem Wolfram, einschließlich photokatalytischer, elektrokatalytischer und thermokatalytischer Eigenschaften, hängen eng mit seiner Kristallstruktur zusammen. Die Kristallstruktur bestimmt den katalytischen Wirkungsgrad durch oberflächenaktive Zentren, Elektronentransfer und Adsorptionskapazität.

Katalytische Eigenschaften von monoklinärem Wolfram

Das monokline WO_3 hat ein begrenztes oberflächenaktives Zentrum.

- **Kontakt:** Bandlücke 2,6-2,8 eV, Photokatalyse begrenzt auf UV-Licht, mäßige Oberflächenadsorptionskapazität (spezifische Oberfläche 2-5 m^2/g). Die katalytische Aktivität hängt hauptsächlich von den W^{6+} - und O^{2-} -Stellen ab.
- **Mechanismus:** Niedrige Symmetrie begrenzt die Elektronen-Loch-Trennung, und die Oberflächenorte sind spärlich verteilt.

Katalytische Eigenschaften von orthogonalem und tetragonalem Wolfram

Die orthogonalen und tetragonalen Kristallformen weisen eine hohe Symmetrie und eine regelmäßige Oberfläche auf.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Anschluss:** Die Bandlücke ist etwas kleiner (2,4-2,6 eV), der photokatalytische Wirkungsgrad wird leicht erhöht, die Oberflächenstellen sind gleichmäßig verteilt und die thermokatalytische Aktivität wird erhöht.
- **MECHANISMUS:** Eine hohe Symmetrie fördert den Elektronentransfer und das oberflächenaktive Zentrum ist effizienter.

Katalytische Eigenschaften von hexagonalem gelbem Wolfram

Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform verbessert die katalytische Leistung erheblich.

- **Verbindung:** Die hohe spezifische Oberfläche (10-30 m²/g) und die Poren sorgen für eine große Anzahl von Adsorptionsstellen, eine hohe Elektron-Loch-Trenneffizienz und eine hervorragende photokatalytische Aktivität.
- **Mechanismus:** Die Pore verbessert die molekulare Adsorption und die Photonenverwertung.

Wolframoxid-Sauerstoffleerstellen und katalytische Eigenschaften

Sauerstoffleerstellen (z. B. W₂₀O₅₈ oder W₁₈O₄₉) erhöhen die katalytische Aktivität erheblich.

- **Kontakt:** Sauerstoffleerstellen legen W⁵⁺/W⁴⁺ frei, bilden eine stark aktive Stelle, verkleinern die Bandlücke (2,2-2,5 eV) und die photokatalytische Expansion zum sichtbaren Licht. Hohe spezifische Oberfläche.
- **Mechanismus:** Der Defektzustand fördert den Elektronentransfer und verbessert die Adsorption und Reaktion.

4.4 Experimentelle Bestimmung der Kristallstruktur von Wolfram

Die Bestimmung der Kristallstruktur von gelbem Wolfram (gelbes Wolframoxid, WO₃) ist die Grundlage für die Untersuchung seiner Eigenschaften und Anwendungen, wobei eine Vielzahl von experimentellen Techniken zur Aufdeckung der atomaren Anordnung, der Gitterparameter und der Phaseneigenschaften herangezogen wird. Röntgenbeugung (XRD) und Neutronenbeugung sind zwei Kerntechnologien, die durch unterschiedliche Prinzipien detaillierte Informationen über die Kristallstruktur liefern. Die Prinzipien und Anwendungen der Röntgenbeugung und die Rolle der Neutronenbeugung bei der Bestimmung der Struktur von gelbem Wolfram werden ausführlich diskutiert.

4.4.1 Grundlagen der Röntgenbeugungstechnik

Die Röntgenbeugung (XRD) ist die am häufigsten verwendete Technik zur Bestimmung der Struktur von gelben Wolframkristallen, bei der der Interferenzeffekt von Röntgenstrahlen und die Streuung von Atomen im Kristall genutzt werden, um Informationen wie Gitterparameter, Raumgruppen und atomare Positionen zu erhalten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Röntgenbeugung basiert auf dem Bragg'schen Gesetz ($n\lambda = 2d \sin\theta$), wobei:

- λ : die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (gebräuchliche Cu $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).
- d : Abstand der Kristallebene.
- θ : Einfallswinkel und Winkel der Kristallebene.
- n : Beugungsordnung (Ganzzahl). Wenn Röntgenstrahlen den Wolframkristall bestrahlen, streuen die Atome ihn, und die gestreuten Wellen, die die Bragg-Bedingungen erfüllen, erzeugen konstruktive Interferenz und bilden Beugungsspitzen. Die Position (2θ Winkel), die Intensität und die Form der Beugungsspeaks spiegeln die Kristallstrukturinformationen wider.

Experimenteller Ablauf der Röntgenbeugungstechnik

1. **Probenvorbereitung:** Legen Sie eine gelbe Wolframprobe (z. B. Pulver, Dünnschicht oder Einkristall) auf den Probenhalter, um eine ebene Oberfläche zu gewährleisten. Pulverproben müssen auf den Mikrometermaßstab gemahlen werden, um die Präferenzorientierung zu verringern.
2. **Röntgenbestrahlung:** Monochromatische Röntgenstrahlen werden mit einer Röntgenröhre (z. B. einem Cu-Target) erzeugt, um die Probe zu bestrahlen, die Probe zu drehen oder mit einem Detektor in verschiedenen Winkeln zu scannen (2θ ist normalerweise 5° - 90°).
3. **Datenerfassung:** Der Detektor zeichnet die Intensität und Position der Beugungsspitzen auf, um ein Beugungsmuster zu erzeugen.
4. **Datenanalyse:**
 - **Peak-Position:** Berechnen Sie den Kristallebenenabstand d nach dem Bragg'schen Gesetz und bestimmen Sie die Parameter des Kristallsystems und des Gitters.
 - **Spitzenintensität:** Spiegelt die atomare Position und die Ebenendichte wider und wird zur strukturellen Verfeinerung verwendet.
 - **Peakform:** Die Korngröße (nach der Scherrer-Formel) und die Spannung werden analysiert.

Anwendung der Röntgenbeugungstechnologie in gelbem Wolfram

- **Identifizierung der Kristallform:** Wolfram hat charakteristische Beugungsspeaks in monokline ($P2_1/n$), orthorhombische ($Pnma$) oder hexagonale ($P6/mmm$). Zum Beispiel erscheinen die Peaks (002), (020) und (200) der monoklinen Kristallform bei $2\theta \approx 23,1^\circ$, $23,6^\circ$ bzw. $24,4^\circ$ (Cu $K\alpha$).
- **Gitterparameter:** Die $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$ und $\beta=90,91^\circ$ der monoklinen Kristallform wurden durch Verfeinerung der Beugungsdaten bestimmt.
- **Phasenübergangsstudien:** Die XRD kann den Übergang von monoklinen \rightarrow orthogonalen \rightarrow tetragonalen Kristallformen bei steigender Temperatur verfolgen.
- **Defektanalyse:** Sauerstoffleerstellen (z. B. $W_{20}O_{58}$) verursachen eine leichte Verschiebung der Peakposition oder eine Änderung der Intensität.

Vorteile und Grenzen der Röntgenbeugungstechnik

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Vorteile:** Popularisierung der Ausrüstung, einfache Bedienung, geeignet für die schnelle Bestimmung der Kristallform und -parameter; Empfindlich gegenüber schweren Elementen (z. B. Wolfram) und hat ein starkes Beugungssignal.
- **Einschränkungen:** Schwache Streufähigkeit von leichten Elementen (z. B. Sauerstoff) und es ist schwierig, die Position von Sauerstoffatomen genau zu bestimmen. Begrenzte Auflösung für komplexe Strukturen oder Nanoprobe.

In der Studie zur Kalzinierung von gelbem Wolfram durch Ammoniumparawolframat bestätigte die XRD, dass das Produkt monokline bei 500 °C war, die Peakposition mit der Standardkarte (JCPDS 43-1035) übereinstimmte und die Korngröße nach der Scherrer-Formel auf 50-100 nm geschätzt wurde.

4.4.2 Anwendung der Neutronenbeugungstechnologie bei der Strukturaufklärung

Die Neutronenbeugung erhält durch die Streuung von Neutronen und Kernen detaillierte Informationen über die Struktur von Wolframkristallen, was besonders bei der Bestimmung der Position und Defektstruktur von leichten Elementen wie Sauerstoff von Vorteil ist.

Die Neutronenbeugung basiert ebenfalls auf dem Bragg'schen Gesetz ($n\lambda = 2d \sin\theta$), verwendet aber anstelle von Röntgenstrahlen einen Neutronenstrahl (in der Regel 0,5-5 Å). Neutronen interagieren mit dem Kern, streuen unabhängig von der Ordnungszahl und sind empfindlich gegenüber leichten Elementen wie Sauerstoff. Neutronen haben auch magnetische Streueigenschaften, die zur Untersuchung magnetischer Strukturen verwendet werden können (Wolframgeschmack ist diamagnetisch, diese Funktion wird selten verwendet).

Experimenteller Prozess der Neutronenbeugungstechnik

1. **Probenvorbereitung:** Wolframproben sollten aufgrund des geringen Neutronenstrahlflusses Pulver oder Einkristalle mit einem großen Volumen (in der Regel einige Gramm) sein. Die Probe sollte in einen Behälter ohne Neutronenabsorption (z. B. einen Vanadiumtank) verpackt werden.
2. **Neutronenbestrahlung:** Heiße oder kalte Neutronen werden an einer Neutronenquelle (z. B. einem Kernreaktor oder einer Spallationsquelle) erzeugt, monochromatisiert, um die Probe zu bestrahlen, und Beugungsdaten werden in einem Abtastwinkel (2θ) gesammelt.
3. **Datenerfassung:** Beugungsspitzen werden mit einem Neutronendetektor (z.B. ^3He -Zähler) aufgezeichnet, um hochauflösende Spektren zu erzeugen.
4. **Datenanalyse: Rietveld-Verfeinerung:** Anpassung des Beugungsmusters zur Bestimmung von Gitterparametern, atomaren Positionen und Belegung. **Sauerstoffposition:** Genaue Bestimmung der Koordinaten und thermischen Schwingungsparameter von Sauerstoffatomen. **Defektanalyse:** Detektion der Verteilung von Sauerstoffleerstellen oder dotierten Atomen.

Anwendung der Neutronenbeugungstechnik in gelbem Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Positionierung von Sauerstoffatomen:** Die Neutronenbeugung hat eine starke Streufähigkeit an Sauerstoffatomen, die die Wyckoff-Position (z. B. 4e-Position) von Sauerstoffatomen in monokliner Kristallform genau bestimmen und die Differenz zwischen Brückensauerstoff und terminalem Sauerstoff auflösen kann.
- **Bestätigung der Kristallform:** Verifizierung von räumlichen Gruppen und Gitterparametern monoklinischer, orthogonaler oder hexagonaler Kristallformen. Zum Beispiel bestätigt die Porenstruktur einer hexagonalen Kristallform ihre Kanaleigenschaften auf der c-Achse durch Neutronenbeugung.
- **Sauerstoff-Fehlstellen-Analyse:** Bei $W_{20}O_{58}$ oder $W_{18}O_{49}$ quantifiziert die Neutronenbeugung den Anteil der Sauerstoff-Leerstellen (z.B. Sauerstoffindex 2,9 oder 2,72) und zeigt den Einfluss von Defekten auf das Kristallgitter auf.
- **Phasenübergangsstudien:** Verfolgen Sie den Übergang von der triklinen Niedertemperatur-(P1) zur monoklinen Kristallform und analysieren Sie die atomare Umlagerung von Sauerstoff.
- **Nanostruktur:** In Kombination mit Neutronenstreuung wurden die Oberflächendefekte und Korngrenzeigenschaften von Nano-Xantret untersucht.

Vorteile und Grenzen der Neutronenbeugung

- **Vorteile:** Empfindlich gegenüber leichten Elementen (z.B. Sauerstoff), geeignet für die genaue Bestimmung der Position und Dynamik von Sauerstoffatomen in gelbem Wolfram; Dringt in dicke Proben ein und ist für die Bulk-Analyse geeignet; Sauerstoffleerstände und Dopingeffekte können nachgewiesen werden.
- **Einschränkungen:** Neutronenquellen sind rar und die experimentellen Kosten sind hoch; Große Probenvolumina sind erforderlich; Die Auflösung von Anti-Heavy-Elementen wie Wolfram ist nicht so gut wie die von XRD.

Komplementarität von Neutronenbeugungstechniken mit XRD

- **XRD:** Schnelle Bestimmung von Kristallform- und Gitterparametern für die Lokalisierung schwerer Elemente wie z.B. Wolfram.
- **Neutronenbeugung:** Präzise Bestimmung der Position und der Defekte von Sauerstoffatomen, geeignet für komplexe Strukturanalysen.
- **Kombinierte Verwendung:** XRD liefert die vorläufige Struktur, die Verfeinerung der Neutronenbeugung, die Sauerstofflokalisierung und die Defekte. So werden beispielsweise die Gitterparameter der monoklinen Form WO_3 durch XRD bestimmt, und die thermischen Schwingungsparameter des Sauerstoffatoms werden durch Neutronenbeugung optimiert.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities (wt% , max.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more [yellow tungsten oxide](http://www.tungsten-powder.com) information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 5 Physikalische und chemische Eigenschaften von gelbem Wolframoxid

Als wichtiges Übergangsmetalloxid bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Gelbwolframoxid (WO_3) direkt sein Anwendungspotenzial in der Industrie, in der wissenschaftlichen Forschung und im High-Tech-Bereich. In diesem Kapitel werden wir die Eigenschaften von gelbem Wolfram und seine Beziehung zur Kristallstruktur und den Präparationsbedingungen unter drei Aspekten ausführlich diskutieren: Aussehen und Farbe, Dichte/spezifisches Gewicht und thermische Stabilität.

5.1 Aussehen und Farbe von Wolfram

Das Aussehen und die Farbe von Wolfram sind die intuitivsten physikalischen Eigenschaften, die von Faktoren wie Kristallstruktur, Partikelgröße, Verunreinigungen und Sauerstoffgehalt beeinflusst werden und unter verschiedenen Bedingungen eine unterschiedliche Leistung zeigen.

Erscheinungsmerkmale von gelbem Wolfram

- **Morphologie:** Wolframtrioxid liegt in der Regel in Pulverform vor, und die Morphologie der Partikel variiert je nach Zubereitungsmethode. Gelbes Wolfram in großen Mengen ist unregelmäßig polyedrisch, und nanoskaliges gelbes Wolfram kann körnig, flockig, linear oder blütenartig sein.
- **Partikelgröße:** Die meisten industriellen gelben Wolframpartikel sind im Mikrometerbereich, und das Labor-Nanogelbwolfram kann so klein wie 10-100 nm sein.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Oberflächeneigenschaften:** Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigte, dass sich die Oberflächenebenheit von Wolfram mit der Kristallform änderte, die Oberfläche der monoklinen Kristallform rau war und die hexagonale Kristallform Porenöffnungen aufweisen konnte.

Farbeeigenschaften von gelbem Wolfram

- **Typische Farbe:** Reines gelbes Wolfram ist hellgelb bis hellgelb, da seine Bandlücke (2,6-2,8 eV) ultraviolettes und nahezu sichtbares Licht absorbiert.
- **Einfluss von Polymorph:**
 - **Monokline Form:** hellgelb oder gelbgrün, mit leichten Schwankungen in der Lichtstreuung aufgrund der oktaedrischen Neigung.
 - **Orthorhombische Form:** gelblich-orange mit etwas schmalerer Bandlücke (2,4-2,6 eV) und rotverschobenen Absorptionskanten.
 - **Tetragonale Kristallform:** dunkelgelb, die Farbe wird durch verbesserte Symmetrie vertieft.
 - **Hexagonale Kristallform:** hellgelb, Porenstreuung erhöht die Helligkeit.
- **Auswirkung der Sauerstoffleerstelle:** Wenn der Sauerstoffgehalt abnimmt (z. B. $W_{20}O_{58}$ ist blau, $W_{18}O_{49}$ ist violett), ändert sich die Farbe erheblich, und die Bandlücke wird aufgrund des Defektzustands verringert (2,2-2,5 eV), und die Absorption dehnt sich in den sichtbaren Bereich aus.
- **Auswirkungen von Verunreinigungen:** Spuren von Verunreinigungen aus Eisen (Fe) oder Molybdän (Mo) können die Farbe gelblich-braun oder graugelb färben. Zum Beispiel hat Wolfram mit 0,01 % Fe eine etwas dunklere Farbe.
- **Einfluss der Präparationstemperatur:** Die Hochtemperaturkalzinierung ($>740^{\circ}C$) erzeugt eine orthogonale oder tetragonale Kristallform, und die Farbe wird vertieft; Das hydrothermale Niedertemperaturverfahren ($<200^{\circ}C$) besteht hauptsächlich aus hellgelben Nanostrukturen.
- **Effekt der Präparationsatmosphäre:** Reduzierende Atmosphäre (z. B. H_2) erzeugt blaues oder violettes Wolframoxid, und oxidierende Atmosphäre (z. B. Luft) bleibt gelb.

5.2 Dichte/spezifisches Gewicht von Wolfram

Die Dichte (oder das spezifische Gewicht) von Wolfram ist ein wichtiger Parameter seiner physikalischen Eigenschaften und spiegelt die Kompaktheit der Kristallstruktur und die Anordnung der Atome wider, die von der Kristallform und den Defekten beeinflusst wird.

Definition der Dichte

- **Spezifisches Gewicht:** Die Dichte relativ zu Wasser, einheitenlos, die hier auf einer äquivalenten Basis mit der Dichte diskutiert wird.
- **Theoretische Dichte:** Das Molekulargewicht von WO_3 beträgt 231,84 g/mol unter Berücksichtigung von Gitterparametern und Molekulargewichtsberechnungen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Dichte von monoklinitaktem Wolfram

- **Wert:** Die theoretische Dichte beträgt etwa $7,16 \text{ g/cm}^3$ und der experimentelle Wert liegt nahe $7,1-7,2 \text{ g/cm}^3$.
- **Grund:** Das WO_6 -Oktaeder in monokliner Kristallform ($P2_1/n$) ist durch Winkel zu einem engen dreidimensionalen Netzwerk verbunden, und die Gitterparameter ($a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$) bestimmen die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit.
- **Messungen:** Verfeinerung der Gitterparameter durch Röntgenbeugung (XRD), kombiniert mit Massenberechnungen.

Dichte von orthogonalem und tetragonalem Wolfram

- **Werte:** Die orthorhombische Form ($Pnma$) liegt bei etwa $7,15 \text{ g/cm}^3$ und die tetragonale Form ($P4/nmm$) ist etwas niedriger ($7,12-7,15 \text{ g/cm}^3$).
- **Ursachen:** Die Symmetrie wird verbessert, die oktaedrische Anordnung ist regelmäßiger, aber das Gittervolumen dehnt sich leicht aus, was zu einer leichten Abnahme der Dichte führt.
- **Messung:** Die Berechnung nach der Hochtemperatur-XRD bestätigt die Kristallform.

Dichte von hexagonalem gelbem Wolfram

- **Wert:** ca. $7,1 \text{ g/cm}^3$, etwas niedriger als in monokliner Kristallform.
- **Grund:** Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform ($P6/mmm$) reduziert die Masse pro Volumeneinheit, und die Gitterparameter ($a=7,298 \text{ \AA}$, $c=3,899 \text{ \AA}$) zeigen Offenheit.
- **Messungen:** Neutronenbeugung kombiniert mit Validierung von Kristallmodellen.

Wolframoxid-Sauerstoff-Leerstellen und -Dichte

- **Werte:** Zum Beispiel liegt $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ (Sauerstoffindex 2,9) bei etwa $6,8-7,0 \text{ g/cm}^3$ und $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (Sauerstoffindex 2,72) ist niedriger (etwa $6,5-6,8 \text{ g/cm}^3$).
- **Ursachen:** Sauerstoffleerstellen verringern das Molekulargewicht und erhöhen die Gitterdefekte, wodurch die Dichte abnimmt.

Wolframoxid-Morphologie und -Dichte

- **Nanostrukturen:** Die scheinbare Dichte von nanogelbem Wolfram (z.B. Nanopartikel, Nanoröhren) ist aufgrund von Poren- oder Oberflächeneffekten niedriger als der theoretische Wert ($5-6 \text{ g/cm}^3$).
- **Block:** nahe der theoretischen Dichte, wenige Poren.

Messverfahren der Wolframoxid-Dichte

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Archimedes:** Eintauchen in Flüssigkeit zur Messung von Volumen und Masse, geeignet für Blöcke.
- **Helium-Verdrängungsmethode:** Bestimmung der wahren Dichte, geeignet für Pulver.

5.3 Thermische Stabilität von gelbem Wolfram

Die thermische Stabilität von gelbem Wolfram bezieht sich auf seine Struktur und chemische Stabilität bei hohen Temperaturen, die eng mit der Kristallstruktur, dem Sauerstoffgehalt und den Zubereitungsbedingungen zusammenhängt.

Thermische Stabilität von monoklinärem Wolfram

- **Bereich:** Extrem stabil bei Raumtemperatur bis 330 °C, Schmelzpunkt von 1473 °C.
- **Änderung:** Oberhalb von 330°C geht sie in die orthogonale Kristallform (Pnma) und über 740°C in die tetragonale Kristallform (P4/nmm) über, aber die chemische Zusammensetzung (WO₃) bleibt unverändert.
- **Beispiel:** Das monokline WO₃ wird mehrere Stunden lang bei 500°C an der Luft kalziniert, die Struktur bleibt intakt.
- **Mechanismus:** Die koangulare Verbindung des WO₆ Oktaeders sorgt für eine hohe Bindungsenergie, und der Sauerstoffsättigungszustand verhindert die Zersetzung.

Thermische Stabilität von orthogonalem und tetragonalem Wolfram

- **Bereich:** Die orthorhombische Kristallform ist stabil bei 330-740 °C, die tetragonale Kristallform ist stabil bei 740-1473 °C.
- **Veränderung:** Die monokline Kristallform wird nach dem Abkühlen auf unter 330°C wiederhergestellt, was darauf hindeutet, dass die Hochtemperatur-Kristallform metastabil ist.
- **Beispiel:** Die orthorhombische Form WO₃ wird in einer oxidierenden Atmosphäre bei 600°C über mehrere Stunden ohne Zersetzung gehalten.
- **Mechanismus:** Die hochsymmetrische oktaedrische Anordnung passt sich hohen Temperaturen an, die aerobe Atmosphäre bleibt jedoch erhalten.

Thermische Stabilität von hexagonalem gelbem Wolfram

- **Bereich:** Stabil bei 200-600 °C, über 600 °C kann sich in monokline Kristallform verwandeln.
- **Veränderung:** Die Porenstruktur kollabiert bei hohen Temperaturen leicht und verliert ihre hexagonalen Eigenschaften.
- **Beispiel:** Die hexagonale Form WO₃ ist in hydrothermalen Produkten bei 400°C stabil und wird nach Kalzinierung bei 800°C monoklin.
- **Mechanismus:** Die Dichte der Poren wird reduziert und thermische Vibrationen können die offene Struktur leicht zerstören.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Wolframoxid-Sauerstoffleerstellen und thermische Stabilität

- **Bereich:** Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (wie $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$) sind bei 300-500 °C stabiler und oberhalb dieses Bereichs leicht zu oxidieren oder zu zersetzen.
- **Variation:** In einer oxidierenden Atmosphäre kann $W_{18}O_{49}$ zu WO_3 oxidiert werden; In einer reduzierenden Atmosphäre ist es möglich, weiter auf W oder WO_2 zu reduzieren.
- **Mechanismus:** Sauerstoffleerstellen reduzieren die Bindungsenergie und verringern die thermische Stabilität.

Einfluss der Präparationsbedingungen auf die thermische Stabilität von Wolframoxid

- **Atmosphäre:** Oxidierende Atmosphäre (z. B. O_2) erhält die WO_3 -Stabilität, reduzierende Atmosphäre (z. B. H_2) verringert die Stabilität.
- **Temperatur:** Hohe Temperaturen führen zu einer Phasenänderung oder Zersetzung.
- **Morphologie:** Aufgrund des Oberflächeneffekts ist die thermische Stabilität von Nanostrukturen geringer als die von Schüttgütern.

Verfahren zur Messung der thermischen Stabilität von Wolframoxid

- **Thermogravimetrische Analyse (TGA):** Bestimmung der Masse in Abhängigkeit von der Temperatur zur Bewertung des Zersetzungspunktes.
- **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):** Erkennt die Temperatur des Phasenwechsels.
- **Hochtemperatur-XRD:** Echtzeit-Verfolgung von polymorphen Veränderungen.

5.3.1 Schmelzpunkt von gelbem Wolfram

Der Schmelzpunkt von gelbem Wolfram (gelbes Wolframoxid, WO_3) ist ein wichtiger Indikator für seine thermische Stabilität und spiegelt die physikalische Grenze seiner Kristallstruktur bei extrem hohen Temperaturen wider. Der Schmelzpunkt hängt eng mit der Kristallform, der Haftfestigkeit und den experimentellen Bedingungen zusammen.

Schmelzpunkt von gelbem Wolfram

- **Standardschmelzpunkt:** Der Schmelzpunkt von gelbem Wolfram wird in der Regel mit 1473 °C (1746 K) bestimmt, was der Schmelztemperatur der monoklinen Form WO_3 bei einem Standard-Atmosphärendruck (0,1 MPa) entspricht.
- **Experimentelle Messung:** Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) oder Hochtemperatur-Ofenexperimente bestätigten, dass das gelbe Wolfram bei etwa 1473 °C von einem festen in einen flüssigen Zustand überging und seine Kristallstruktur verlor.

Einfluss der Kristallform auf den Schmelzpunkt von gelbem Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Monokline Kristallform:** Als stabile Phase bei Raumtemperatur liegt der Schmelzpunkt bei 1473 °C. Das WO₆-Oktaeder besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk von Winkelverbindungen, die hohe Bindungsenergien (W-O-Bindungen von etwa 600-700 kJ/mol) bieten, die es ihnen ermöglichen, ihre strukturelle Integrität bei hohen Temperaturen beizubehalten.
- **Orthogonale und tetragonale Kristallformen:** Diese Hochtemperaturphasen sind im Bereich von 330-740 °C (orthogonal) und 740-1473 °C (Quadrignon) stabil, schmelzen aber direkt in der Nähe des Schmelzpunktes ohne signifikante Schmelzpunktunterschiede.
- **Hexagonale Kristallform:** Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform kann bei 600-800 °C zu einer monoklinen Kristallform kollabieren, und der endgültige Schmelzpunkt liegt immer noch bei 1473 °C.

Einfluss der Präparationsbedingungen auf den Schmelzpunkt von gelbem Wolfram

- **Atmosphäre:** In einer oxidierenden Atmosphäre wie Luft oder O₂ liegt der Schmelzpunkt stabil bei 1473°C. In einer reduzierenden Atmosphäre (z. B. H₂) kann sich Wolfram bei niedrigeren Temperaturen in sauerstoffarmes Wolframoxid (z. B. WO₂) oder metallisches Wolfram (W) zersetzen, anstatt direkt geschmolzen zu werden.
- **Druck:** Bei hohem Druck kann der Schmelzpunkt leicht ansteigen, und die Stärke der W-O-Bindung wird durch die Gitterkompression erhöht, aber die Daten sind spärlich.
- **Verunreinigungen:** Spurenverunreinigungen (z. B. Fe, Mo) können den Schmelzpunkt um mehrere Grad senken, da sie die Regelmäßigkeit des Gitters stören.

Messverfahren für den Wolframschmelzpunkt

- **DSC:** Erhitzen Sie die Probe, um sie zu schmelzen, und zeichnen Sie die Position des endothermen Peaks auf.
- **Hochtemperaturmikroskop:** Beobachten Sie die morphologischen Veränderungen der Probe und bestätigen Sie den Schmelzpunkt.
- **Thermogravimetrische Analyse (TGA):** In Kombination mit Massenänderungen ist eine Zersetzungstörung ausgeschlossen.

Der Mechanismus des Schmelzpunkts von gelbem Wolfram

Der hohe Schmelzpunkt ist auf die starke kovalente und ionische Natur der W-O-Bindungen sowie die enge Anordnung der WO₆-Oktaeder zurückzuführen. Beim Schmelzen bricht das oktaedrische Netzwerk und die Atome gehen in einen ungeordneten flüssigen Zustand über.

5.3.2 Zersetzungstemperatur von Wolfram

Die Zersetzungstemperatur von gelbem Wolfram bezieht sich auf die Temperatur, bei der es unter bestimmten Bedingungen Sauerstoffatome verliert oder sich in andere Verbindungen umwandelt, was

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

eng mit der thermischen Stabilität zusammenhängt. Das Zersetzungsverhalten wird maßgeblich von der Atmosphäre und der Kristallform beeinflusst.

Der Zersetzungstemperaturwert von Wolfram

- **Oxidierende Atmosphäre:** In Luft oder O₂ zersetzt sich gelbes Wolfram (WO₃) erst bis zum Schmelzpunkt (1473 °C). Sein Sauerstoffsättigungszustand macht es chemisch stabil.
- **Reduzierende Atmosphäre:** In H₂- oder CO-Atmosphäre wird die Zersetzungstemperatur von gelbem Wolfram deutlich reduziert und es wird in sauerstoffarmes Wolframoxid oder Wolfram zersetzt
 - WO₃ → WO₂·9(W₂₀O₅₈): 约 400-600°C。
 - WO₃ → WO₂: 800-1000°C。
 - WO₃ → W: 1000-1200 °C。
- **Vakuumbedingungen:** Bei niedrigem Druck beträgt die Zersetzungstemperatur etwa 1200-1300 °C, wodurch WO₂- oder flüchtige WO₃-Gase entstehen.

Einfluss der Kristallform auf die Zersetzungstemperatur von gelbem Wolfram

- **Monokline Kristallform:** In einer oxidierenden Atmosphäre bis zum Schmelzpunkt stabilisiert, kann es bei 400 °C in einer reduzierenden Atmosphäre zu einem Sauerstoffverlust kommen, und es bildet sich blaues Wolframoxid.
- **Hexagonale Kristallform:** Die Porenstruktur erleichtert den Sauerstoffverlust in der reduzierenden Atmosphäre, und die Zersetzungstemperatur ist etwas niedriger (ca. 350-500 °C).
- **Struktur der Sauerstofflücke:** Wenn W₁₈O₄₉ bei 300-400°C liegt, kann es sich weiter zersetzen, da es bereits defekt ist.

Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Zersetzungstemperatur von gelbem Wolfram

- **Atmosphäre:** Je reduzierbarer (z. B. je höher die H₂-Konzentration), desto niedriger ist die Zersetzungstemperatur. Oxidierende Atmosphären hemmen die Zersetzung.
- **Temperaturrate:** Eine schnelle Erwärmung kann die Zersetzung aufgrund der kinetischen Verzögerung verzögern.
- **Verunreinigungen:** Die Zersetzungstemperatur von gelbem Wolfram, das Fe oder C enthält, sinkt unter reduzierenden Bedingungen aufgrund des durch Verunreinigungen katalysierten Sauerstoffverlusts.

Messverfahren für die Zersetzungstemperatur von Wolfram

- **TGA:** Die Aufnahmequalität nimmt mit der Temperatur ab und der Ausgangspunkt der Zersetzung wird identifiziert.
- **XRD:** Hochtemperatur-Echtzeitanalyse von Produktmorphen, wie z. B. WO₂ oder W.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Massenspektrometrie (MS):** Nachweis von Gasen (z. B. O₂), die durch Zersetzung freigesetzt werden.

Mechanismus der Zersetzungstemperatur von gelbem Wolfram

Der Zersetzungsprozess ist eine schrittweise Sauerstoffverlustreaktion:

- $WO_3 + H_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen).
- $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ (volle Reduzierung). Thermodynamisch treibt die Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks die Zersetzung voran, die dynamisch durch Atmosphäre und Temperatur gesteuert wird.

5.3.3 Wärmeausdehnungskoeffizient von Wolfram

Der Wärmeausdehnungskoeffizient (CTE) von gelbem Wolfram misst den Ausdehnungsgrad seines Volumens oder seiner Länge mit zunehmender Temperatur, der mit der Symmetrie und den Bindungseigenschaften der Kristallstruktur zusammenhängt.

Der Wert des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Wolframromas

- **Monokline Kristallform:**
 - Koeffizient der linearen Wärmeausdehnung (α): ca. $8-12 \times 10^{-6} K^{-1}$ (20-300°C).
 - Anisotropie: Geringe Unterschiede entlang der a-, b- und c-Achse (ca. $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ auf der a-Achse, ca. $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ auf der c-Achse), und das Gitter ist aufgrund der oktaedrischen Neigung asymmetrisch.
- **Orthorhombische Form:** ca. $7-10 \times 10^{-6} K^{-1}$ (330-740°C), die Symmetrie wird verbessert und die Ausdehnung ist gleichmäßiger.
- **Tetragonale Form:** ca. $6-9 \times 10^{-6} K^{-1}$ (740-1473°C), etwas größere Ausdehnung der c-Achse.
- **Sechseckige Form:** ca. $10-14 \times 10^{-6} K^{-1}$, die Porenstruktur macht die Ausdehnung etwas höher.

Einfluss der Kristallform auf den Wert des Wärmeausdehnungskoeffizienten von gelbem Wolfram

- **Monokline Kristallform:** Niedrige Symmetrie führt zu anisotroper Ausdehnung, und die Steifigkeit der W-O-Bindung begrenzt die Ausdehnung.
- **Orthogonale und tetragonale Kristallformen:** Die hohe Symmetrie führt zu einer gleichmäßigeren Ausdehnung und einer verbesserten Fähigkeit zur Anpassung der Bindungslänge.
- **Hexagonale Kristallform:** Die Poren verringern die Dichte und die thermische Schwingung macht den Ausdehnungskoeffizienten etwas höher, aber die Struktur kann bei hohen Temperaturen kollabieren.

Einfluss der Vorbereitungsbedingungen auf den Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Temperaturbereich:** Am Punkt des Phasenübergangs kann sich der Ausdehnungskoeffizient abrupt ändern, was aufgrund der Umwandlung der Kristallform zu Volumenänderungen führt.
- **Morphologie:** Nanowolfram (z.B. Nanopartikel) kann aufgrund von Oberflächeneffekten einen etwas höheren Ausdehnungskoeffizienten (10-15% Anstieg) aufweisen.
- **Verunreinigungen:** Dotierungen (z. B. Na⁺) können die Haftfestigkeit verändern und das Ausdehnungsverhalten beeinflussen.

Verfahren zum Messen des Wertes des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Wolfram

- **Hochtemperatur-XRD:** Bestimmen Sie die Gitterparameter in Abhängigkeit von der Temperatur und berechnen Sie $\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T)$.
- **Thermomechanische Analyse (TMA):** Direkte Messung von Änderungen der Probenlänge.
- **Dilatometer:** Erfasst die volumetrische Ausdehnung des Schüttguts.

Die Wärmeausdehnung ist auf die erhöhte thermische Schwingung der W-O-Bindung zurückzuführen, mit einer leichten Zunahme der Bindungslänge (ca. 0,001-0,002 Å/100°C) mit steigender Temperatur. Die hochsymmetrische Kristallform reduziert die Ausdehnungsamplitude, indem sie die Schwingungsenergie gleichmäßig verteilt; Löcher oder Defekte verstärken den Schwingungseffekt.

5.4 Löslichkeit von gelbem Wolfram

Die Löslichkeit von gelbem Wolfram (gelbes Wolframoxid, WO₃) ist ein wichtiger Aspekt seiner chemischen Eigenschaften und spiegelt seine Stabilität und Reaktivität unter verschiedenen Lösungsmitteln und Bedingungen wider. Die Löslichkeit wird maßgeblich von der Kristallstruktur, der Partikelgröße und der chemischen Umgebung beeinflusst.

Löslichkeit von gelbem Wolfram in Wasser

- **Löslichkeit:** Die Löslichkeit von gelbem Wolfram in reinem Wasser ist mit etwa 0,02 g/L (20 °C, pH≈7) sehr gering, was eine schwer lösliche Verbindung ist.
- **Grund:** Die Kristallstruktur von WO₃ wird durch die konforme Verbindung von WO₆-Oktaeder gebildet, um ein stabiles dreidimensionales Netzwerk zu bilden, und die W-O-Bindung (die Bindungsenergie beträgt etwa 600-700 kJ/mol) wird nicht leicht von Wassermolekülen gebrochen.
- **Mechanismus:** Wassermoleküle können Wolframatome nicht effektiv koordinieren und haben keinen ausreichenden chemischen Antrieb, um das Gitter zu dissoziieren.

Löslichkeit von gelbem Wolfram in sauren Lösungen

- **Schwache Säuren (z. B. Essigsäure):** Die Löslichkeit ist immer noch gering (<0,1 g/L), da sie nicht sauer genug ist, um die W-O-Bindung aufzubrechen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Starke Säuren (z.B. HCl, H₂SO₄):** Die Löslichkeit ist leicht erhöht, aber immer noch begrenzt (ca. 0,1 bis 0,5 g/L). Ein Teil von WO₃ kann in lösliche Wolframsäure (H₂WO₄) umgewandelt werden, aber die Reaktion ist langsam.
- **MECHANISMUS:** H⁺ in starken Säuren greift Oberflächensauerstoffatome an, um H₂WO₄ zu bilden, aber die innere Stabilität des Kristallgitters ist hoch.

Löslichkeit von gelbem Wolfram in alkalischer Lösung

- **Löslichkeit:** Die Löslichkeit von gelbem Wolfram in starken Basen (wie NaOH, KOH) wird deutlich verbessert und lösliches Wolframat (wie Na₂WO₄) erzeugt. In 1 M NaOH kann die Löslichkeit mehrere zehn g/l erreichen.
- **反应:** $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- **Beispiel:** Die monokline Form WO₃ wird innerhalb weniger Stunden in einer siedenden 10%igen NaOH-Lösung vollständig aufgelöst.
- **Mechanismus:** OH⁻ greift die W-O-Bindung an, zerstört die oktaedrische Struktur und erzeugt WO₄²⁻-Ionen, und die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Alkalikonzentration und Temperatur zu.

Löslichkeit von Wolfram in organischen Lösungsmitteln

- **Löslichkeit:** nahezu unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Ethanol und Aceton.
- **Grund:** Organischen Lösungsmitteln fehlt es an starker Koordinationsfähigkeit und sie können das WO₃-Gitter nicht dissoziieren.

Faktoren, die die Löslichkeit von gelbem Wolfram beeinflussen

- **Kristallform:** Die monokline Kristallform hat aufgrund der kompakten Struktur die geringste Löslichkeit, und die hexagonale Kristallform ist aufgrund der Porenstruktur in der Base schwer löslich.
- **Partikelgröße:** Nano-Xachethamit (z. B. 10-100 nm) hat aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche eine etwas höhere Löslichkeit als Mikrometer.
- **Temperatur:** Hohe Temperaturen beschleunigen die Auflösung, insbesondere unter alkalischen Bedingungen.
- **Sauerstofflücken:** wie z.B. W₁₈O₄₉, das sich aufgrund vermehrter Defekte schneller in der Basis auflöst.

Verfahren zur Messung der Löslichkeit von Wolfram

- **Gravimetrische Methode:** Wiegen Sie die Masse der Feststoffe vor und nach der Auflösung.
- **Spektrometrie:** Bestimmung des Wolframgehalts in Lösung (z.B. ICP-MS).

5.5 Katalytische Eigenschaften von gelbem Wolfram

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Zu den katalytischen Eigenschaften von gelbem Wolframoxid gehören photokatalytische, elektrokatalytische und thermokatalytische Fähigkeiten, die die Kerneigenschaften von Wolframgelb als Funktionsmaterial darstellen und eng mit der Kristallstruktur, den Oberflächeneigenschaften, der spezifischen Oberfläche und dem elektronischen Zustand zusammenhängen. Aufgrund dieser Eigenschaften wird es häufig in den Bereichen Photolyse von Wasser zu Wasserstoff (Wasserstoffproduktionsrate > 1 mmol/h·g), Schadstoffabbau (Wirkungsgrad > 90 %), Brennstoffzellen (Überpotential < 500 mV) und Abgasreinigung (Umwandlungsrate > 90 %) eingesetzt. Die katalytische Aktivität von gelbem Wolfram beruht auf seinen n-Typ-Halbleitereigenschaften, seinen oberflächenaktiven Zentren und Defektzuständen, und der katalytische Wirkungsgrad kann durch Optimierung der Kristallform, Morphologie und Dotierung erheblich verbessert werden (> 50%). Im Folgenden finden Sie eine populäre, aber professionelle Analyse der photokatalytischen, elektrokatalytischen und thermokatalytischen Eigenschaften und ihrer Mechanismen, morphologischen Einflüsse, bedingten Wirkungen und Anwendungsbeispiele in Form von Absätzen, um eine umfassende Anleitung für ihre katalytischen Anwendungen zu geben.

Die photokatalytische Leistung von gelbem Wolfram beruht auf seinen halbleitenden Eigenschaften, die Redoxreaktionen durch photoangeregte Elektron-Loch-Paare antreiben. Die monokline Kristallform (P2₁/n) hat eine Bandlücke von 2,6–2,8 eV, absorbiert nur ultraviolettes Licht (<450 nm) und hat eine moderate photokatalytische Aktivität, wie z. B. 50–70 % Wirkungsgrad für Zersetzungsfarbstoffe (z. B. Rhodamin B). Aufgrund der Porenstruktur und der hohen spezifischen Oberfläche (10–30 m²/g) verbessert die hexagonale Kristallform (P6/mmm) die Photonennutzungsrate (Streuung > Erhöhung um 20%) und die Adsorptionskapazität (Adsorptionsrate > 80%) und die photokatalytische Effizienz erreicht 80–90%, was für die Photolyse von aquatischem H₂ (Wasserstoffproduktionsrate > 1 mmol/h·g) geeignet ist. Die Bandlücke der Sauerstoff-Fehlstellenstruktur (z. B. W₂₀O₅₈) wird auf 2,2–2,5 eV reduziert, die Absorption wird auf den sichtbaren Bereich (500–600 nm) ausgedehnt und der katalytische Wirkungsgrad des sichtbaren Lichts beträgt 70–85 %, was sich hervorragend für den Abbau von organischem Material eignet (Abbaurate > 90 %). Nanostrukturen (z.B. Nanoblätter, Partikelgröße 20–200 nm) verbessern die photokatalytische Effizienz (> 30%) aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche (30–60 m²/g) und des kurzen Trägerdiffusionswegs (< 10 nm) weiter. Der photokatalytische Mechanismus umfasst den Übergang von photoangeregten Elektronen vom O₂p-Valenzband zum W 5d-Leitungsband, die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren und die Erzeugung von H₂O durch Lochoxidation. OH, Elektronenreduktion O₂-Erzeugung · O₂⁻, treibende Reaktionen wie H₂O + h⁺ → ·OH + H⁺.

Die elektrokatalytische Leistung von gelbem Wolfram spiegelt sich hauptsächlich in der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) und der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) wider, die von der Leitfähigkeit und den oberflächenaktiven Zentren abhängen. Das monokline WO₃ hat aufgrund der geringen Leitfähigkeit (10⁻⁷ S/cm) (OER-Überspannung > 700 mV) eine begrenzte elektrokatalytische Aktivität. Die orthogonale (Pnma) und tetragonale (P4/nmm) Leitfähigkeit ist etwas höher (10⁻⁶–10⁻⁵ S/cm), aber immer noch begrenzt. Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z.B. W₁₈O₄₉F) weisen aufgrund der hohen Leitfähigkeit (10⁻¹–10² S/cm) und der Defektzustände (> 10¹⁸ cm⁻³) eine signifikant erhöhte

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

elektrokatalytische Aktivität (OER-Überspannung ≈ 500 mV) auf. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche ($30\text{--}60$ m²/g) und des kurzen Ladungstransportweges (<10 nm) haben Nanostrukturen (z.B. Nanoröhren) ein OER-Überpotential von etwa 500 mV und eine HER-Tafel-Steigung von $100\text{--}150$ mV/dec in sauren Elektrolyten (z.B. $0,5$ M H₂SO₄). Der elektrokatalytische Mechanismus basiert auf der W⁶⁺/W⁵⁺-Stelle, um den Ladungstransfer zu fördern, der OER-Prozess beträgt $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, und der Sauerstoffleerstand erhöht die OH⁻-Adsorption (die Adsorptionsenergie wird $>20\%$) reduziert. Nano WO₃ eignet sich gut für Brennstoffzellen (Stromdichte > 10 mA/cm²) und kann durch Dotierung von Pt ($0,1\text{--}1$ Gew.-%) (> 10 %) weiter reduziert werden.

Die thermokatalytischen Eigenschaften von gelbem Wolfram sind hervorragend in Hochtemperatur-Redoxreaktionen, wie z. B. der CO-Oxidation und der NO_x-Reduktion. Die orthorhombische Form ist bei $300\text{--}600$ °C aufgrund ihrer stabilen Struktur (Temperaturbeständigkeit <740 °C) und ihrer moderaten spezifischen Oberfläche ($5\text{--}10$ m²/g) hocheffizient bei $300\text{--}600$ °C für die CO-Oxidation und NO_x-Reduktion (Umwandlungsrate > 90 %). Die Sauerstoff-Fehlstellenstruktur (z. B. W₁₈O₄°F) erhöht die Gasadsorption (Adsorptionsrate $>80\%$) aufgrund von Defektstellen ($>10^{17}$ cm⁻³) und katalysiert die Umwandlungsrate der CO-Oxidation bei 300°C ($>90\%$). Die hexagonale Kristallform fördert aufgrund der Porenstruktur (Porengröße > 1 nm) die Gasdiffusion, und der Wirkungsgrad bei der NO_x-Reduktion beträgt mehr als 85 %. Der thermokatalytische Mechanismus beinhaltet die Adsorption von Reaktanten (z. B. CO) durch Sauerstoffleerstellen, die Beteiligung von Gittersauerstoff: $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{e}^-$, und die Defektstelle reduziert die Aktivierungsenergie ($> 30\%$). Die Messungen wurden mittels Festbettreaktor-Testumwandlung (± 1 % Genauigkeit) und in-situ-Infrarotspektroskopie (Auflösung ± 1 cm⁻¹) für adsorbierte Spezies durchgeführt, wobei die Temperatur (± 1 °C) und die Gasdurchflussrate ($\pm 0,1$ mL/min) gesteuert wurden.

Die Morphologie hat einen wesentlichen Einfluss auf die Druckfestigkeit. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche ($30\text{--}60$ m²/g) und der reichlich vorhandenen Oberflächenstellen ($>10^{17}$ cm⁻³) erhöhen Nanostrukturen (z.B. Nanoröhren, Nanoblätter, Partikelgröße $20\text{--}200$ nm) den photokatalytischen Wirkungsgrad um 30%, reduzieren das elektrokatalytische Überpotential um 20% und erhöhen die thermokatalytische Umwandlungsrate um 50%, was die Volumenstruktur weit übertrifft. Mikropartikel ($1\text{--}10$ μm) haben aufgrund ihrer geringen spezifischen Oberfläche ($2\text{--}10$ m²/g) eine geringe Aktivität, aber eine gute Stabilität bei hohen Temperaturen (Temperaturbeständigkeit > 1000 °C), wodurch sie für die thermische Katalyse geeignet sind. Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform verbessert die Gasdiffusion und den Photoneneinfang (20 % Steigerung) wodurch die katalytische Leistung weiter verbessert wird. Durch die Optimierung der Morphologie (z.B. Nanoröhren) kann die katalytische Aktivität deutlich gesteigert werden ($> 50\%$).

Die Reaktionsbedingungen sind entscheidend für den Einfluss der Druckfestigkeit. Hohe Temperaturen ($300\text{--}600$ °C) erhöhen den Wirkungsgrad der Thermokatalyse (Umwandlung > 50 %), aber zu hohe Temperaturen (>800 °C) können zu Kristallformübergängen (hexagonal \rightarrow monokline Kliniken) und verminderter Aktivität (> 20 %) führen. Bei der Photokatalyse müssen die Intensität der Lichtquelle (>10 mW/cm²) und der pH-Wert ($6\text{--}8$) gesteuert werden, während bei der Elektrokatalyse der Elektrolyt ($0,5\text{--}1$ M) und die Spannung ($1\text{--}3$ V) optimiert werden müssen. Dotiertes Pt oder Pd ($0,1\text{--}1$ Gew.-%) erhöht

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

die Aktivität durch katalytische Effekte, wie z. B. eine 30%ige Steigerung der CO-oxidativen Umwandlungsrate >Rate von Pt-dotiertem WO₃. Feuchtigkeit (>50%) kann die katalytische Effizienz (>20%) hemmen, die durch hydrophobe Modifikation verbessert werden muss. Durch die Optimierung der Bedingungen kann die katalytische Leistung verbessert werden (Wirkungsgrad > 30%).

Die katalytischen Eigenschaften von Wolfram haben in vielen Bereichen wichtige Anwendungen. In Bezug auf die Photokatalyse werden hexagonale Polymorphe und Nano-WO₃ für die Wasserstoffproduktion durch Photolyse von Wasser (Wasserstoffproduktionsrate >1 mmol/h·g) und den Schadstoffabbau (Abbaurrate >90%) verwendet, um neue Energie und Umweltreinigung zu fördern (Marktgröße > 100 Millionen US-Dollar/Jahr). In Bezug auf die Elektrokatalyse schneidet nano-WO₃ in Brennstoffzellen-OER und HER (Überspannung ≈ 500 mV) gut ab und unterstützt eine effiziente Energieumwandlung (Wirkungsgrad > 80%). In Bezug auf die thermische Katalyse werden orthorhombische kristalline Formen und Sauerstofflücken WO₃ für die Abgasreinigung verwendet, wie z. B. CO-Oxidation (Umwandlungsrate >90 %) und NO_x-Reduzierung (Wirkungsgrad >85 %), was zur industriellen Emissionskontrolle beiträgt (Marktwachstum > 10 %/Jahr). Die katalytische Leistung kann durch Komposite (z. B. WO₃/TiO₂) und in-situ-Charakterisierung (zeitliche Auflösung < 1 ms) weiter verbessert werden.

Zu den katalytischen Eigenschaften von Wolfram gehören die Photokatalyse (80–90 % Wirkungsgrad), die Elektrokatalyse (Überspannung ≈500 mV) und die thermische Katalyse (Umwandlung >90 %), die durch die Kristallform, die Morphologie und die Defekte reguliert werden. Hexagonale Kristallformen und Nanostrukturen weisen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche (>30 m²/g) und Defektzustände (>10¹⁸ cm⁻³) eine hervorragende Leistung auf, und die Sauerstoff-Fehlstellenstruktur verbessert die katalytische Fähigkeit von sichtbarem Licht und niedrigen Temperaturen. Durch die Optimierung von Temperatur (200–600 °C), Dotierung (Pt, Pd) und Morphologie (Nanoröhren) kann der katalytische Wirkungsgrad um mehr als 50 % gesteigert werden. Zukünftige Forschungen sollten sich auf Verbundwerkstoffe und den Betrieb bei niedrigen Temperaturen (<100 °C) konzentrieren, um die breite Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der Energie und des Umweltschutzes zu fördern.

5.6 Spezifische Oberfläche von Wolfram

Die spezifische Oberfläche von gelbem Wolfram (WO₃, gelbes Wolframoxid) ist ein Schlüsselparameter seiner physikalischen Eigenschaften, definiert als die Oberfläche pro Masseneinheit (Einheit: m²/g), die sich direkt auf seine Adsorptionskapazität, seine photokatalytische Leistung (Wasserstoffproduktion>1 mmol/h·g), seine elektrochemische Aktivität (spezifische Kapazität>500 F/g) und seine Gasempfindlichkeit (Empfindlichkeit >100) auswirkt. Die spezifische Oberfläche hängt eng mit der Kristallstruktur, der Morphologie, der Partikelgröße und den Herstellungsbedingungen von gelbem Wolfram zusammen, was ein wichtiger Index für die Bewertung seines Anwendungspotenzials in Katalysatoren (Umwandlung > 90%), Sensoren (Nachweisgrenze < 0,1 ppm) und Energiespeichermaterialien (> 1000 Zyklen) ist. Durch genaue Messmethoden und mikroskopische Analysen können wir den Regulationsmechanismus einer bestimmten Oberfläche und ihren Anwendungswert genau verstehen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Gelbwolfram mit unterschiedlichen Kristallformen zeigte signifikante Unterschiede in der spezifischen Oberfläche. Die monokline Kristallform (Raumgruppe $P2_1/n$) hat aufgrund ihrer kompakten dreidimensionalen Netzwerkstruktur eine relativ flache Oberfläche und eine geringe spezifische Oberfläche. Die spezifische Oberfläche von monoklinen kristallinen Blöcken beträgt typischerweise 2–5 m^2/g , und mikrometergroße Partikel (Partikelgröße 1–10 μm) steigen leicht auf 5–10 m^2/g an. Die spezifische Oberfläche von orthorhombischen Formen ($Pnma$) und tetragonalen Formen ($P4/nmm$) beträgt 5–10 m^2/g und ist damit etwas höher als die von monoklinen Blöcken, da ihre höhere Gittersymmetrie die Oberfläche etwas rauer macht und die effektive Oberfläche vergrößert. Die hexagonale Kristallform ($P6/mmm$) legt aufgrund ihrer einzigartigen Porenstruktur mehr Oberflächenoberfläche in den inneren Poren frei, und die spezifische Oberfläche wird deutlich auf 10–30 m^2/g vergrößert. Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. $W_{18}O_{49}$) vergrößern die spezifische Oberfläche aufgrund der Nadelmorphologie und Rissdefekte im Kristallgitter weiter auf 20–50 m^2/g . Nanostrukturiertes Wolfram (z.B. Nanopartikel, Nanoblumen, Partikelgröße 20–200 nm) weist aufgrund seines hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses und der spezifischen Oberfläche von 30–60 m^2/g eine hervorragende Oberflächenaktivität auf.

Besonders wichtig ist der Einfluss der Topographie auf die Druckfestigkeit. Aufgrund seiner großen Korngröße ($>10 \mu m$) und seiner flachen Oberfläche hat das Bulk-Gelbwolfram eine geringe spezifische Oberfläche (2–5 m^2/g) und eignet sich für Anwendungen, die eine hohe mechanische Festigkeit erfordern (z. B. Hartstoffbeschichtungen, Härte > 600 MPa). Mikrometergroße Partikel (1–10 μm) vergrößern die spezifische Oberfläche (5–10 m^2/g) leicht, indem sie ihre Größe reduzieren, wodurch sie für partielle katalytische Szenarien geeignet sind. Nanostrukturen (z. B. Nanodrähte, Nanoblätter, Nanoblumen) haben aufgrund von Größeneffekten und hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnissen eine signifikante Zunahme der spezifischen Oberfläche, z. B. kann Nanoflower WO_3 50–60 m^2/g erreichen. Die inneren Poren von porösen Strukturen wie hexagonalen kristallinen Formen oder Nanoblumen tragen zusätzliche Oberfläche bei, die sie hervorragend für Adsorptions- und katalytische Anwendungen geeignet macht (Adsorptionsrate $> 80\%$). So kann beispielsweise die Entfernungsratesrate organischer Substanz beim photokatalytischen Abbau von WO_3 -Nanoblumen $>90\%$ erreichen.

Die Vorbereitungsbedingungen und äußere Faktoren beeinflussen die spezifische Oberfläche erheblich. Die Aufbereitungsmethode ist entscheidend, wobei hydrothermales (180–200 $^{\circ}C$, 12–24 h) nanostrukturiertes WO_3 (Partikelgröße < 200 nm) mit einer hohen spezifischen Oberfläche (30–60 m^2/g) erzeugt wird, während WO_3 , das durch Hochtemperaturkalzinierung (>800 $^{\circ}C$) erzeugt wird, aufgrund des Kornwachstums ($>10 \mu m$) eine geringe spezifische Oberfläche (<5 m^2/g) aufweist. Die Partikelgröße ist umgekehrt proportional zur spezifischen Oberfläche, wobei kleinere Größen (z. B. 10 nm) die spezifische Oberfläche ($> 50\%$) vergrößern. Das Hochtemperaturesintern (>800 $^{\circ}C$) reduziert die spezifische Oberfläche ($> 30\%$), indem es das Kornwachstum und den Porenschluss fördert, und die Sintertemperatur (<600 $^{\circ}C$) muss kontrolliert werden, um eine große Oberfläche zu erhalten. Darüber hinaus kann durch Dotierung (z.B. N, Ti) oder Oberflächenmodifikation die Oberflächenrauheit weiter optimiert und die spezifische Oberfläche ($> 20\%$) vergrößert werden.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Messung der spezifischen Oberfläche beruht hauptsächlich auf der BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller), die mit Hilfe der N₂-Adsorptions-Desorptionsisotherme (77 K) mit hoher Genauigkeit ($\pm 0,1$ m²/g) berechnet wird, was die Standardmethode für die industrielle und akademische Forschung ist. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, Auflösung < 1 μ m) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Auflösung < 0,1 nm) können mit der Bildanalyse kombiniert werden, um die Partikelgröße und -oberfläche abzuschätzen und die Topographie zu unterstützen. Die Langmuir-Methode basiert auf einem Einschicht-Adsorptionsmodell und wird zur Validierung von BET-Ergebnissen für Proben mit geringer Oberfläche (<10 m²/g) verwendet. Diese Methoden müssen in einer feuchtigkeitsfreien (Luftfeuchtigkeit < 10 %) und sauberen Umgebung betrieben werden, um die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten (Fehler < 5 %).

Der Mechanismus der spezifischen Oberfläche wird durch die Offenheit der Kristallstruktur und die Größe der Partikel bestimmt. Die enge Struktur der monoklinen Kristallform begrenzt das Oberflächenwachstum (<10 m²/g) und eignet sich für Szenarien mit hohen Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften. Die sechseckigen Porenöffnungen legen die innere Oberfläche (10–30 m²/g) frei, was die Adsorptions- und katalytische Kapazität erheblich verbessert. Der Größeneffekt von Nanostrukturen (Partikelgröße < 200 nm) vergrößert die spezifische Oberfläche (30–60 m²/g) erheblich, indem das Oberflächenatomverhältnis (>20%) und die Korngrenzdichte erhöht werden. Risse und nadelförmige Morphologie von sauerstofffreien Strukturen (z. B. W₁₈O₄F) vergrößern die Oberfläche weiter (20–50 m²/g), können aber die mechanische Stabilität verringern.

In Bezug auf die Anwendungen sind hexagonale Polymorphe und Nanostrukturen WO₃ (>30 m²/g) mit hoher spezifischer Oberfläche ideal für Katalysatoren und Sensoren. So weist beispielsweise die hexagonale Form WO₃ einen hohen Wirkungsgrad (Wasserstoffproduktion > 1 mmol/h·g) bei der photokatalytischen Wasserstofferzeugung auf, und die Nachweisgrenze von NO₂ in Gassensoren kann <0,1 ppm (Empfindlichkeit >100) erreichen. Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. W₁₈O₄F) eignen sich aufgrund ihrer großen Oberfläche (20–50 m²/g) für gestützte Katalysatoren (>90%-Umwandlung). Monokline Blöcke mit einer geringen spezifischen Oberfläche (2–5 m²/g) eignen sich aufgrund ihrer geringen Anforderungen an die Oberflächenaktivität eher für Strukturwerkstoffe wie Hartstoffschichten (Härte > 600 MPa) oder Matrixwerkstoffe (Druckfestigkeit > 800 MPa).

5.7 Lose Dichte von Wolfram

Die Schüttdichte von gelbem Wolfram (WO₃, gelbes Wolframoxid) bezieht sich auf die Dichte des Pulvers im natürlichen Packungszustand, gemessen in g/cm³, die die Packungseffizienz und Porosität der Partikel widerspiegelt. Dieser Parameter steht in engem Zusammenhang mit der Kristallstruktur, der Partikelmorphologie, der Größe und den Vorbereitungsbedingungen von gelbem Wolfram, was sich direkt auf seine Anwendungsleistung in der Pulvermetallurgie (Dichte > 95%), Katalysatorträger (Umwandlung > 90%), Energiespeichermaterialien (spezifische Kapazität > 500 F/g) und anderen Bereichen auswirkt. Die Schüttdichte bestimmt die Transporteffizienz des Pulvers (Volumenreduzierung > 20%), die Verarbeitungseigenschaften (Fließfähigkeit > 80%) und die Eigenschaften des Endprodukts (z.B. Härte > 600 MPa). Durch präzise Messungen und mikroskopische Analysen können die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Akkumulationseigenschaften von Wolfram optimiert werden, um spezifische Anforderungen zu erfüllen.

Es gab einen signifikanten Unterschied in der Dichte von Wolframkieser mit unterschiedlichen Kristallformen. Die monokline Kristallform (Raumgruppe $P2_1/n$) weist aufgrund der engen Netzwerkstruktur, die durch das WO_6 -Oktaeder gebildet wird, eine dichte Teilchendichte und eine hohe Schüttdichte auf. Monokline Mikropartikel (1–10 μm groß) haben eine Schüttdichte von 1,5–2,5 g/cm^3 und Schüttgüter (Getreide > 10 μm) können 2,0–3,0 g/cm^3 erreichen. Die Schüttdichte von 2,0–2,8 g/cm^3 für orthorhombische und tetragonale ($P4/nmm$) ist etwas niedriger als die der monoklinen Formen, da eine Hochtemperaturpräparation (>800 $^\circ\text{C}$) zu einer leichten Erhöhung der Partikelclearance führen kann (Porosität >5 %). Die hexagonale Kristallform ($P6/mmm$) reduziert aufgrund ihrer Porenstruktur die Dichte der Partikel selbst, und die Porosität ist im gepackten Zustand höher, und die Schüttdichte beträgt 1,2–2,0 g/cm^3 . Sauerstoff-Vakanzstrukturen (z. B. $W_{18}O_{47}$) weisen aufgrund der Nadelmorphologie und Gitterdefekte eine weitere Verringerung der Packungseffizienz auf, und die Schüttdichte beträgt nur 1,0–1,8 g/cm^3 . Nanostrukturiertes Wolfram (z. B. Nanopartikel, Nanoblumen, Partikelgröße 20–200 nm) weist aufgrund der hohen Porosität und Oberflächeneffekte eine signifikante Reduzierung der Schüttdichte im Bereich von 0,5–1,5 g/cm^3 auf und eignet sich daher für Leichtbauanwendungen.

Die Partikelmorphologie hat einen wichtigen Einfluss auf die Dichte der losen Packung. Mikrometergroße Partikel (1–10 μm) haben typischerweise eine kugelförmige oder polyedrische Form, sind dicht gepackt und haben eine hohe Schüttdichte (1,5–3,0 g/cm^3), wodurch sie für die Pulvermetallurgie geeignet sind (z. B. Wolframpulverzubereitung, Dichte > 95 %). Nanostrukturen (z. B. Nanopartikel, Nanodrähte, Nanoblumen) weisen aufgrund von Oberflächeneffekten und erhöhten Hohlräumen zwischen den Partikeln (Porosität >30%) eine signifikante Abnahme der Schüttdichte (0,5–1,5 g/cm^3) auf. Poröse Strukturen (z. B. hexagonale Nanoblüten) haben aufgrund der weiteren Verringerung der Packungseffizienz aufgrund der internen Poren die geringste Schüttdichte (<1,5 g/cm^3), eignen sich aber aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche (>50 m^2/g) hervorragend für katalytische Anwendungen (Wasserstoffproduktion > 1 $\text{mmol}/\text{h}\cdot\text{g}$). So kann beispielsweise die Adsorptionsrate von WO_3 -Nanoblüten in Photokatalysatoren aufgrund ihrer geringen Dichte und großen Oberfläche >80 % erreichen.

Die Zubereitungsbedingungen beeinflussten die Schüttdichte erheblich. Kalzinierungsmethoden (z. B. thermische Zersetzung von Ammoniumparawolframat, 600–800 $^\circ\text{C}$) erzeugen Mikropartikel mit großen Körnern, regelmäßiger Morphologie und hoher Schüttdichte (2,0–3,0 g/cm^3). Das im hydrothermalen Verfahren (180–200 $^\circ\text{C}$, 12–24 h) erzeugte nanostrukturierte WO_3 (Partikelgröße < 200 nm) hat aufgrund seiner kleinen Partikel und Poren eine geringe Schüttdichte (0,5–1,5 g/cm^3). Die Partikelgröße ist ein Schlüsselfaktor, und je kleiner die Größe (z. B. 10 nm), desto größer ist der Hohlraum zwischen den Partikeln und desto geringer ist die Schüttdichte (> 30 %). Obwohl das Hochtemperaturesintern (>800 $^\circ\text{C}$) die Korndichte erhöht, kann es zu einer Partikelagglomeration führen und die Schüttdichte leicht verringern (< 10 %). Durch die Optimierung des Aufbereitungsprozesses (z.B. Regelung der hydrothermalen Temperatur <200 $^\circ\text{C}$) werden Dichte und Oberfläche um 20% (> 20%) ausgeglichen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Schüttdichte wird hauptsächlich nach der volumetrischen Methode gemessen, bei der das gelbe Wolframpulver auf natürliche Weise in einen Behälter mit bekanntem Volumen verpackt und die Dichte nach dem Wiegen berechnet wird ($\rho = m/V$, Genauigkeit $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$). Das Vibrationsverfahren simuliert den Lockerungszustand durch leichte Vibrationen (Frequenz $< 10 \text{ Hz}$), um einen Dichtewert nahe der tatsächlichen Akkumulation zu erhalten. In Kombination mit der wahren Dichte ($7,1-7,16 \text{ g/cm}^3$) kann die Porosität (Porosität = $1 - \text{Rohdichte/wahre Dichte}$) abgeschätzt werden, die eine Grundlage für die Materialauslegung bildet. Die Messungen sollten in einer trockenen Umgebung (Luftfeuchtigkeit $< 10 \%$) durchgeführt werden, um zu vermeiden, dass Feuchtigkeit (Adsorptionskapazität $< 0,1 \text{ Gew.-%}$) die Akkumulationseffizienz beeinträchtigt. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, Auflösung $< 1 \mu\text{m}$) hilft bei der Analyse der Partikeltopographie und -packung und gewährleistet die Zuverlässigkeit der Daten ($< 5 \%$ Fehler).

Der Mechanismus der Schüttdichte wird durch die physikalische Akkumulation zwischen den Partikeln und die intrinsische Dichte der Kristallstruktur bestimmt. Die Kompaktheit und regelmäßige Morphologie der monoklinen Kristallform (z. B. kugelförmige Partikel) machen sie hocheffizient und locker ($2,0-3,0 \text{ g/cm}^3$). Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform und die Porosität der Nanostruktur (Porosität $> 30\%$) verringern die Packungseffizienz, was zu einer geringen Schüttdichte ($0,5-2,0 \text{ g/cm}^3$) führt. Die nadelförmige Morphologie und die unregelmäßige Oberfläche von Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$) reduzieren die Kontaktfläche zwischen den Partikeln weiter und verringern die Dichte ($1,0-1,8 \text{ g/cm}^3$). Der Kern des Nanoeffekts liegt in der Vergrößerung der Hohlräume zwischen den Partikeln ($> 20\%$) und der Verstärkung von Oberflächeneffekten, die die Schüttdichte deutlich reduzieren.

Was die Anwendungen betrifft, so eignet sich das mikrometergroße monokline WO_3 ($1,5-3,0 \text{ g/cm}^3$) mit hoher Schüttdichte aufgrund seiner hohen Packungseffizienz und erhöhten Umformdichte ($> 95\%$) für die Pulvermetallurgie, wie z.B. Wolframpulver und Hartmetallpräparation (Härte $> 90 \text{ HRA}$). Moderate Dichten ($2,0-2,8 \text{ g/cm}^3$) in orthogonaler und tetragonaler kristalliner Form eignen sich für Strukturwerkstoffe (z.B. verschleißfeste Beschichtungen mit einer Lebensdauer von > 2000 Stunden). Die hexagonale kristalline Form und das nanostrukturierte WO_3 ($0,5-2,0 \text{ g/cm}^3$) mit geringer Schüttdichte eignen sich ideal für leichte Katalysatorträger wie Photokatalysatoren (Quantenausbeute $> 5\%$) und Gassensoren (Sensitivität > 100), die aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche ($> 50 \text{ m}^2/\text{g}$) die Oberflächenaktivität erhöhen. Die geringe Dichte der Sauerstoff-Fehlstellenstruktur ($1,0-1,8 \text{ g/cm}^3$) eignet sich für gestützte Katalysatoren ($> 90\%$ Umwandlung).

5.8 Optische Eigenschaften von gelbem Wolfram

Die optischen Eigenschaften von gelbem Wolfram (WO_3 , gelbes Wolframoxid), einschließlich Lichtabsorption, Brechungsindex und Farbwechseleigenschaften, sind Schlüsseleigenschaften für seine Anwendungen in der Photokatalyse, Optoelektronik und intelligenten Materialien. Diese Eigenschaften stehen in engem Zusammenhang mit der Kristallstruktur, der elektronischen Struktur und der Morphologie von gelbem Wolfram, die sein Potenzial in den Bereichen Photolyse von Wasser (Wasserstoffherzeugung $> 1 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$), Schadstoffabbau (Wirkungsgrad $> 90\%$) und intelligentes Glas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Lichtdurchlässigkeitsänderung >70%) bestimmen. Als n-Typ-Halbleiter liegt die Bandlücke von Wolfram im Bereich von 2,2–2,8 eV, was seinen Lichtabsorptionsbereich bestimmt, der sich hauptsächlich im ultravioletten und nahe sichtbaren Bereich (<500 nm) konzentriert. Es hat einen Brechungsindex von etwa 2,2–2,5 und variiert je nach Kristallform und Wellenlänge, wodurch es für optische Geräte geeignet ist (Brechungsindexabweichung <5%). Die Farbe von Wolfram variiert von hellgelb (monokline Form WO_3) bis blau oder violett (Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen wie $W_{18}O_{49}$) und wird durch Gitterdefekte und elektronischen Zustand bestimmt. Wolfram mit unterschiedlichen Kristallformen weist einzigartige optische Eigenschaften auf, die sich auf die Anwendungsleistung auswirken.

Der Einfluss der Kristallform auf die Druckfestigkeit ist signifikant. Die monokline Kristallform (Raumgruppe $P2_1/n$) hat eine Bandlücke von 2,6–2,8 eV, und die Lichtabsorption ist auf ultraviolettes Licht und eine geringe Menge blaues Licht (<450 nm) beschränkt, und sie hat eine hellgelbe Farbe, die für die ultraviolette Photokatalyse geeignet ist (Abbaurrate 50–70%). Die orthorhombische Form ($Pnma$) und die tetragonale Form ($P4/nmm$) haben eine etwas engere Bandlücke von 2,4–2,6 eV, die Absorptionskante ist rot verschoben bis etwa 480 nm und die Farbe ist gelblich-orange, was die Reaktion des sichtbaren Lichts (> 10%) verstärkt. Die hexagonale Kristallform ($P6/mmm$) hat eine Bandlücke von etwa 2,7 eV, und ihre Porenstruktur erhöht die Lichtstreu- und -einfangeffizienz, was zur Photokatalyse beiträgt (Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion > 80%). Die Bandlücke der Sauerstoff-Fehlstellenstruktur (z. B. $W_{18}O_{49}$) wird auf 2,2–2,5 eV reduziert, der Absorptionsbereich wird auf den sichtbaren Bereich (500–600 nm) erweitert und die Farbe wird auf blau-violett vertieft, was die katalytische Aktivität im sichtbaren Licht deutlich verbessert (Wirkungsgrad 70–85%).

5.8.1 Lichtabsorption und photokatalytische Eigenschaften von Wolfram

Die Lichtabsorption und die photokatalytischen Eigenschaften von gelbem Wolfram sind der Kern seiner optischen Eigenschaften, die direkt seine Anwendungseffizienz bei der Photolyse von Wasser, dem Schadstoffabbau und der Umweltreinigung bestimmen. Die monokline Kristallform hat eine indirekte Bandlücke von 2,6–2,8 eV, die hauptsächlich ultraviolettes Licht und einen geringen Anteil an blauem Licht (<450 nm) absorbiert und eine hohe Durchlässigkeit im sichtbaren Bereich und ein hellgelbes Erscheinungsbild aufweist. Aufgrund der großen Bandlücke ist der Wirkungsgrad der Elektron-Loch-Trennung gering und die photokatalytische Aktivität moderat, wodurch es für die UV-Photokatalyse geeignet ist, z. B. zum Abbau von Farbstoffen (50–70 % Wirkungsgrad). Die orthogonalen und tetragonalen Kristallformen haben eine schmale Bandlücke (2,4–2,6 eV), einen erweiterten Absorptionsbereich von 480 nm und eine gelblich-orange Farbe, die die photokatalytische Leistung erhöht (der Wirkungsgrad > um 10% erhöht). Die hexagonale Kristallform hat eine Bandlücke von etwa 2,7 eV, und ihre Porenstruktur und ihre hohe spezifische Oberfläche (10–30 m^2/g) verbessern die Adsorptionskapazität und die Photonennutzung, was zu einer signifikanten Steigerung der photokatalytischen Effizienz führt, z. B. 80–90 % bei photolysiertem aquatischem H_2 . Aufgrund des Vorhandenseins von Defektzuständen wird die Bandlücke der Sauerstoff-Fehlstellenstruktur (z. B. $W_{20}O_{58}$) auf 2,2–2,5 eV reduziert, die Absorptionsrotverschiebung in den sichtbaren Bereich (500–600 nm) verschoben und die photokatalytische Aktivität unter sichtbarem Licht stark erhöht (Wirkungsgrad

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

70–85 %). Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$) und des kurzen Trägerdiffusionswegs ist die photokatalytische Effizienz von Nanostrukturen (wie Nanoblättern und Nanoblumen) besser als die von Schüttgütern, und die Abbaueffizienz organischer Schadstoffe kann $>90\%$ erreichen.

Der Mechanismus der Lichtabsorption ergibt sich aus dem Übergang von Elektronen vom $\text{O}2\text{p}$ -Orbital (Valenzband) zum $\text{W} 5\text{d}$ -Orbital (Leitungsband). Sauerstoffleerstände führen zu Defektenergieniveaus, verringern die Übergangsenergie und erweitern den Absorptionsbereich (Rotverschiebung $>50 \text{ nm}$). Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform optimiert den Photoneneinfang (die Streuung $>$ um 20 % zunehmen), und die Nanostruktur verkürzt den Trägerdiffusionsweg ($<10 \text{ nm}$) durch den Größeneffekt und verbessert den Wirkungsgrad der Elektron-Loch-Trennung ($>30 \%$). Die photokatalytische Leistung wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie (Wellenlängengenauigkeit $\pm 1 \text{ nm}$) zur Bestimmung der Absorptionskante gemessen, und die Bandlücke (Fehler $< 0,1 \text{ eV}$) wurde mit der Formel $E_g = 1240/\lambda$ berechnet. Photokatalytische Experimente bewerten die Leistung, indem sie die Abbaurrate von Verunreinigungen (z. B. Rhodamin B, Abbaurrate $>90 \%$) oder die H_2/O_2 -Ausbeute ($>1 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$) überwachen, wobei die Intensität der Lichtquelle ($>10 \text{ mW}/\text{cm}^2$) und die Reaktionsbedingungen (pH 6–8) gesteuert werden.

Was die Anwendungen betrifft, so wird monokline WO_3 aufgrund seiner stabilen photokatalytischen UV-Eigenschaften häufig in der Wasseraufbereitung (50–70 % Abbaurrate) und Luftreinigung (VOC-Entfernungsrate $>60 \%$) eingesetzt. Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und des Verhaltens des sichtbaren Lichts eignen sich hexagonale kristalline und Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen für effiziente Photokatalysatoren, wie z. B. die Photolyse von Wasser zur Wasserstofferzeugung (Wirkungsgrad $>80 \%$) und den organischen Abbau (Wirkungsgrad $>90 \%$). Die hohe photokatalytische Effizienz von nano- WO_3 treibt seine Anwendung in der Umweltsanierung (Marktgröße $>100 \text{ Mio. USD}/\text{Jahr}$) und neuen Energien (Wachstumsrate $>10 \%$ /Jahr) voran. In Zukunft kann die katalytische Leistung im sichtbaren Licht durch Dotierung (z. B. N, Ti, Ansprechverhalten $>30 \%$) und Compoundierung (z. B. WO_3/TiO_2 , Wirkungsgrad um $>20 \%$) gesteigert werden.

5.8.2 Photochrome Eigenschaften von Wolfram

Die photochromen Eigenschaften des Wolframoxids beziehen sich auf seine Fähigkeit, die Farbe unter Lichteinwirkung reversibel zu ändern, was die Grundlage für seine Anwendung in Smart Glass (Energieeinsparung $>20\%$), Displays (Reaktionszeit $<1 \text{ Sekunde}$) und optischen Sensoren (Empfindlichkeit >100) ist. Die monokline Form WO_3 wechselt bei Bestrahlung mit ultraviolett Licht ($<400 \text{ nm}$) von hellgelb zu blaugrün (HxWO_3 oder WxO_3), was auf die partielle Reduktion von W^{6+} zu W^{5+} durch H^+ oder Elektroneninjektion zurückzuführen ist. Die orthogonale und tetragonale Kristallformen haben eine etwas schnellere Verfärbungsrate und erhöhen aufgrund ihrer hohen Symmetrie die Ionendiffusionseffizienz (Diffusionskoeffizient $>10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$). Aufgrund der beschleunigten H^+ -Einbettung der hexagonalen Kristallform weist die hexagonale Kristallform eine hervorragende Farbwechselleistung auf, und die Farbwechselzeit kann aufgrund der beschleunigten H^+ -Einbettung der Porenstruktur auf einige Sekunden verkürzt werden. Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) haben eine dunklere Anfangsfarbe (blau-violett) und eine schnellere photochrome Reaktion

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

und ein tieferes Blau, was für hocheffiziente chromische Bauelemente geeignet ist. Nanostrukturen (z. B. Nanofilme mit einer Dicke von 10–100 nm) weisen aufgrund kurzer Diffusionswege (<10 nm) und einer hohen Oberfläche (>50 m²/g) eine deutlich verbesserte Verfärbungseffizienz (70 % > Lichtdurchlässigkeit) auf.

Der Mechanismus der Photochromie beruht auf folgender Reaktion: $WO_3 + xh\nu \rightarrow W^{6+}O_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow H_xW^{5+}_xW^{6+}_{1-x}O_3$. Die Photonenanregung erzeugt Elektron-Loch-Paare, und die Löcher reagieren mit der Oberfläche H₂O zu H⁺, und H⁺ und Elektronen sind in das Gitter eingebettet, wodurch W⁶⁺ zu W⁵⁺ reduziert wird, wodurch Farbzentren gebildet werden, was zu Farbänderungen führt. Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform (Porengröße > 1 nm) und das Defektenergieniveau von Sauerstoffleerstellen beschleunigen den Transport von H⁺ und Elektronen (> Rate um 30%) und erhöhen die Tiefe und Geschwindigkeit des Farbwechsels. Der kurze Diffusionsweg der Nanostruktur verbessert die Verfärbungseffizienz weiter (Ansprechzeit > 50%). Zu den Leistungsparametern gehören die Farbwechselzeit (Sekunden bis Minuten für monokline Formen, Sekunden für hexagonale Formen und Nanostrukturen < Sekunden), die Änderung der Durchlässigkeit (>70 %) und die Reversibilität (1000 Zyklen für 1000 Zyklen>s mit einer Dämpfung von <5 % bei Einwirkung von Luft oder Hitze).

Die photochrome Leistung wurde durch Aufzeichnung der Transmissionsänderung vor und nach der Beleuchtung mittels Transmissionstest (UV-Vis-Spektrometer, Genauigkeit ± 0,1%) gemessen und der Farbübergang durch Kombination mit dem CIE-Farbkoordinatensystem quantifiziert (Fehler <0,01). Die spektroskopische Analyse überwacht Änderungen der Absorptionsspitzen (z. B. 600–800 nm Absorptionsspitzen bei W⁵⁺), um den Mechanismus der Verfärbung aufzudecken. Die Intensität der Lichtquelle (>10 mW/cm²) und die Luftfeuchtigkeit (<50 %) wurden kontrolliert, um die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten (Fehler < 5 %). REM (Auflösung < 1 μm) und XPS (Energieauflösung <0,1 eV) helfen bei der Analyse der Oberflächentopographie und chemischer Zustandsänderungen.

In Bezug auf die Anwendungen eignet sich der monoclinic WO₃ aufgrund seiner stabilen photochromen Eigenschaften für grundlegende photochrome Geräte, wie z. B. optische Aufzeichnungsmaterialien (Lebensdauer > 1000 mal). Hexagonale kristalline und nanostrukturierte WO₃ eignen sich aufgrund der schnellen Reaktion und des tiefen Farbwechseleffekts für hocheffiziente intelligente Fenster (Änderung der Lichtdurchlässigkeit > 70 %, Energieeinsparung >20 %) und Displays (Reaktionszeit <1 Sekunde). Die sich schnell ändernde Farbe der Sauerstoff-Vakanz-Struktur macht sie zu einem Potenzial in der dynamischen Optik (Marktgröße >50 Millionen US-Dollar/Jahr). Durch die Optimierung der polymorphen Form (hexagonal), Nano (Dicke < 100 nm) und des Komposits (z.B. WO₃/Graphen, Wirkungsgrad > 20%) können die photochromen Eigenschaften weiter verbessert werden, und die breite Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der intelligenten Materialien (Wachstumsrate > 10%/Jahr).

5.9 Elektrische Eigenschaften von gelbem Wolfram

Die elektrischen Eigenschaften von gelbem Wolfram (WO₃) sind die Kerneigenschaften von gelbem Wolfram (WO₃) als Funktionsmaterial, die eng mit der Kristallstruktur, der elektronischen Struktur und den äußeren Bedingungen zusammenhängen. Als typischer n-Halbleiter umfassen die elektrischen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Eigenschaften von gelbem Wolfram Bandlücke, Leitfähigkeit und Ladungsträgermobilität, die seine breite Anwendung in elektrochromen Bauelementen (Lichtdurchlässigkeitsänderung >70%), Gassensoren (Empfindlichkeit > 100) und Energiespeichermaterialien (spezifische Kapazität > 500 F/g) bestimmen.

5.9.1 Halbleitereigenschaften von Wolframgelb

Die Halbleitereigenschaften von Wolfram sind auf seine einzigartige elektronische Struktur zurückzuführen, die es zu hervorragenden Eigenschaften in Bezug auf Leitfähigkeit, Ladungsträgermobilität und Bandlücke macht. Wolframgelb liefert freie Elektronen für n-Typ-Halbleiter, Sauerstoffleerstellen oder andere Defekte als Donorenergieniveaus, was die Leitfähigkeit erheblich beeinflusst. Mit einem Bandgap-Bereich von 2,2–2,8 eV ist er ein Wide-Bandgap-Halbleiter, der für optoelektronische und elektrochemische Anwendungen geeignet ist. Pure WO₃ hat eine geringe Leitfähigkeit von 10⁻⁷–10⁻⁶ S/cm bei Raumtemperatur, was seine Anwendung in hochleitfähigen Szenarien einschränkt. Die Leitfähigkeit von Xanthosten (z. B. W₁₈O₄₉) in Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen kann jedoch signifikant auf 10⁻¹–10² S/cm erhöht werden, was es zu einem hervorragenden Performer in leitfähigen Elektroden und Sensoren macht (> 50% höhere Empfindlichkeit).

Der Einfluss der Kristallform auf die Druckfestigkeit ist signifikant. Die monokline Kristallform (Raumgruppe P2₁/n) hat eine indirekte Bandlücke von 2,6–2,8 eV, eine Leitfähigkeit von etwa 10⁻⁷ S/cm und eine geringe Elektronenbeweglichkeit (0,1–1 cm²/V·s). Dies liegt daran, dass die schräge Struktur des WO₆-Oktaeders die Elektronenstreuung erhöht, die den Wirkungsgrad des Ladungsträgertransports begrenzt und für isolierende oder niedrigleitfähige Anwendungen geeignet ist (z. B. isolierende Beschichtungen, Widerstand >10⁶ Ω·cm). Die orthorhombische Form (Pnma) und die tetragonale Form (P4/nmm) haben eine etwas engere Bandlücke (2,4–2,6 eV), eine Leitfähigkeit von 10⁻⁶–10⁻⁵ S/cm und eine Erhöhung der Beweglichkeit um 1–10 cm²/V·s. Die hohe Symmetrie reduziert die Elektronenstreuung und optimiert den Elektronentransportweg, wodurch es für mäßig leitfähige Szenarien geeignet ist (z. B. Elektrodenmaterialien mit einer 10-fach erhöhten Leitfähigkeit >). Die hexagonale Kristallform (P6/mmm) hat eine Bandlücke von ca. 2,7 eV, eine Leitfähigkeit von 10⁻⁶–10⁻⁴ S/cm, und ihre Porenstruktur fördert den eindimensionalen Elektronentransport, wodurch die Rekombinationsrate des Trägers reduziert wird (Rekombinationsrate <5%) und ist für Sensoren geeignet (Ansprechzeit < 10 Sekunden). Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. W₁₈O₄₉) haben eine Bandlücke von 2,2–2,5 eV, eine Leitfähigkeit von bis zu 10⁻¹–10² S/cm und eine Beweglichkeit von 10–50 cm²/V·s. Die Sauerstoffvakanz führt zu einem flachen Donorenergieniveau, das die Konzentration der freien Elektronen stark erhöht (>10¹⁸ cm⁻³) und die Leitfähigkeit deutlich erhöht, was für leitfähige Hochleistungselektroden geeignet ist (Leitfähigkeit > 1000-mal höher).

Ebenso wichtig ist der Einfluss der Topographie auf die elektrischen Eigenschaften. Nanostrukturiertes WO₃ (z.B. Nanodrähte, Nanoblätter, Partikelgröße 20–200 nm) ist aufgrund kurzer Übertragungswege (<10 nm) und hoher Oberflächendefektkonzentrationen (>10¹⁷ cm⁻³) Bulkmaterialien überlegen. So weist beispielsweise der Nanodraht WO₃ in Gassensoren eine hohe Empfindlichkeit (>100) auf. Die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Leitfähigkeit des Volumens WO_3 liegt nahe am theoretischen Wert (10^{-7} – 10^{-6} S/cm), aber die Träger sind durch die Korngrenzstreuung (Mobilität <1 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) begrenzt, was für Szenarien mit geringen Leitfähigkeitsanforderungen (z. B. Matrixmaterialien) geeignet ist. Die Oberflächeneffekte und Defektzustände von Nanostrukturen verbessern die elektrische Leistung (Leitfähigkeit > 100 -fach) erheblich, was ihren Einsatz in Hochleistungsbauelementen vorantreibt.

Der Einfluß äußerer Bedingungen auf die Druckfestigkeit kann nicht außer Acht gelassen werden. Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit entspricht der Arrhenius-Gleichung ($\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$), die Aktivierungsenergie (E_a) beträgt etwa 0,3–0,5 eV, und die Leitfähigkeit nimmt exponentiell mit steigender Temperatur zu. So kann z.B. die Leitfähigkeit von monoklin WO_3 bei 300°C auf 10^{-4} S/cm erhöht werden. Die Atmosphärenbedingungen sind ebenfalls entscheidend, wobei reduzierende Atmosphären (z. B. H_2 , 5 % Konzentration) die Leitfähigkeit erhöhen, indem sie die Sauerstoffleerstände erhöhen ($>$ Faktor 10), während oxidierende Atmosphären (z. B. O_2 , 21 % Konzentration) die Leitfähigkeit durch Reduzierung von Defekten (> 50 %) verringern. Durch Dotierung (z. B. Nb^{5+} , Ti^{4+} , Dotierung 0,1–1 at%) kann die Leitfähigkeit vom n-Typ weiter verbessert und die Leitfähigkeit auf 10^{-3} – 10^{-11} S/cm erhöht werden, indem die Konzentration der freien Elektronen ($>10^{19}$ cm^{-3}) durch Einführung eines zusätzlichen Donorenergieniveaus erhöht wird. Diese Bedingungen bieten ein flexibles Mittel, um die elektrischen Eigenschaften von gelbem Wolfram zu optimieren (Leistung > 30 %).

Um die Eigenschaften von Halbleitern zu messen, wird eine Vielzahl von Methoden eingesetzt. Das Vier-Sonden-Verfahren wird zur Bestimmung der Leitfähigkeit (Genauigkeit $\pm 0,1$ $\mu\text{S}/\text{cm}$) verwendet, indem ein konstanter Strom angelegt und der Spannungsabfall gemessen wird, um sicherzustellen, dass die Ergebnisse nicht durch den Übergangswiderstand beeinflusst werden. Hall-Effekt-Messungen werden durchgeführt, um den Trägertyp (n-Typ) und die Beweglichkeit (Genauigkeit $\pm 0,1$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) bei einer magnetischen Feldstärke (z.B. 0,5 T) zu bestimmen. Die Bandlücke ($E_g = 1240/\lambda$, Fehler $< 0,1$ eV) wurde indirekt durch Absorptionskantenanalyse bestimmt, und die Genauigkeit wurde durch Tauc-Mapping verbessert. Der Test sollte in einer kontrollierten Umgebung (Temperatur 25 ± 1 °C, Luftfeuchtigkeit < 50 %) durchgeführt werden, um die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten (Fehler < 5 %). Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, Auflösung < 1 μm) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, Energieauflösung $< 0,1$ eV) wurden zur Unterstützung der Analyse von Topographie und Defektzuständen eingesetzt.

In Bezug auf die Anwendungen eignet sich die geringe Leitfähigkeit (10^{-7} S/cm) des monoklinen WO_3 für isolierende Anwendungen wie dielektrische Schichten (Durchbruchspannung > 1 MV/cm) oder isolierende Beschichtungen (Widerstand $> 10^6$ $\Omega \cdot \text{cm}$). Die moderate Leitfähigkeit (10^{-6} – 10^{-5} S/cm) in orthogonalen und tetragonalen Formen eignet sich für Elektrodenmaterialien wie Energiespeicherelektroden (spezifische Kapazität > 500 F/g). Die hexagonale Kristallform ist aufgrund ihrer Porenstruktur und hohen Leitfähigkeit (10^{-6} – 10^{-4} S/cm) für Gassensoren (NO_2 -Nachweisgrenze $< 0,1$ ppm) geeignet. Die hohe Leitfähigkeit der Sauerstoff-Fehlstellenstruktur (10^{-1} – 10^2 S/cm) eignet sich hervorragend für leitfähige Elektroden (z. B. Feldeffekttransistoren mit einer Beweglichkeit von > 10 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) und hocheffiziente Sensoren (Empfindlichkeit > 100). Die hohe Leitfähigkeit von nano WO_3 treibt seine Hochleistungsanwendungen in den Bereichen Energiespeicherung (> 1000 Zyklen) und

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Sensorik (Marktgröße > 100 Millionen US-Dollar/Jahr) voran.

5.9.2 Elektrochrome Eigenschaften von Wolfram

Die elektrochromen Eigenschaften von Wolframgelb ändern sich unter Einwirkung eines elektrischen Feldes von hellgelb (oder transparent) zu blau, dunkelblau oder sogar violett, und die ursprüngliche Farbe kann wiederhergestellt werden, nachdem das elektrische Feld entfernt wurde. Die monokline Kristallform (Raumgruppe $P2_1/n$) WO_3 wechselt beim Anlegen eines elektrischen Feldes (1–3 V) von hellgelb zu blau ($MxWO_3$ bildet sich, M ist H^+ , Li^+ usw.), mit einer Ansprechzeit von Sekunden bis Minuten und einer langsameren Ionendiffusion (Diffusionskoeffizient $<10^{-13}$ cm^2/s) aufgrund ihrer geringen Symmetrie. Die orthogonale Kristallform (Pnma) und die tetragonale Kristallform ($P4/nmm$) weisen ähnliche Farbveränderungen auf, aber die Reaktionszeit ist auf wenige Sekunden reduziert, dank der hohen Symmetrie, die den Ionentransport beschleunigt (der Diffusionskoeffizient steigt um $> 20\%$). Die hexagonale Kristallform ($P6/mmm$) zeigte hervorragende Farbwechseleigenschaften, die Farbe wechselte von hellgelb zu dunkelblau, die Farbwechseltiefe war groß (die Durchlässigkeit wurde auf $<20\%$ reduziert), die Reaktionszeit betrug 1–5 Sekunden und ihre Porenstruktur (Porengröße > 1 nm) förderte die Interkalationseffizienz der Ionen (die Interkalationsrate betrug $>80\%$). Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. $W_{18}O_{49}$) sind aufgrund der Ausgangsfarbe (blau-violett) dunkler blau und werden unter der Einwirkung des elektrischen Feldes dunkler blau, mit einer extrem schnellen Ansprechzeit (<1 Sekunde) und einer erhöhten Leitfähigkeit (Leitfähigkeit $>10^{-1}$ S/cm) aufgrund des Defektzustands. Nanostrukturen (z. B. Nanofilme, Nanoblätter, 10–100 nm Dicke) weisen eine hohe Farbänderungseffizienz aufgrund kurzer Diffusionswege (<10 nm) und einer hohen spezifischen Oberfläche (>50 m^2/g) auf, mit einer Reaktionszeit von nur <1 Sekunden und einer Änderung der Lichtdurchlässigkeit von 70–80 %.

Der Mechanismus der Elektrochromie beruht auf folgender reversibler Reaktion: $WO_3 + xM^+ + xe^- \leftrightarrow MxWO_3$ (M ist H^+ , Li^+ , Na^+). Zu den spezifischen Prozessen gehören: 1) ein angelegtes elektrisches Feld, das M^+ antreibt, und Elektroneninjektion in das WO_3 -Gitter; 2) W^{6+} wird zu W^{5+} reduziert, um ein Farbzentrum zu bilden, das die Absorption von sichtbarem Licht bei 600–800 nm verbessert, was zu einer blauen Farbänderung führt; 3) Das umgekehrte elektrische Feld bewirkt, dass das M^+ und die Elektronen herauskommen und in ihre ursprüngliche Farbe zurückkehren. Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform und die Defektzustände der Sauerstofffehlstellung beschleunigen den Transport von M^+ und Elektronen (die Rate steigt um $>30\%$), und die Geschwindigkeit und Tiefe der Verfärbung werden erhöht. Die n-Typ-Halbleitereigenschaften von gelbem Wolfram bieten einen Elektronentransportkanal (Beweglichkeit > 1 $cm^2/V \cdot s$), während das flache Donorenergieniveau ($>10^{18}$ cm^{-3}), das durch Sauerstoffleerstellen eingeführt wird, die Leitfähigkeit (Leitfähigkeit > 100 -fach) erhöht, wodurch die farbverändernden Eigenschaften weiter optimiert werden. Der kurze Diffusionsweg und die Oberflächendefekte der Nanostruktur (Konzentration $>10^{17}$ cm^{-3}) erhöhen die Effizienz der Ioneninterkalation deutlich ($> 50\%$).

Zu den wichtigsten Parametern für die elektrochrome Leistung gehören die Farbwechseleffizienz (CE), die Zyklenstabilität und die Transmissionsvariation. Die Farbwechseleffizienz ist definiert als das

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Verhältnis der Änderung der optischen Dichte zur Ladungsdichte ($CE = \Delta OD/Q$), bei monoklinen Formen von etwa 30–50 cm^2/C und hexagonalen Formen und Nanostrukturen bis zu 80–100 cm^2/C , was auf eine höhere Ladungsausnutzung hinweist. In Bezug auf die Zyklenstabilität können monokline kristalline Formen aufgrund der hohen Strukturstabilität > 1000 Zyklen (Dämpfung <5%) und Nanostrukturen 5000 Zyklen (Dämpfung <3%) aushalten. Die Änderung des Lichtdurchlässigkeitsgrads wird von anfänglich 70–80 % (transparent) auf 10–20 % (blau) reduziert, um den Anforderungen intelligenter Fenster gerecht zu werden (Lichtdurchlässigkeitsänderung >70 %). Diese Parameter können durch Optimierung der Kristallform und -morphologie ($CE > 20\%$) weiter verbessert werden.

Der Einfluss äußerer Bedingungen auf die Druckfestigkeit ist erheblich. Die Art des Elektrolyten beeinflusst die farbverändernden Eigenschaften, und H^+ -basierte Elektrolyte (z. B. H_2SO_4 , 0,1 M) werden durch eine hohe Ionenmobilität ($>10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) schnelle Verfärbung (Reaktionszeit < 1 Sekunde), aber schlechte Langzeitstabilität (500 Zyklen<); Li^+ -basierte Elektrolyte (z. B. LiClO_4 , 1 M) ändern ihre Farbe nur langsam (Reaktionszeit 1–5 Sekunden), haben aber eine hohe Haltbarkeit (> 5000 Zyklen). Der Spannungsbereich beträgt 1–3 V, und eine Überspannung (>3 V) kann die Verfärbung beschleunigen (Zeit > 50 %), aber Gitterschäden verursachen (Stabilität reduziert >um 10 %). Temperaturerhöhungen (z. B. 60 °C) verkürzen die Reaktionszeit, indem sie die Ionendiffusionsrate (> 30 %) erhöhen, aber hohe Temperaturen (>100 °C) können eine Elektrolytzersetzung auslösen und die Betriebstemperatur (<80 °C) muss kontrolliert werden. Die Optimierung dieser Bedingungen kann die Leistung des Farbwechsels erheblich verbessern (20 % Steigerung des Wirkungsgrads> der Effizienz).

Elektrochrome Eigenschaften werden auf verschiedene Weise gemessen. Der Transmissionstest wurde durchgeführt, indem die Änderung des Transmissionsgrads vor und nach dem Anlegen der Spannung mit dem UV-Vis-Spektrometer aufgezeichnet wurde (Wellenlängengenauigkeit $\pm 1 \text{ nm}$) und die Verfärbungstiefe quantifiziert wurde (Fehler < 0,1%). Zur Bestimmung der Ladungsinjektions/-auswurfkapazität (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ mC}/\text{cm}^2$) wurde die zyklische Voltammetrie (CV) verwendet, die die Effizienz der Ioneninterkalation widerspiegelt. Die spektroskopische Analyse überwacht Änderungen der Absorptionspeaks (z. B. den 650-nm-Peak von W^{5+}), um den Mechanismus der Farbänderung aufzudecken. Die Tests wurden in einer kontrollierten Umgebung (Luftfeuchtigkeit < 50 %, Temperatur $25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) in Kombination mit REM (Auflösung < 1 μm) und XPS (Energieauflösung <0,1 eV) durchgeführt, um die Topographie und den chemischen Zustand zu analysieren und die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten (Fehler <5 %).

In Bezug auf die Anwendung eignet sich der monoclinic WO_3 aufgrund seiner stabilen elektrochromen Eigenschaften für grundlegende elektrochrome Bauelemente wie optische Schalter (Lebensdauer > 1000 Zyklen). Hexagonale kristalline und nanostrukturierte WO_3 eignen sich aufgrund ihrer schnellen Reaktionszeit (< 1 Sekunde) und ihrer hohen Farbwechseleffizienz (80–100 cm^2/C) für hocheffiziente intelligente Fenster (Energieeinsparung > 20 %, Lichtdurchlässigkeitsänderung > 70 %) und Displays (Reaktionszeit < 1 Sekunde). Die sich schnell ändernde Farbe der Sauerstoff-Vakanz-Struktur macht sie zu einem Potenzial in der dynamischen Optik (Marktgröße >50 Millionen US-Dollar/Jahr). Durch die Optimierung der polymorphen Form (hexagonal), Nano (Dicke < 100 nm) und des Komposits (z.B. $\text{WO}_3/\text{Graphen}$, mit einer 20%igen >Effizienzsteigerung) können die elektrochromen Eigenschaften

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

weiter verbessert werden und die flächendeckende Verwendung von gelbem Wolfram im Bereich der Smart Materials (Marktwachstum > 10%/Jahr).

5.10 Thermische Eigenschaften von gelbem Wolfram

Die thermische Stabilität von gelbem Wolfram (WO_3 , gelbes Wolframoxid) bezieht sich auf seine Fähigkeit, die Kristallstruktur und die chemische Zusammensetzung bei hohen Temperaturen aufrechtzuerhalten, was eine wichtige Leistung von gelbem Wolfram als Funktionsmaterial ist, das eng mit der Kristallform, dem Sauerstoffgehalt, der Morphologie und den äußeren Bedingungen zusammenhängt. Die thermische Stabilität von Wolfram bestimmt seine Eignung in den Bereichen Hochtemperaturkeramik (Temperaturbeständigkeit > 1000°C), Katalysatoren (Umwandlung > 90%), elektrochromen Bauelementen (> 1000 Zyklen) und Sensoren (Stabilität > 50 Stunden). Der Bereich der thermischen Stabilität, das Phasenübergangverhalten und die Zersetzungseigenschaften verschiedener Kristallformen sind unterschiedlich, und die thermische Analyse und In-situ-Charakterisierung können Einblicke in ihr thermisches Verhalten geben und eine Orientierungshilfe für Hochtemperaturanwendungen bieten.

Monokline Wolfram (Raumgruppe $P2_1/n$) ist die häufigste Struktur von WO_3 und weist eine hervorragende thermische Stabilität auf. Im Bereich der Raumtemperatur bis 330°C ist die monokline Kristallform mit einem Schmelzpunkt von bis zu 1473°C extrem stabil. Oberhalb von 330 °C geht die monokline Kristallform allmählich in die orthorhombische Kristallform ($Pnma$) über, und oberhalb von 740 °C geht sie weiter in die tetragonale Kristallform ($P4/nmm$) über, aber die chemische Zusammensetzung (WO_3) bleibt unverändert. So wird das monokline WO_3 beispielsweise mehrere Stunden lang bei 500 °C an der Luft kalziniert, wobei die Kristallstruktur und -chemie intakt bleiben (Massenverlust < 0,1 %) und damit für Hochtemperaturkeramiken (Härte > 600 MPa) geeignet ist. Die orthorhombische Form ist bei 330–740 °C stabil und die tetragonale Form ist stabil bei 740–1473 °C, aber diese Hochtemperaturphasen sind metastabil und kehren bei Abkühlung unter 330 °C in monokline Formen zurück. So ist z.B. die orthorhombische Form WO_3 in einer Oxidationsatmosphäre bei 600°C stabil und eignet sich für die Katalysatorunterstützung in Hochtemperatur-Oxidationsumgebungen (Umwandlung > 90%). Die hexagonale Kristallform ($P6/mmm$) ist bei 200–600 °C stabil, und die Porenstruktur lässt sich oberhalb von 600 °C leicht kollabieren und in eine monokline Kristallform überführen. So ist beispielsweise die hexagonale Form WO_3 in hydrothermalen Produkten bei 400 °C stabil, wandelt sich aber nach dem Kalzinieren bei 800 °C vollständig in monokline Form um, was ihre Hochtemperaturanwendungen einschränkt. Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) haben eine geringe thermische Stabilität und sind bei 300–500 °C stabil, oberhalb dessen sie anfällig für die Oxidation zu WO_3 oder die Zersetzung in WO_2 oder Metall W in einer reduzierenden Atmosphäre sind. Zum Beispiel wird $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ in einer 400 °C H_2 -Atmosphäre in WO_2 umgewandelt, was eine strenge Kontrolle der Atmosphäre erfordert, um die Leistung aufrechtzuerhalten.

Der Einfluss äußerer Bedingungen auf die Druckfestigkeit ist erheblich. Die Atmosphäre ist ein Schlüsselfaktor, in einer oxidierenden Atmosphäre (z. B. O_2 , 21 % Konzentration) kann WO_3 bis zum Schmelzpunkt (1473 °C) stabilisiert werden, und die Sauerstofffehlstellenstruktur (z. B. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) wird zu

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO₃ oxidiert (Oxidationsrate >95 %), wodurch die thermische Stabilität verbessert wird. Unter der Reduktionsatmosphäre (z. B. H₂, 5 % Konzentration) nimmt die Stabilität von WO₃ ab, der Sauerstoffverlust beginnt bei 400–600 °C und das Metall W wird bei 1000–1200 °C vollständig zu Metall W reduziert (Reduktionsrate >90 %), und die Hochtemperatur-Reduktionsumgebung sollte vermieden werden. Die Temperaturanstiegs- und -abfallrate beeinflusst das Phasenumwandlungsverhalten, und der schnelle Temperaturanstieg (>10 °C/min) kann den Phasenübergang oder die Zersetzung (Verzögerung >50 °C) aufgrund der kinetischen Hysterese verzögern, und die Heizrate (<5 °C/min) muss optimiert werden. Der Einfluss der Morphologie auf die Druckfestigkeit kann nicht ignoriert werden, und Nanostrukturen (wie Nanopartikel, Partikelgröße 20–200 nm) neigen aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie (>10%) und Oberflächendefekte (>10¹⁷ cm⁻³) und ihrer geringeren thermischen Stabilität als Schüttkörper bei niedrigeren Temperaturen (z.B. 50°C) zu Kornwachstum oder Phasenumwandlung (Korn > 50%). Zum Beispiel kann nano-WO₃ bei 600 °C monokline werden, während sich Bulk-WO₃ bei höheren Temperaturen (>1000 °C) stabilisieren kann.

Zur Messung der thermischen Stabilität wird eine Vielzahl von komplementären Methoden eingesetzt. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) bestimmt die Zersetzungstemperatur durch Überwachung der Massenänderung (Genauigkeit ±0,01 mg) und eignet sich zur Bewertung von Oxidations- oder Reduktionsreaktionen (Massenverlust <0,1%). Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) erkennt endotherme/exotherme Phasenwechsel-Peaks (mit einer Genauigkeit von ±0,1 J/g) und kann die Kristallübergangstemperatur genau bestimmen (z. B. monokline zu orthogonale Übergangstemperatur von 330 °C). Die Hochtemperatur-Röntgenbeugung (XRD, Auflösung ± 0,01°) verfolgt den Übergang der Kristallform in Echtzeit und liefert Daten über Änderungen der Gitterparameter (Fehler < 0,1%). Diese Methoden werden unter kontrollierter Atmosphäre (O₂- oder N₂-Fluss, < 1 ppm Verunreinigungen) und Temperatur (Genauigkeit ±1 °C) durchgeführt, kombiniert mit REM (Auflösung <1 µm), um Topographieänderungen zu analysieren und die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten (Fehler <5%).

Der Mechanismus der thermischen Stabilität ergibt sich aus der Winkelverbindung des WO₆-Oktaeders und der Eigenstabilität des Kristallgitters. Die hohe Bindungsenergie der W-O-Bindung (ca. 600–700 kJ/mol) sorgt für strukturelle Integrität bei hohen Temperaturen und macht WO₃ in einer oxidierenden Atmosphäre bis 1473 °C beständig. Sauerstoffgesättigtes WO₃ (z. B. monokline Kristallform) weist aufgrund der hohen Bindungsdichte (>95 %) eine ausgezeichnete thermische Stabilität auf, während sauerstofffreie Strukturen (z. B. W₁₈O₄₉) aufgrund der verringerten Bindungsdichte (<90 %) anfällig für Zersetzung oder Oxidation sind. Der Phasenübergang wird durch thermische Schwingungen angetrieben, und die oktaedrische Umlagerung führt zu einem kristallinen Übergang (z. B. 330°C monokline - orthogonal), verändert aber nicht die chemische Zusammensetzung. Der Oberflächeneffekt von Nanostrukturen verringert die Gitterstabilität (die Phasenübergangstemperatur sinkt >50 °C), und die thermische >Stabilität muss durch Compoundieren (z. B. WO₃/Graphen) um 20 % verbessert werden.

5.10.2 Wärmeausdehnungseigenschaften von Wolfram

Die Wärmeausdehnungseigenschaften von gelbem Wolfram werden durch den Wärmeausdehnungskoeffizienten (CTE, Einheit: K⁻¹) charakterisiert, der die durch steigende Temperatur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

verursachte Volumen- oder Längenänderung widerspiegelt. Diese Leistung hängt eng mit der Kristallstruktur, den Bindungseigenschaften von W-O-Bindungen, der Morphologie und den äußeren Bedingungen zusammen und wirkt sich direkt auf die Anwendung von gelbem Wolfram in den Bereichen Hochtemperaturkeramik (Temperaturbeständigkeit $\gg 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), elektrochrome Bauelemente (1000 Zyklen), Sensoren (Stabilität > 50 Stunden) und Präzisionsoptik (Verformung $< 0,1\%$) aus. Die Unterschiede in den Wärmeausdehnungseigenschaften sind auf die Symmetrie der Kristallform, der Porenstruktur und der Defektzustände zurückzuführen, und die hohe Temperaturstabilität (Verformungsreduzierung $> 20\%$) und die Anwendungsleistung können durch genaue Messungen und Mechanismenanalysen optimiert werden.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Wolfram verschiedener Kristallformen zeigte signifikante Unterschiede. Der lineare CTE der monoklinen Kristallform (Raumgruppe $P2_1/n$) beträgt $8\text{--}12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bei $20\text{--}300^{\circ}\text{C}$, mit anisotroper Ausdehnung aufgrund der Neigung des WO_6 -Oktaeders mit einer anisotropen Ausdehnung von etwa $10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ in der a-Achse, $9 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ in der b-Achse und $12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ in der c-Achse. Diese Anisotropie macht es notwendig, gerichtete thermische Spannungen (Spannung $< 50\text{ MPa}$) in Präzisionsgeräten zu berücksichtigen. Die orthogonale Kristallform (Pnma) hat einen WAK von $7\text{--}10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bei $330\text{--}740^{\circ}\text{C}$ und eine tetragonale Kristallform ($P4/nmm$) von $6\text{--}9 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bei $740\text{--}1473^{\circ}\text{C}$, mit hoher Symmetrie für eine gleichmäßigere Ausdehnung und etwas größerer Ausdehnung der c-Achse (ca. $10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), wodurch sie für hochtemperaturstabile Anwendungen geeignet ist (z. B. Elektrodenmaterialien, 1000 Zyklen). Die hexagonale Kristallform ($P6/mmm$) hat einen höheren CTE von $10\text{--}14 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, was die Dichte der Porenstruktur verringert und den thermischen Schwingungseffekt verstärkt, aber sie neigt bei hohen Temperaturen ($>600^{\circ}\text{C}$) zum Kollaps der Poren, was ihre Anwendung einschränkt. Der CTE von Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) kann $15 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ erreichen, und die Defekte verringern die Dichte der W-O-Bindungen, schwächen die Steifigkeit des Gitters und führen zu einer signifikanten Ausdehnung, so dass es notwendig ist, die Szene hoher thermischer Spannungen (Spannung $> 100\text{ MPa}$) zu vermeiden.

Der Einfluss der Kristallform auf die Druckfestigkeit ist auf die strukturellen Eigenschaften zurückzuführen. Die geringe Symmetrie der monoklinen Form führt zu einer anisotropen Expansion, und die hohe Steifigkeit der W-O-Bindung (Bindungsenergie $600\text{--}700\text{ kJ/mol}$) begrenzt die Expansionsamplitude ($<12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$). Die hohe Symmetrie der orthogonalen und tetragonalen Kristallformen verteilt die thermische Schwingungsenergie, hat einen niedrigen CTE ($6\text{--}10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) und dehnt sich gleichmäßig aus, wodurch es für Präzisions-Hochtemperaturgeräte geeignet ist (Verformung $< 0,1\%$). Die hexagonale Porenstruktur reduziert die Gitterdichte (ca. $6,5\text{--}7\text{ g/cm}^3$), und der Ausdehnungskoeffizient steigt durch thermische Schwingungen ($>10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), aber der Porenkollaps bei hohen Temperaturen kann zu strukturellem Versagen führen. Sauerstofffreie Strukturen (z. B. violetter Wolframoxid) haben aufgrund von Defekten eine verringerte W-O-Bindungsdichte ($<90\%$) und eine erhebliche Wärmeausdehnung ($15 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) und erfordern streng kontrollierte Bedingungen (Temperatur $<500^{\circ}\text{C}$) in Hochtemperaturanwendungen.

Der Einfluß äußerer Bedingungen auf die Druckfestigkeit kann nicht außer Acht gelassen werden. Der Temperaturbereich ist kritisch, und in der Nähe des Phasenübergangspunkts (z. B. 330°C monokline \rightarrow

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

orthogonale, 740 °C orthogonale →Quad) kann der CTE abrupt sein (Zunahme oder Abnahme um >20 %) und Volumenänderungen (etwa 0,5–1 %) können aufgrund des kristallinen Übergangs auftreten. Die Morphologie hat einen signifikanten Einfluss auf die Druckfestigkeit, und der CTE von Nanostrukturen (z. B. Nanopartikel, Partikelgröße 20–200 nm) ist aufgrund von Oberflächeneffekten und hoher Oberflächenenergie (>10 %) um 10–15 % höher als der von Volumenkörpern, z. B. kann nano-WO₃ CTE $13\text{--}16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ erreichen. Verunreinigungen oder Dotierungen (z. B. Na⁺, Dotierung 0,1–1 at%) beeinflussen das Quellverhalten, indem sie die Stärke der W-O-Bindung verändern (Bindungsenergie um >5 % reduziert) und der Verunreinigungsgehalt (<50 ppm) kontrolliert werden muss. Durch die Optimierung dieser Bedingungen kann die Wärmeausdehnung effektiv reguliert werden (CTE-Reduzierung > 10%).

Der Wärmeausdehnungskoeffizient wird auf verschiedene Weise gemessen. Die Hochtemperatur-Röntgenbeugung (XRD, Auflösung $\pm 0,01^\circ$) berechnet $\text{CTE}(\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T))$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \times 10^{-6}$ durch Messung von Gitterparametern in Abhängigkeit von der Temperatur (K^{-1}), geeignet für die anisotrope Expansion. Die thermomechanische Analyse (TMA) misst direkt Änderungen der Probenlänge (\pm Genauigkeit von 0,1 μm) für Volumen- und dünne Schichten (Dicke > 1 μm). Das Dilatometer erfasst die Volumenausdehnung des Blocks (mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01\%$) und ist für große Proben (> 10 mm) geeignet. Die Tests wurden in kontrollierter Atmosphäre (N₂ oder O₂, Verunreinigungen <1 ppm) und Temperatur (Genauigkeit ± 1 °C) in Kombination mit REM (Auflösung < 1 μm) durchgeführt, um Topographieänderungen zu analysieren und die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten (Fehler <5 %).

Der Mechanismus der Wärmeausdehnung ergibt sich aus der thermischen Schwingung der W-O-Bindung und der Änderung der Gitterstruktur. Durch den Temperaturanstieg wird die Länge der W-O-Bindung leicht erhöht (ca. 0,001–0,002 Å/100°C), und die erhöhte thermische Schwingung führt zu einer Ausdehnung des Gitters. Hochsymmetrische Kristallformen (z. B. orthogonal, tetragonal) reduzieren den CTE ($< 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) durch gleichmäßige Verteilung der Schwingungsenergie, während Porenstrukturen (hexagonal) und Sauerstoffleerstellen die Schwingungseffekte verstärken und den CTE erhöhen ($> 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Phasenübergänge (z. B. monokline → orthogonale) induzieren oktaedrische Umlagerungen mit einer leichten Volumenzunahme (0,5–1%), was zu einer vorübergehenden Anomalie führt (> 20% Anstieg des CTE). Der Oberflächeneffekt von Nanostrukturen erhöht den CTE leicht, indem er die Korngrenzschwingung (>10%) erhöht, und die Wärmeausdehnungsleistung muss durch Compoundieren (z. B. WO₃/SiO₂) optimiert werden (CTE > um 15 % reduziert).

5.11 Gasempfindlichkeit von gelbem Wolfram

Die Gasempfindlichkeit von Wolframgelb (WO₃, gelbes Wolframoxid) bezieht sich auf seine Fähigkeit, in einer bestimmten Gasumgebung reversible Änderungen der elektrischen oder optischen Eigenschaften zu erfahren, was es zu einem Schlüsselmaterial im Bereich der Gassensoren macht. Die Gasempfindlichkeit hängt eng mit der Kristallstruktur, den Oberflächeneigenschaften, der spezifischen Oberfläche und dem elektronischen Zustand zusammen, was das Anwendungspotenzial von gelbem Wolfram in der Umweltüberwachung (NO₂-Nachweisgrenze <0,1 ppm), der industriellen Sicherheit (H₂-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nachweisempfindlichkeit >100) und der Gesundheitsdiagnose (NH₃-Nachweisgrenze <1 ppm) bestimmt. Als n-Halbleiter weist gelbes Wolfram durch Adsorption von Oberflächengasen unterschiedliche Reaktionseigenschaften auf oxidierende Gase (z. B. NO₂, O₃) und reduzierende Gase (z. B. H₂, CO) auf.

Die gassensorischen Eigenschaften von gelbem Wolfram variieren je nach Kristallform, Morphologie und Defektzuständen. Die monokline Kristallform (Raumgruppe P2₁/n) weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber oxidierenden Gasen (z.B. NO₂, O₃) auf, da die Leitfähigkeit nach Adsorption oxidierender Gase an der Oberfläche deutlich reduziert (>50%) ist, die Reaktion auf reduzierende Gase (z.B. H₂, CO) jedoch schwach ist (Empfindlichkeit <10). Die hexagonale Kristallform (P6/mmm) weist aufgrund ihrer Porenstruktur und ihrer hohen spezifischen Oberfläche (10–30 m²/g) eine hohe Empfindlichkeit (S≈50–200) gegenüber einer Vielzahl von Gasen (z.B. NO₂, NH₃, H₂S) auf und verbessert die Diffusion und Adsorption von Gasmolekülen (Adsorptionsrate >80%). Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. W₁₈O₄₉) nehmen als Reaktion auf reduzierende Gase (z. B. H₂, CO) aufgrund der großen Anzahl von Defektzuständen und oberflächenaktiven Stellen (>10¹⁷ cm⁻³) signifikant zu, und die Empfindlichkeit kann das 10- bis 100-fache der von reinem WO₃ erreichen, wodurch es für die Detektion von Gas in niedrigen Konzentrationen (<1 ppm) geeignet ist. Nanostrukturen (z. B. Nanodrähte, Nanoblätter, Partikelgrößen 20–200 nm) zeichnen sich in Hochleistungssensoren durch eine ultrahohe spezifische Oberfläche (30–60 m²/g) und einen kurzen Trägertransportweg (<10 nm), eine kurze Ansprechzeit (<10 Sekunden) und eine hohe Empfindlichkeit (S>100) aus.

Das gasempfindliche Verhalten von gelbem Wolfram beruht auf den elektrischen Veränderungen, die durch die Adsorption von Gasen an der Oberfläche induziert werden. Oxidierende Gase (z. B. NO₂) adsorbieren an der Oberfläche von WO₃ und fangen freie Elektronen ein, um NO₂⁻ zu bilden, wodurch die Leitungsbandelektronen von n-Typ-Halbleitern erschöpft werden, was zu einer Abnahme der Leitfähigkeit (> 50%) führt. Die Reaktion ist: NO₂ + e⁻ → NO₂⁻. Reduzierende Gase (z. B. H₂) reagieren mit an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffspezies (O⁻ oder O²⁻), wodurch Elektronen wieder in das Gitter abgegeben werden, wodurch die Leitfähigkeit (> 100 %) erhöht wird. Die Reaktion ist: H₂ + O⁻ → H₂O + e⁻. Die hexagonale Porenstruktur (Porengröße >1 nm) sorgt für mehr Adsorptionsstellen (>30% Steigerung), und der Defektzustand der Sauerstoffleerstellen (>10¹⁸ cm⁻³) erhöht die Oberflächenaktivität und verbessert die Gasempfindlichkeit deutlich (Empfindlichkeit > 50%). Die kurzen Diffusionswege und Oberflächendefekte der Nanostrukturen beschleunigen die Wechselwirkung von Gasmolekülen mit Elektronen weiter (die Reaktionsgeschwindigkeit > um 20% erhöht). Die geringe spezifische Oberfläche (2–10 m²/g) und die begrenzten Adsorptionsstellen der monoklinen Form begrenzen ihre Reaktion auf reduzierende Gase (S<20).

Zu den wichtigsten Parametern für die Leistung der Gasmessung gehören Empfindlichkeit, Ansprechzeit und Betriebstemperatur. Die Empfindlichkeit (S) ist definiert als R_a/R_g (Widerstand in Luft/Widerstand im Zielgas) für oxidierende Gase oder R_g/R_a für reduzierende Gase. Die Empfindlichkeit der monoklinen Kristallform gegenüber NO₂ beträgt 5–20, und die hexagonale Kristallform und Nanostruktur kann 50–200 erreichen, was eine hervorragende Gasselektivität zeigt. In Bezug auf die Reaktionszeit beträgt die monokline Kristallform 10–60 Sekunden, was auf die langsamere Ionen- und Elektronendiffusion zurückzuführen ist (Diffusionskoeffizient <10⁻¹³ cm²/s); Die Reaktionszeit der Nanostruktur und der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Sauerstoff-Fehlstellenstruktur beträgt aufgrund des kurzen Weges und der hohen Oberflächenaktivität < 10 Sekunden (Diffusionskoeffizient um >50% erhöht). Die Betriebstemperatur liegt in der Regel bei 200–400 °C, und Sauerstoff-Vakanzstrukturen (z. B. $W_{18}O_4^{\circ}F$) können bei niedrigeren Temperaturen (100–200 °C) effizient betrieben und den Energieverbrauch (<1 mW/cm²) senken. Diese Parameter können durch Optimierung der Kristallform und -morphologie weiter verbessert werden (Sensitivität > 30%).

Der Einfluss äußerer Bedingungen auf die Druckfestigkeit ist erheblich. Die Temperatur ist entscheidend, hohe Temperaturen (200–400 °C) verbessern die Gasadsorption und Reaktionsgeschwindigkeit (Rate >50 %) und erhöhen die Empfindlichkeit, aber zu hohe Temperaturen (>500 °C) können die Selektivität (> 20 %) aufgrund der verringerten Sauerstoffadsorption an der Oberfläche verringern. Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Druckfestigkeit kann nicht ignoriert werden, Wasserdampf (Feuchtigkeit >50 %) konkurriert um Adsorptionsstellen, wodurch die Empfindlichkeit verringert wird (> 30 %), der Betrieb in einer Umgebung mit niedriger Luftfeuchtigkeit (<30 %) oder die Verbesserung durch Oberflächenmodifikation (z. B. hydrophobe Beschichtungen). Die Dotierung (z. B. Au, Pt, Dotierung 0,1–1 Gew.-%) verbessert die Reaktion auf H₂ und CO (Sensitivität > 100 %) durch katalytische Effekte erheblich, z. B. kann die Nachweisgrenze von H₂ für H₂ mit Pt-dotiertem WO₃ bei <0,1 ppm liegen. Durch die Optimierung dieser Bedingungen kann die Leistung der Gasmessung erheblich verbessert werden (Ansprechzeit > 20 %).

Die Gasempfindlichkeit wird hauptsächlich durch elektrische und optische Tests gemessen. Bei der Leitfähigkeitsprüfung wird mit vier Sonden (Genauigkeit ±0,1 μS/cm) die Widerstandsänderung des Gases vor und nach der Adsorption erfasst und die Empfindlichkeit berechnet ($S = R_a/R_0$ oder R_0/R_a mit einem Fehler von <5%). Der Dynamic Response Test überwacht die Ansprech- und Erholungszeit (Genauigkeit ±0,1 Sekunden) und steuert die Gaskonzentration (<1 ppm Abweichung) und die Temperatur (±1 °C). Die UV-Vis-Spektroskopie (Wellenlängengenauigkeit ±1 nm) zur Analyse von Änderungen optischer Eigenschaften (z.B. Erhöhung des Absorptionspeaks bei 650 nm nach NO₂-Adsorption) eignet sich für optische Gassensoren. Die Tests wurden in einer stabilen Atmosphäre (N₂ oder Luft, Verunreinigungen <1 ppm) und Feuchtigkeit (<30%) in Kombination mit REM (Auflösung <1 μm) und XPS (Energieauflösung <0,1 eV) durchgeführt, um die Oberflächentopographie und den chemischen Zustand zu analysieren und die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten (Fehler <5%).

Die Gasempfindlichkeit von Wolfram wird häufig in Gassensoren verwendet. Aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber NO₂ (S≈10–20, Nachweisgrenze von 10 ppm) wird monoclinic WO₃ für die Umweltüberwachung eingesetzt, wie z.B. Luftqualitätssensoren (NO₂-Abscheiderate > 90%). Hexagonale kristalline Nanodrähte zeichnen sich bei der NH₃-Detektion (Nachweisgrenze < 1 ppm) aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche (>30 m²/g) und ihres schnellen Ansprechverhaltens (< 10 Sekunden) für die Überwachung industrieller Emissionen (Empfindlichkeit > 100) aus. Die hohe Empfindlichkeit (S>100) von Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. $W_{18}O_4^{\circ}$) gegenüber H₂ und CO macht sie geeignet für die Detektion brennbarer Gase (H₂-Nachweisgrenze < 0,1 ppm) für die industrielle Sicherheit (Ansprechzeit <5 Sekunden).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.12 Gelb-Wolfram-Redox-Reaktionen

Wolframgelb (WO_3 , gelbes Wolframoxid) ist ein wichtiges Übergangsmetalloxid, dessen Redoxreaktionseigenschaften auf die Polyvalenz von Wolfram (+6, +5, +4, 0) und die Vielfalt der Kristallstruktur zurückzuführen sind. Diese Reaktionen haben ein breites Anwendungsspektrum in der Katalyse (Umwandlung > 90 %), Energiespeicherung (spezifische Kapazität > 500 F/g), Gassensoren (Empfindlichkeit > 100) und Hydrometallurgie (Wolframrückgewinnung > 95 %). Redoxreaktionen beinhalten die Reduktion von WO_3 zu Verbindungen mit niedriger Valenz (z. B. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, WO_2 oder Metall W) oder die Oxidation von Wolframoxiden mit niedriger Valenz zu WO_3 , abhängig von der Kristallform, der Morphologie und den Reaktionsbedingungen. Im Folgenden finden Sie einen Überblick über die Redoxreaktion von gelbem Wolfram in einfacher, aber professioneller Sprache, der die Reaktionsart, den Mechanismus, die Kristallform und den Einfluss der Morphologie, die bedingte Wirkung, die Messmethode und Anwendungsbeispiele abdeckt.

Die Redoxreaktion von gelbem Wolfram umfasst hauptsächlich die Oxidationsreaktion (WO_3 wird reduziert) und die Reduktionsreaktion (niedervalentes Wolfram wird oxidiert), die in gasförmigen, flüssigen oder elektrochemischen Umgebungen auftreten kann. Bei der Gasphasenreduktion verliert WO_3 in einer reduzierenden Atmosphäre Sauerstoff (z. B. H_2 , CO) und bildet Valenzverbindungen. Zum Beispiel wird WO_3 in H_2 bei 400–600 °C (Umwandlungsrate >90 %) in WO_2 umgewandelt, und 1000–1200 °C können das Metall W weiter erzeugen. Bei der Flüssigphasenreduktion wandelt ein starkes Reduktionsmittel (z. B. NaBH_4) WO_3 in $\text{W}_{18}\text{O}_{44}$ um, das bei Raumtemperatur in einer 0,1 M NaBH_4 -Lösung gerührt wird, mit einer Ausbeute von >85 %. Die elektrochemische Reduktion wird häufig in elektrochromen Geräten verwendet, indem Elektronen und Ionen (z. B. H^+) mit einem angelegten elektrischen Feld injiziert werden, um M_xWO_3 zu bilden (z. B. H_xWO_3 , Durchlässigkeit auf <20 % reduziert). Umgekehrt wird niedrigwertiges Wolfram (z. B. $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$) in einer oxidierenden Atmosphäre (z. B. O_2 , 300–500 °C) oder in einem Oxidationsmittel (z. B. H_2O_2 , 50–100 °C) mit einer Umwandlungsrate von mehr als 95 % zu WO_3 oxidiert.

Der Reaktionsmechanismus beruht auf der Änderung der Wolframoxidationsstufe und dem Gewinn und Verlust von Gittersauerstoff. Bei der Reduktionsreaktion wird ein Reduktionsmittel (z. B. H_2) an der Oberfläche von WO_3 adsorbiert und reagiert mit Gittersauerstoff zu H_2O , wobei eine Sauerstofflücke (> 10^{18} cm^{-3}) entsteht, die zu W^{5+} (z. B. $\text{W}_{18}\text{O}_{42}$) oder W^{4+} (z. B. WO_2) reduziert wird. Bei der elektrochemischen Reduktion werden Elektronen und M^+ (z. B. H^+) in das Kristallgitter injiziert, um ein Farbzentrum (600–800 nm Absorption) zu bilden, was zu einer Farbänderung führt. Bei der Oxidationsreaktion füllt O_2 Sauerstofflücken und W^{5+} oder W^{4+} wird zu W^{6+} oxidiert, wodurch die WO_3 -Struktur wiederhergestellt wird. Die hohe Bindungsenergie der W-O-Bindung (600–700 kJ/mol) ermöglicht es, die Reaktion durch hohe Temperaturen oder starke Reagenzien voranzutreiben, während die Sauerstoffvakanz die Aktivierungsenergie (> 30%) reduziert und die Reaktion beschleunigt. Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform (Porengröße > 1 nm) fördert die Gas-/Ionendiffusion (Geschwindigkeitserhöhung >50 %), und Defektzustände verbessern den Elektronentransfer (> Erhöhung um 50 %).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Kristallform und -morphologie beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit und das Produkt erheblich. Die monokline Kristallform (P2₁/n) begrenzt die Diffusion aufgrund ihrer kompakten Struktur (Dichte $\approx 7,16 \text{ g/cm}^3$) und die Reaktionsgeschwindigkeit ist langsamer (z. B. wird WO₂ bei 500 °C H₂ erzeugt, und die Umwandlungsrate beträgt <80 %). Die Porenstruktur der hexagonalen Kristallform (P6/mmm) (spezifische Oberfläche 10–30 m²/g) beschleunigt Reaktionen, wie z.B. die Bildung von W₁₈O₄₉ (Umwandlung >90%) bei 400°C H₂ mit einer elektrochemischen Ansprechzeit von nur 1–5 Sekunden. Sauerstoff-Fehlstellenstrukturen (z. B. W₁₈O₄₉) reduzieren die Aktivierungsenergie aufgrund von defekten Zuständen ($>10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und reagieren schneller (z. B. oxidiert zu WO₃ in Luft bei 300 °C, mit einem Wirkungsgrad von >95 %). Nanostrukturen (Partikelgröße 20–200 nm) mehr als doppelt so hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche (30–60 m²/g) und Oberflächendefekte ($>10^{17} \text{ cm}^{-3}$), z.B. elektrochemische Farbwechselzeit < 1 Sekunde.

Die Reaktionsbedingungen sind entscheidend für den Einfluss der Druckfestigkeit. Der Temperaturanstieg beschleunigt die Reaktion: WO₂ wird bei 400–600 °C durch Gasphasenreduktion erzeugt, und Metall W wird bei 1000–1200 °C erzeugt; Die Oxidation ist bei 300–500 °C am effektivsten; Die Flüssigkeit sollte für einen maximalen Wirkungsgrad eine Temperatur von 50–100 °C haben (Ausbeute > 90 %). Eine reduzierende Atmosphäre (z. B. H₂) fördert die WO₃-Reduktion, eine oxidierende Atmosphäre (z. B. O₂) treibt die Oxidation voran und eine inerte Atmosphäre (z. B. N₂) verlangsamt die Reaktion (Geschwindigkeitsreduktion >50%). Hohe Konzentrationen von Reagenzien (z. B. 1 M NaBH₄ oder 30 % H₂O₂) oder ein Potential von 1–3 V erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit (> 100 %), aber ein zu hohes Potential (>3 V) kann die Struktur schädigen (die Stabilität > um 10 % reduziert). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Nanostruktur ist schnell (100 % > Anstieg), und die Dotierung von Pt oder Au (0,1–1 Gew.-%) erhöht die Effizienz durch katalytische Wirkung (> 30 %).

Zur Charakterisierung von Redoxreaktionen wird eine Vielzahl von Methoden eingesetzt, um die Datengenauigkeit zu gewährleisten (Fehler <5%). Die chemische Analyse erfolgte durch Wiegen (Genauigkeit $\pm 0,01 \text{ mg}$) zur Berechnung der Umwandlung und ICP-MS (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ ppm}$) zur Bestimmung der Wolframoxidationsstufe. XPS (Energieauflösung <0,1 eV) wurde verwendet, um das W⁶⁺/W⁵⁺-Verhältnis zu analysieren, und UV-Vis-Spektroskopie (Wellenlängengenauigkeit $\pm 1 \text{ nm}$) wurde verwendet, um die Absorption des Farbzentrums zu detektieren. XRD (Auflösung $\pm 0,01^\circ$) und REM (Auflösung < 1 μm) wurden verwendet, um Veränderungen der Kristallform und -morphologie zu analysieren. Zu den elektrochemischen Messungen gehören CV (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ mV}$) und EIS (Auflösung $\pm 0,1 \Omega$), in-situ-Hochtemperatur-XRD und Infrarotspektroskopie (Auflösung $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$), um den Reaktionsprozess in Echtzeit zu überwachen. Der Test erfordert die Kontrolle der Temperatur ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), der Atmosphäre (Verunreinigungen < 1 ppm) und der Luftfeuchtigkeit (<30 %).

Die Redoxreaktion von gelbem Wolfram hat in vielen Bereichen wichtige Anwendungen. In der Katalyse katalysiert W₁₈O₄₉ die CO-Oxidation (Umwandlungsrate >90%) durch den W⁶⁺↔W⁵⁺-Zyklus zur Abgasreinigung (Marktgröße > 100.000 USD/Jahr). Die elektrochemische Reaktion erzeugt M_xWO₃, das in intelligenten Fenstern (70 % Änderung des Transmissionsgrads) und Superkondensatoren (spezifische Kapazität > 500 F/g, 5000 Zyklen) verwendet wird. Der Sensor reduziert die Leitfähigkeit (Empfindlichkeit >100) mit NO₂-Reduktion WO₃ und einer Nachweisgrenze von < 0,1 ppm. In der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Hydrometallurgie wird WO_3 zu WO_4^{2-} oxidiert, und die Wolframgewinnungsrate beträgt $>95\%$. Bei der Photokatalyse werden aktive Zentren durch Redox erzeugt, und der Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion liegt bei $>1\text{ mmol/h}\cdot\text{g}$.

Die Redoxreaktion von gelbem Wolfram ist der Kern seiner chemischen Aktivität, und die hexagonale Kristallform und Nanostruktur beschleunigen die Reaktion (Geschwindigkeitserhöhung um $>100\%$) aufgrund der Porenkanäle und der hohen spezifischen Oberfläche ($>30\text{ m}^2/\text{g}$), und die Aktivierungsenergie wird durch Sauerstoffleerstände reduziert ($>$ Abnahme um 30%). Temperatur ($300\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$), Atmosphäre (H_2/O_2), Spannung ($1\text{--}3\text{ V}$) und Dotierung (Pt, Au) sind wichtige regulatorische Faktoren. In Zukunft können Komposite (z. B. $\text{WO}_3/\text{Graphen}$, $>$ bis zu 50% effizienter), Tieftemperaturreaktionen ($<100\text{ }^\circ\text{C}$) und in-situ-Charakterisierung (zeitliche Auflösung $<1\text{ ms}$) weiter optimiert werden, um ihre Anwendungen in der Katalyse, Energiespeicherung und Sensorik zu fördern.

5.13 Säure-Base-Reaktion von gelbem Wolfram

Als amphoterer Oxid zeigt gelbes Wolframoxid in sauren und alkalischen Umgebungen unterschiedliche chemische Verhaltensweisen, und seine Säure-Base-Reaktionseigenschaften hängen eng mit der Kristallstruktur, den Oberflächeneigenschaften und den Reaktionsbedingungen zusammen. Diese amphotere Eigenschaft macht es zu einer wichtigen Anwendung in den Bereichen Wolframextraktion, Katalysatorherstellung und Materialstabilitätsforschung. WO_3 reagiert in einem sauren Milieu langsam und produziert in der Regel unlösliches Wolframat, während es sich in einem alkalischen Milieu leicht zu löslichem Wolframat auflöst. Durch die Analyse von Säure-Base-Reaktionsmechanismen, Einflüssen der Kristallform und bedingten Effekten ist es möglich, ihre chemischen Eigenschaften und industriellen Anwendungen zu optimieren.

Wolfram ist in saurer Umgebung weniger reaktiv und weist eine hohe chemische Stabilität auf. In schwachen Säuren (z. B. CH_3COOH , $\text{pH}\approx 2,5$) ist WO_3 aufgrund seiner hohen Beständigkeit gegen H^+ -Angriff durch schwache Säuren aufgrund seiner W-O-Bindung (Bindungsenergie $600\text{--}700\text{ kJ/mol}$) nahezu nicht reaktiv (Löslichkeit $<0,01\text{ g/L}$). In starken Säuren (z.B. HCl , H_2SO_4 , 6 M) reagiert WO_3 langsam zu unlöslicher Wolframsäure (H_2WO_4). Die Reaktion war: $\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4$ und H_2WO_4 hatten eine geringe Löslichkeit ($0,1\text{--}0,5\text{ g/L}$) und lagen oft als Niederschlag vor. So wird WO_3 in 6 M HCl über mehrere Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und löst nur eine geringe Menge in einem H_2WO_4 -Niederschlag (Löslichkeit $<5\%$). Der Reaktionsmechanismus besteht darin, dass H^+ die W-O-Bindungen auf der WO_3 -Oberfläche angreift und die oktaedrische Struktur zerstört, um H_2WO_4 zu bilden, aber das enge Gitter der monoklinen Kristallform (Dichte $\approx 7,16\text{ g/cm}^3$) schränkt das weitere Eindringen von H^+ ein, was zu einer langsamen Reaktionsgeschwindigkeit führt (Rate $<0,1\text{ mg/min}$). Diese Eigenschaft macht WO_3 wertvoll für Stabilitätsstudien in saurer Umgebung (Korrosionsbeständigkeit $>80\%$).

Gelbwolfram hat eine hohe Reaktivität in alkalischer Umgebung und lässt sich leicht mit starken Laugen (wie NaOH , KOH) zu löslichem Wolframat reagieren, und die Reaktion ist schnell und gründlich. Die Reaktion war: $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ zur Erzeugung löslicher WO_4^{2-} Ionen (Löslichkeit $>100\text{ g/L}$). Zum Beispiel löst sich WO_3 , das mehrere Stunden in einer 10% igen NaOH -Lösung (ca. $2,5\text{ M}$)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gekocht wurde, vollständig auf (Löslichkeit >95%), wodurch eine transparente Na_2WO_4 -Lösung entsteht. Der Reaktionsmechanismus besteht darin, dass OH^- die W-O-Bindung aufbricht und WO_6 -Oktaeder zu WO_4^{2-} dissoziiert, und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt signifikant mit der Alkalikonzentration und der Temperatur an (Geschwindigkeitserhöhung >50%). Bei hohen Basenkonzentrationen (>5 M) und hohen Temperaturen (>100 °C) kann die Reaktion in wenigen Minuten abgeschlossen werden (Auflösungszeit < 10 Minuten). Diese Eigenschaft wird häufig bei der hydrometallurgischen Extraktion von Wolfram (Rückgewinnung >95%) und der Herstellung von Katalysatorvorläufern genutzt.

Die Kristallform und die Morphologie von Wolfram haben einen erheblichen Einfluss auf die Druckfestigkeit. Aufgrund der engen dreidimensionalen Netzwerkstruktur (Porosität <5%) weist die monokline Kristallform ($\text{P}2_1/n$) weniger W-O-Bindungen auf der Oberfläche auf und eine langsamere Säure-Base-Reaktionsgeschwindigkeit (Löslichkeit reduziert >30%) auf. Die Porenstruktur (Porengröße >1 nm) der hexagonalen Kristallform ($\text{P}6/mmm$) vergrößerte die Oberflächenexpositionsfläche (spezifische Oberfläche 10–30 m^2/g), erhöhte die Alkalilöslichkeit signifikant (die Löslichkeit erhöhte sich um >50%) und die Reaktionsgeschwindigkeit im sauren Milieu wurde leicht erhöht (> 20%). Die Sauerstoff-Fehlstellenstruktur (z. B. $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$) schwächt aufgrund des Defektzustands die Gitterstabilität (Bindungsdichte <90 %) und die Säure-Base-Reaktionsgeschwindigkeit wird weiter beschleunigt (> 40 %). Nanostrukturen (z.B. Nanopartikel, Nanoblätter, Partikelgröße 20–200 nm) weisen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche (30–60 m^2/g) und der großen Anzahl an oberflächenaktiven Zentren (> 10^{17} cm^{-3}) eine signifikant höhere Säure-Base-Reaktionsgeschwindigkeit auf (>10%ige Steigerung) auf, z.B. kann nano WO_3 in wenigen Minuten in 1 M NaOH vollständig aufgelöst werden (Auflösungszeit <5 Minuten).

Die Reaktionsbedingungen sind entscheidend für die Wirkung der Druckfestigkeit. Der Temperaturanstieg förderte die Säure-Base-Reaktion erheblich, und die Auflösungsrate bei 80 °C war um >50 % höher als bei 25 °C in einem sauren Milieu. In alkalischem Milieu ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei 100 °C 2-3 mal höher als bei 60 °C (Geschwindigkeitserhöhung > 100 %). Die Konzentration von Säure oder Base hat einen signifikanten Einfluss auf die Druckfestigkeit, und hohe Konzentrationen von Säure (z. B. 6 M HCl) oder Base (z. B. 5 M NaOH) erhöhen die Löslichkeit (> um 80 %) und die Reaktionsgeschwindigkeit (> 100 %), indem sie das chemische Potenzial von H^+ oder OH^- erhöhen. Darüber hinaus beschleunigten die Rührgeschwindigkeit (>200 U/min) und die Partikelgröße (<200 nm) die Reaktion weiter (Geschwindigkeit > 30 %), indem sie den Stofftransport verbesserten. Durch die Optimierung dieser Bedingungen kann die Effizienz der Reaktion deutlich verbessert werden (Löslichkeit > 95%).

Die Messung der Säure-Base-Reaktionseigenschaften erfolgt hauptsächlich durch chemische und physikalische Analysen. Die Auflösungsrate (mg/min) wurde berechnet, indem der Massenverlust der WO_3 -Probe in einer sauren/alkalischen Lösung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ mg gewogen wurde. Die Ultraviolett-Spektroskopie (UV-Vis, Wellenlängengenauigkeit ± 1 nm) überwacht die charakteristischen Absorptionspeaks von WO_4^{2-} in Lösung (z.B. 250 nm) und quantifiziert Wolframatkonzentrationen (Fehler <1%). Mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD, Auflösung $\pm 0,01^\circ$) und Rasterelektronenmikroskopie (REM, Auflösung < 1 μm) wurden die Veränderungen der Kristallform und

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

-morphologie vor und nach der Reaktion analysiert und der Reaktionsmechanismus aufgedeckt. Der Test wurde bei einer kontrollierten Temperatur (± 1 °C) und Konzentration ($\pm 0,1$ M) durchgeführt, um die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten (Fehler < 5 %).

Der Säure-Base-Reaktionsmechanismus von WO_3 beruht auf der chemischen Stabilität der W-O-Bindung und ihrer Wechselwirkung mit H^+ oder OH^- . In einer sauren Umgebung greift H^+ die W-O-Bindung an der Oberfläche an und dissoziiert das WO_6 -Oktaeder progressiv, um unlösliches H_2WO_4 zu bilden, und die Reaktion wird durch die Kompaktheit des Kristallgitters begrenzt (Diffusionsrate $< 10^{-14}$ cm^2/s). In einer alkalischen Umgebung bricht OH^- die W-O-Bindung schnell durch nukleophilen Angriff und bildet ein tetraedrisches WO_4^{2-} , und die Reaktionskinetik wird durch die OH^- -Konzentration und die Temperatur (Aktivierungsenergie ≈ 50 – 70 kJ/mol) gesteuert. Die Nanostruktur und die hohe spezifische Oberfläche reduzieren die Aktivierungsenergie der Reaktion ($>> 20\%$) erheblich, indem sie den Reaktionsort (10^{17} cm^{-3}) vergrößern und den Auflösungsprozess beschleunigen.

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities (wt% , max.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 6 Herstellungsverfahren für gelbes Wolfram/gelbes Wolframoxid

Gelbwolframoxid (WO_3), allgemein bekannt als gelbes Wolfram, ist eine anorganische Verbindung in Form von hellgelbem Kristallpulver, die aufgrund ihrer hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften in den Bereichen Katalyse, Optoelektronik, Sensorik und Energiespeicherung viel Aufmerksamkeit erregt hat. Als Wolframhydrid wirkt sich die Herstellungsmethode von WO_3 direkt auf seine Kristallform, Partikelgröße und Leistung aus und bestimmt dann seinen Anwendungseffekt. Die traditionelle Zubereitungsmethode zeichnet sich durch einen ausgereiften Prozess und einen stabilen Betrieb aus und wird in der Industrie und wissenschaftlichen Forschung häufig eingesetzt. In diesem Kapitel werden die beiden traditionellen Herstellungsverfahren des gelben Wolframs, die Hochtemperatur-Festkörperreaktionsmethode und die Sol-Gel-Methode, eingehend erörtert, ihre chemischen Prinzipien, der Prozessablauf, die Schlüsselparametersteuerung, die Vor- und Nachteile sowie die Anwendungsszenarien im Detail analysiert und professionelle Daten und die neuesten Forschungsfortschritte kombiniert, um den Lesern eine umfassende technische Referenz zu bieten.

6.1 Traditionelle Zubereitungsmethoden für gelbes Wolfram

Die traditionelle Aufbereitungsmethode von gelbem Wolfram beruht auf chemischen Reaktionen und physikalischer Umwandlung, um wolframbasierte Rohstoffe unter kontrollierten Bedingungen in hochreines WO_3 umzuwandeln. Diese Methoden werden seit Jahrzehnten zu einem stabilen Prozesssystem optimiert, das sich für eine Vielzahl von Szenarien von Laborversuchen bis hin zur industriellen Massenproduktion eignet. Als Vertreter traditioneller Verfahren sind das Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren und das Sol-Gel-Verfahren für ihre hohe Ausbeute bzw. nanoskalige Präzision bekannt, um den Leistungsanforderungen verschiedener Anwendungen gerecht zu werden. Im

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Folgenden werden die Konnotation und Praxis jeder dieser Methoden analysiert.

6.1.1 Die traditionelle Herstellungsmethode von gelbem Wolfram - Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren

Das Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren ist ein klassisches Verfahren zur Herstellung von gelbem Wolfram, das sich aufgrund der Vorteile der einfachen Ausrüstung, des intuitiven Prozesses und der hohen Ausbeute zur Mainstream-Technologie der industriellen Produktion entwickelt hat. Kern dabei ist es, durch Hochtemperaturkalzinierung eine chemische Reaktion von festen Rohstoffen zu induzieren, um direkt kristallines WO_3 zu erzeugen, das sich für die Herstellung von hochreinen Pulvern oder Schüttgütern eignet.

Das Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren verwendet in der Regel Wolframsäure (H_2WO_4) oder Ammoniumparawolframat ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, abgekürzt APT) als Ausgangsmaterial und wird in einer Sauerstoff- oder Luftatmosphäre wärmebehandelt. Bei chemischen Reaktionen handelt es sich hauptsächlich um Oxidations- oder Zersetzungsprozesse, wie z. B. die Zersetzung von Wolframsäure in WO_3 und Wasserdampf bei 500–800 °C mit folgender Formel: $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; Ammoniumparawolframat hingegen zersetzt sich bei 400–700 °C zu WO_3 , Ammoniak und Wasser mit folgender Formel: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Diese Reaktionen sind bei hohen Temperaturen schnell abgeschlossen, die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und das Wolfram verbindet sich mit Sauerstoff zu stabilen Wolframtrioxidkristallen. Die Kristallform von WO_3 hängt eng mit der Temperatur zusammen, z. B. wird die monokline Kristallform bei 600 °C gebildet und kann sich oberhalb von 700 °C in eine orthogonale oder tetragonale Kristallform ändern, und der Übergang der Kristallform hat einen erheblichen Einfluss auf die optischen und elektrischen Eigenschaften.

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung der Rohstoffe, und die Reinheit von Wolframsäure oder Ammoniumparawolframat muss höher als 99,9 % sein, um Verunreinigungen wie Fe, Ca, Si und andere Verunreinigungen zu vermeiden, die die Produktqualität beeinträchtigen. Das Rohmaterial wird auf 1–10 µm gemahlen und gesiebt, um gleichmäßige Partikel zu gewährleisten und die Reaktionseffizienz zu verbessern. Anschließend wird das Rohmaterial in einen Hochtemperaturofen (z. B. Muffelofen oder Drehrohrofen) geladen und je nach Zielpartikelgröße und Kristallform 2 bis 6 Stunden bei 500–800 °C kalziniert. So entstehen bei 550 °C feine Partikel von 0,1–1 µm, die sich für Katalysatoren eignen; Größere Partikel von 1–10 µm werden bei 750 °C erzeugt, was für Keramiken oder Targets geeignet ist. Nach der Kalzinierung wird das Produkt langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, um Rissbildung durch Kristallspannung zu vermeiden. Nach dem Abkühlen kann WO_3 weiter gemahlen, gesiebt, die Partikelgrößenverteilung angepasst und schließlich die Kristallform, Morphologie und Reinheit durch Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Analyse des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) bestätigt werden.

Die Kontrolle kritischer Parameter ist entscheidend für den Prozess Erfolg. Die Kalzinierungstemperatur ist der Kernfaktor, der sich direkt auf die Korngröße und die Kristallform auswirkt und im Bereich von ±10 °C präzise geregelt werden muss. Die Atmosphäre muss sauerstoffreich sein und einen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Sauerstoffpartialdruck von über 0,2 atm aufweisen, um die Bildung von niedrigwertigen Oxiden wie WO_2 oder $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ zu verhindern. Die Haltezeit beträgt in der Regel 2–4 Stunden, und eine zu lange Länge kann zu einer Überwucherung der Körnung ($>10\ \mu\text{m}$) führen und die spezifische Oberfläche verringern. Ist sie zu kurz, ist die Reaktion unvollständig und die Rohstoffe werden nicht zersetzt. Die Partikelgröße und Gleichmäßigkeit der Rohstoffe sollte ebenfalls streng kontrolliert werden, und die Abweichung der Partikelgröße sollte innerhalb von $\pm 20\%$ kontrolliert werden, um eine konsistente Reaktionskinetik zu gewährleisten. Darüber hinaus sollte die Abkühlgeschwindigkeit weniger als $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ betragen, um Kristalldefekte zu vermeiden, die durch schnelles Abkühlen verursacht werden.

Die Vorteile der Hochtemperatur-Festphasenreaktionsmethode sind erheblich, das Verfahren ist einfach, die Ausrüstungskosten sind niedrig und es ist für die Großproduktion mit einer Jahresproduktion von Tausenden von Tonnen geeignet. Das Produkt hat eine hohe Reinheit (bis zu 99,99%) und eine kontrollierbare Kristallform, die die Anforderungen von Katalysatoren, Wolframpulver und elektrochromen Materialien erfüllen kann. Wolframsäure und Ammoniumparawolframat sind gängige Zwischenprodukte in der Wolframerzverhüttung, und die Lieferkette ist stabil. Diese Methode hat jedoch auch Einschränkungen, wie z. B. einen hohen Energieverbrauch (ca. 2000 kWh pro Tonne WO_3) und hohe Betriebskosten. Die Korngröße ist schwer genau zu kontrollieren und neigt zur Agglomeration, was zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche (typischerweise $< 10\ \text{m}^2/\text{g}$) führt. Hohe Anforderungen an die Qualität der Rohstoffe und übermäßige Verunreinigungen können die optische oder elektrische Leistung erheblich verringern. Diese Methode wird häufig bei der Herstellung von SCR-Denitrifikationskatalysatoren (spezifische Oberfläche erfordert 5–15 m^2/g) und intelligenten Glasfilmen (monokline Kristallform) eingesetzt, ist jedoch bei der Herstellung von nanoskaligem WO_3 begrenzt und es ist schwierig, die Anforderungen von photokatalytischen Hochleistungs- oder Batteriematerialien zu erfüllen.

6.1.2 Traditionelle Herstellungsmethode von gelbem Wolfram - Sol-Gel-Methode

Die Sol-Gel-Methode ist eine nasschemische Technik, die nanoskaliges gelbes Wolfram durch molekulare Reaktionen in Lösung herstellt und für seine geringe Partikelgröße, hohe Gleichmäßigkeit und kontrollierbare Morphologie bekannt ist. Dieses Verfahren erzeugt unter milden Bedingungen WO_3 , das sich besonders für die Entwicklung von Hochleistungs-Optoelektronik und Energiespeichermaterialien eignet und sich trotz der Komplexität des Prozesses hervorragend in Labor- und High-End-Anwendungen eignet.

Das Prinzip des Sol-Gel-Verfahrens beruht auf der Hydrolyse und Polykondensation von Wolframvorläufern in Lösung. Als Vorstufe wird in der Regel Natriumwolframat (Na_2WO_4) oder Wolframchlorid (WCl_6) verwendet und in Wasser oder Ethanollösungsmitteln umgesetzt. Zum Beispiel wird Wolframchlorid zu Wolframsäure-Zwischenprodukten hydrolysiert: $\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_3 + 6\text{HCl}$, das anschließend polykondensiert wird, um ein WO_3 -Netzwerk zu bilden: $n\text{H}_2\text{WO}_3 \rightarrow (\text{WO}_3)_n + n\text{H}_2\text{O}$. Durch die Kontrolle von pH-Wert, Temperatur und Additiven bildet die Reaktion ein stabiles Sol, das dann geliert und schließlich bei niedriger Temperatur getrocknet und kalziniert wird, um nanoWO_3 zu erhalten. Die resultierende WO_3 -Morphologie (z. B. kugelförmig, stäblich oder flockig) und

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

die Partikelgröße (10–100 nm) können durch Prozessparameter genau gesteuert werden, während die Kristallform von der Kalzinierungstemperatur abhängt, z. B. amorphe oder monokline Kristallform bei 350 °C und orthorhombische Kristallform bei 500 °C.

Der Prozess beginnt mit der Solaufbereitung, der Vorläufer wird in deionisiertem Wasser oder Ethanol in einer Konzentration von 0,1–0,5 mol/l gelöst, Salzsäure oder Ammoniak wird hinzugefügt, um den pH-Wert auf 2–4 einzustellen, und mehrere Stunden lang gerührt, um ein transparentes Sol zu bilden. Die Sol-Polykondensation wird dann induziert, um ein dreidimensionales Gelnetzwerk zu bilden, indem auf 40–80 °C erhitzt oder ein Geliermittel wie Polyethylenglykol hinzugefügt wird, typischerweise mit einer Gelierzeit von 6–48 Stunden. Das Gel wird dann 12–48 Stunden lang bei 20–50°C gereift, um die Skelettstruktur zu stärken und ein Zusammenfallen beim Trocknen zu vermeiden. In der Trocknungsstufe kann die Atmosphärendrucktrocknung (80–120 °C, 12–24 Stunden) oder die überkritische Trocknung (CO₂ mit > 7,4 MPa) zum Einsatz kommen, wobei letztere die Nanoporenstruktur besser erhalten kann. Das Trockengel wird bei 300–500 °C für 1–3 Stunden kalziniert, um organische Reststoffe und Feuchtigkeit zu entfernen und ein kristallines WO₃ zu bilden. Nach dem Mahlen und Sieben wurden die Partikelgröße (10–100 nm), die spezifische Oberfläche (20–100 m²/g) und die Kristallform des Endprodukts mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), BET-spezifischer Oberflächenanalyse und XRD charakterisiert.

Die Steuerung wichtiger Parameter bestimmt direkt die Leistungsfähigkeit von WO₃. Der pH-Wert muss bei 2–4 gehalten werden, ein zu hoher Wert führt zu Wolframatfällungen, ein zu niedriger Wert hemmt die Polykondensation und beeinträchtigt die Gelqualität. Ethanol hat eine niedrige Oberflächenspannung (22 mN/m vs. 72 mN/m für Wasser), um Partikel von 10 bis 50 nm zu bilden, während wässrige Lösungen dazu neigen, Partikel von 50 bis 100 nm zu bilden. Die Kalzinierungstemperatur ist der bestimmende Faktor für die Kristallform und die Partikelgröße, wobei eine hohe spezifische Oberfläche (50–100 m²/g) bei 300–400 °C erzeugt wird und ein Kornwachstum über 500 °C (>100 nm) die spezifische Oberfläche auf weniger als 20 m²/g reduziert. Die Alterung dauert mindestens 24 Stunden, um die Gelstruktur zu stabilisieren, aber eine zu lange Zeit (> 72 Stunden) erhöht die Kosten. Geliermittel (z. B. Polyethylenglykol, Molekulargewicht 2000–6000) sollten bei 0,5–2 Gew.-% kontrolliert werden, um die Porosität (30–60 %) und die Partikeldispersion zu optimieren.

Der Vorteil des Sol-Gel-Verfahrens besteht darin, dass es WO₃-Nanopartikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche (20–100 m²/g) und einer kleinen Partikelgröße (10–100 nm) mit kontrollierbarer Partikelgleichmäßigkeit und -morphologie herstellen kann, was den hohen Leistungsanforderungen von Photokatalysatoren (Degradationseffizienz >90%) und Gassensoren (NO₂-Nachweisgrenze <1 ppm) gerecht wird. Die Reaktionsbedingungen sind mild, die Kalzinierungstemperatur liegt unter 600 °C und der Energieverbrauch beträgt nur 30–50 % des Hochtemperatur-Festphasenverfahrens. Durch die Einführung eines Templates (z. B. CTAB) oder eines konditionierenden Lösungsmittels ist es möglich, die Herstellung von WO₃ in Stabform (Seitenverhältnis 5:1) oder Blech (Dicke < 20 nm) individuell anzupassen. Die Nachteile dieser Methode sollten jedoch nicht außer Acht gelassen werden, wie z.B. die zahlreichen Prozessschritte (in der Regel 5–7 Schritte) und die lange Zykluszeit (2–5 Tage), die nicht für eine schnelle Massenproduktion geeignet ist; Die Anforderungen an die Reinheit der Vorläufer und die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

pH-Kontrolle sind extrem hoch (pH-Abweichung <0,2) und der Betrieb ist komplex; Die hohen Kosten für Lösungsmittel und Geliermittel (ca. 50 bis 100 US-Dollar pro kg WO₃-Verbrauchsmaterialien) schränken industrielle Anwendungen ein. Diese Methode eignet sich gut für den photokatalytischen Abbau organischer Verbindungen (z. B. Methylorange, Quantenausbeute >0,1), Lithiumbatterieanode (spezifische Kapazität 693 mAh/g) und elektrochrome Bauelemente (Ansprechzeit <5 Sekunden), aber es ist eine weitere Optimierung von Kosten und Effizienz erforderlich.

6.1.3 Traditionelles Herstellungsverfahren für gelbes Wolfram - hydrothermales Verfahren

Hydrothermal ist ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung von gelbem Wolfram in einer wässrigen Lösungsumgebung bei hoher Temperatur und hohem Druck und ist bekannt für seine Fähigkeit, WO₃ mit hoher Kristallinität und nanoskaligen Partikeln zu erzeugen. Dieses Verfahren erreicht ein Kristallwachstum unter milden Bedingungen und wird häufig bei der Herstellung von optoelektronischen Hochleistungsmaterialien eingesetzt.

Das Kernprinzip des hydrothermalen Verfahrens besteht darin, WO₃-Nanokristalle zu erzeugen, indem der Wolframvorläufer in einer wässrigen Lösung in einem verschlossenen Autoklaven gelöst und rekristallisiert wird. Natriumwolframat (Na₂WO₄) wird in der Regel als 2H₂O oder Wolframchlorid (WCl₆) als Vorläufer verwendet, die bei 130–250 °C und 0,3–4 MPa reagieren. Zum Beispiel reagiert Natriumwolframat mit einer Säure zu einem Wolframsäurezwischenprodukt: Na₂WO₄ + 2HCl → H₂WO₄ + 2NaCl, das anschließend in einer hydrothermalen Umgebung zersetzt und zu WO₃:H₂WO₄ → WO₃ + H₂O rekristallisiert wird. Hohe Temperaturen und Drücke fördern die Keimbildung und das Kristallwachstum, was zu monoklinen oder orthogonalen WO₃-Morphologien führt, die typischerweise 20–200 nm groß sind, und einer Morphologie, die je nach Reaktionsbedingungen Nanopartikel, Stäbchen oder Flocken sein kann.

Der Prozess beginnt mit der Herstellung der Vorläuferlösung, dem Auflösen von Natriumwolframat in entionisiertem Wasser (Konzentration 0,05–0,2 mol/l), der Zugabe von Salzsäure, um den pH-Wert auf 1–3 einzustellen, dem gleichmäßigen Rühren und dem Überführen in einen PTFE-ausgekleideten Autoklaven mit einem Füllgrad von 60–80 %. Der Autoklav wird verschlossen und in einen Ofen gestellt und bei 150–200 °C für 6–24 Stunden zu einem WO₃-Niederschlag umgesetzt. Am Ende der Reaktion wird es auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt wird zentrifugiert und mehrmals mit entionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen, um Restionen und organische Stoffe zu entfernen. Nach dem Waschen wurde das Pellet 12 h lang bei 80–100 °C getrocknet, um WO₃-Pulver zu erhalten. Optional 1–2 Stunden lang bei 300–400 °C kalzinieren, um die Kristallinität zu erhöhen. Das Endprodukt wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenbeugung (XRD) und BET-spezifische Oberflächenanalyse charakterisiert, um die Partikelgröße, die Kristallform und die spezifische Oberfläche (typischerweise 20–80 m²/g) zu bestätigen.

Die Kontrolle der wichtigsten Parameter ist entscheidend für die Leistung von WO₃. Die Reaktionstemperatur beeinflusst die Kristallform und die Partikelgröße, und eine monokline Form WO₃ von 20–50 nm wird bei 150 °C gebildet, und eine orthorhombische Kristallform von 100–200 nm kann

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

über 200 °C gebildet werden. Der pH-Wert sollte auf 1–3 geregelt werden, ein zu hoher Wert führt zu Wolframatfällungen und ein zu niedriger Wert hemmt das Kristallwachstum. Die Reaktionszeit beeinflusst die Korngröße, was zu kleineren Partikeln (<50 nm) in 6 Stunden und größeren Partikeln (>100 nm) in 24 Stunden führt. Die Vorläuferkonzentration sollte moderat sein, eine zu hohe Konzentration (>0,3 mol/L) führt leicht zu einer Agglomeration, und eine zu niedrige Konzentration (<0,02 mol/L) führt zu einer unzureichenden Ausbeute (<80%). Die Zugabe eines Tensids (z. B. CTAB, 0,1–0,5 Gew.-%) verändert die Morphologie, z. B. die Induktion von Stäbchen-WO₃ (Aspektverhältnis 3:1–10:1). Der Füllgrad und der Druck (0,5–3 MPa) des Autoklaven müssen ausgeglichen werden, um einen Überdruck oder eine unvollständige Reaktion des Geräts zu vermeiden.

Der Vorteil des hydrothermalen Verfahrens besteht darin, dass es direkt nano-WO₃ mit hoher Kristallinität erzeugen kann, ohne Hochtemperaturkalzinierung (<500 °C), wodurch Kornwachstum und harte Agglomeration vermieden werden, und die spezifische Oberfläche 80 m²/g erreichen kann, was viel höher ist als die des Hochtemperatur-Festphasenverfahrens (<10 m²/g). Das Produkt hat eine kleine Partikelgröße, eine gleichmäßige Verteilung (Abweichung <15 %) und eine kontrollierbare Morphologie, die für Photokatalysatoren (85 % Abbaueffizienz für Rhodamin B) und Gassensoren (Nachweisgrenze für H₂S <0,5 ppm) geeignet ist. Milde Reaktionsbedingungen, geringer Energieverbrauch (ca. 200–300 kWh pro Kilogramm WO₃), umweltfreundliche und einfache Entsorgung von Abfallflüssigkeiten. Zu den Nachteilen gehören jedoch die Notwendigkeit von hochspannungsbeständigen Geräten (Kosten etwa 5.000 bis 10.000 US-Dollar pro Einheit), lange Produktionszykluszeiten (1 bis 2 Tage) und Ungeeignet für eine schnelle Massenproduktion. Die Chargenausbeute ist durch das Autoklavenvolumen begrenzt (in der Regel < 1 l), und das industrielle Scale-up stellt Herausforderungen bei der Ausrüstung und den Kosten dar. Diese Methode bietet eine hervorragende Leistung bei der Herstellung von Nano-WO₃-Photokatalysatoren und Batterieanodenmaterialien (Zykluskapazität >600 mAh/g), aber das Gerätedesign muss optimiert werden, um das Scale-up-Potenzial zu erhöhen.

6.1.4 Die traditionelle Herstellungsmethode des gelben Wolfram-Ammoniumwolfram-Verfahrens

Das Ammoniumwolframat-Verfahren ist ein chemisches Präparationsverfahren, das auf der Zersetzung von Ammoniumwolframat ((NH₄)₂WO₄) basiert, bei dem Wolframkonzentrat oder Wolframat durch eine mehrstufige Reaktion in gelbes Wolfram umgewandelt wird. Dieses Verfahren ist in der Wolframschmelzindustrie weit verbreitet und weist sowohl eine hohe Reinheit als auch eine hohe Prozessstabilität auf.

Das Prinzip des Ammoniumwolframat-Verfahrens beinhaltet die chemische Umwandlung von Wolframkonzentrat und die thermische Zersetzung von Ammoniumwolframat. Der Prozess beginnt in der Regel mit Wolframkonzentrat (z. B. Scheelit CaWO₄) und wird durch Natriumhydroxid (NaOH) alkalisiert, um Natriumwolframat herzustellen: $\text{CaWO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$. Die Natriumwolframatlösung wird mit Salzsäure auf pH 7–8 neutralisiert und anschließend mit Ammoniumchlorid (NH₄Cl) zu Ammoniumwolframat umgesetzt: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. Ammoniumwolframatlösung wird mit Salzsäure angesäuert, um Wolframsäurefällung zu erzeugen: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Schließlich wird Wolframsäure durch Kalzinierung

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

bei 500–700 °C in $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ zersetzt. Der gesamte Prozess realisiert die Reinigung und Umwandlung von Wolfram durch eine mehrstufige chemische Reaktion, und das Produkt ist monokline oder orthorhombische Form WO_3 .

Der Prozess umfasst die Vorbehandlung des Rohmaterials und mehrstufige Reaktionen. Zuerst wurde das Wolframkonzentrat auf 200 Mesh kugelmahlen, 4–6 mol/l NaOH-Lösung zugegeben, 2–4 Stunden lang bei 80–100 °C alkalisiert und Na_2WO_4 -Lösung filtriert. Die Lösung wurde mit 6 mol/l HCl auf einen pH-Wert von 7,5 neutralisiert, das 1,5- bis 2-fache stöchiometrische NH_4Cl zugegeben und 1–2 Stunden lang bei 50–70 °C gerührt, um zu kristallisieren $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Ammoniumwolframat wurde gelöst und mit 8–10 mol/l HCl zu einem H_2WO_4 -Niederschlag bei 60–80 °C angesäuert, filtriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis es Cl⁻-frei war. Wolframsäure wird bei 500–600 °C in einem Muffelofen für 2–3 Stunden geröstet, um WO_3 -Pulver zu erzeugen. Das Produkt wurde abgekühlt und auf 1–5 µm gemahlen, und die Kristallform und -reinheit (>99,9 %) wurden mittels XRD und ICP-MS nachgewiesen und nach der Qualifizierung verpackt. Die Abfallflüssigkeit wird neutralisiert und anschließend werden Ammoniak und Natriumchlorid zurückgewonnen.

Wichtige Parameter müssen streng kontrolliert werden, um die Produktqualität zu gewährleisten. Wenn die Konzentration von NaOH während der alkalischen Hydrolyse zu niedrig ist (<3 mol/L), führt dies zu einer unvollständigen Auflösung von CaWO_4 , und eine zu hohe Konzentration (>8 mol/L) erhöht die Kosten. Der pH-Wert der Acidolyse muss auf 7,5 ± 0,5 genau sein, und Abweichungen führen zu einer Abnahme der Ammoniumwolframat-Ausbeute (<90 %). Die Acidolysetemperatur wird auf 60–80 °C geregelt, eine zu hohe Temperatur bildet unlösliche Verunreinigungen und eine zu niedrige verlangsamt die Reaktion. Die Rösttemperatur beeinflusst die WO_3 -Kristallform, die bei 500 °C eine monokline Kristallform (spezifische Oberfläche 10–20 m²/g) und oberhalb von 600 °C eine orthorhombische Kristallform (spezifische Oberfläche < 10 m²/g) bildet. Die Röstzeit beträgt 2–3 Stunden, und eine zu lange Zeit kann zu einer Kornagglomeration (>10 µm) führen. Ammoniumchlorid sollte in einem Gehalt von mehr als 20–30 % verwendet werden, um eine vollständige Umwandlung von Natriumwolframat zu gewährleisten.

Die Vorteile des Ammoniumwolframat-Verfahrens bestehen darin, dass das Verfahren ausgereift ist, die Produktreinheit hoch ist (>99,95 %) und die Ausbeute mehr als 95 % erreichen kann, was für die Extraktion von WO_3 aus komplexem Wolframerz geeignet ist. Die Anpassungsfähigkeit des Rohstoffs ist stark, er kann Scheelit, Wolframit und Mischerz verarbeiten, und die Lieferkette ist stabil. Die Ausrüstung ist einfach (hauptsächlich Reaktoren und Röster) und die Investitionskosten sind gering (ca. 100.000 US-Dollar pro Tonne Kapazität). Zu den Nachteilen gehören jedoch viele Prozessschritte (5-7 Schritte), komplexe und lange (3-5 Tage). Die Menge an eingesetzter Säure und Lauge ist groß (ca. 1,5 Tonnen HCl und 0,8 Tonnen NaOH pro Tonne WO_3), und die Abfallflüssigkeit muss aufbereitet werden, was die Kosten für den Umweltschutz erhöht (ca. 200 US-Dollar/Tonne). Der Energieverbrauch beim Rösten (ca. 1500 kWh/t) und die große Korngröße (1–10 µm) machen es für nanoskalige Anwendungen ungeeignet. Dieses Verfahren ist bei der Herstellung von Wolframpulver und Hartmetall-Rohstoffen weit verbreitet, muss aber in Kombination mit anderen Technologien im Bereich der Hochleistungs-Nanomaterialien optimiert werden.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

6.1.5 Das traditionelle Herstellungsverfahren von gelbem Wolfram - Salzsäure-Zersetzungsverfahren von Wolfram

Das Salzsäure-Zersetzungsverfahren des Wolframs ist ein nasschemisches Verfahren zur direkten Herstellung von gelbem Wolfram durch Ansäuern der Wolframlösung, das aufgrund seiner Einfachheit, Effizienz und geringen Kosten einen Platz in der Wolframchemie einnimmt. Dieses Verfahren eignet sich besonders für die Extraktion von WO_3 aus Natriumwolframatlösung.

Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der Zersetzung von Natriumwolframat unter sauren Bedingungen zu Wolframsäure, die anschließend zu WO_3 geröstet wird. Das Verfahren basiert auf Natriumwolframat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), das zur Ansäuerung von Salzsäure zugesetzt wurde, um Wolframsäureniederschlag zu erzeugen: $Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$. Wolframsäure wird bei 500–600 °C geröstet und dehydriert, um WO_3 : $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$ herzustellen. Die Reaktion ist einfach, und das Nebenprodukt ist Natriumchloridlösung, die leicht zu handhaben ist. Um Natriumverunreinigungen (<0,01 %) zu reduzieren, wird Natriumwolframatlösung häufig durch Ionenaustausch oder Lösungsmittelextraktion vorbehandelt, um die Reinheit von WO_3 zu gewährleisten. Das resultierende WO_3 ist monokline mit einer Partikelgröße von 1–5 µm.

Der Prozess beginnt mit der Herstellung von Natriumwolframatlösung, die in der Regel durch Alkalisierung von Wolframkonzentrat oder Rückgewinnung von Wolframabfällen in einer Konzentration von 0,5 bis 2 mol/l erhalten wird. Die Lösung wurde langsam auf einen pH-Wert von 1–2 angesäuert, indem 6–10 mol/l HCl bei 50–80 °C hinzugefügt und gerührt wurde, um einen gelben H_2WO_4 -Niederschlag zu erzeugen. Die Ansäuerung sollte auf 30–60 Minuten kontrolliert werden, um schnelle Ausfällungen und ungleichmäßige Partikel zu vermeiden. Das Pellet wird zentrifugiert oder filtriert und 5–6 Mal mit deionisiertem Wasser gewaschen, um Cl^- - und Na^+ -frei zu sein (Nachweisgrenze < 10 ppm). Nach dem Waschen wird H_2WO_4 6–12 Stunden lang bei 100 °C getrocknet, um ein trockenes Pulver zu erhalten. Das trockene Pulver wird bei 500–600 °C für 2–3 Stunden zu WO_3 geröstet, abgekühlt und auf 1–5 µm gemahlen. Das Produkt wurde mittels XRD, REM und ICP-MS hinsichtlich Kristallform, Morphologie und Verunreinigungsgehalt ($Na < 50$ ppm) nachgewiesen. Die Abfallflüssigkeit wird neutralisiert und NaCl wird zurückgewonnen oder ausgegossen.

Die Kontrolle wichtiger Parameter hat einen direkten Einfluss auf die WO_3 -Qualität. Der pH-Wert der Versauerung muss bei 1–2 gehalten werden, ein zu hoher pH-Wert (>3) führt zu einer unvollständigen Auflösung der Wolframsäure, und ein zu niedriger Wert (<0,5) bildet instabile Nebenprodukte (z. B. Metawolframat). Die Säuerungstemperatur wird auf 50–80 °C geregelt, eine zu niedrige Temperatur führt zu einem langsamen Niederschlag und eine zu hohe führt zu Natriumverunreinigungen. HCl-Konzentrationen von mehr als 6 mol/l sind erforderlich, um sicherzustellen, dass die Reaktion abgeschlossen ist, und ein Überschuss von 20–30 % kann die Ausbeute erhöhen (>90 %). Die Rösttemperatur beeinflusst die Kristallform und die Partikelgröße, und die monokline Form WO_3 (spezifische Oberfläche 10–15 m²/g) bildet sich bei 500 °C, und das Getreide wächst (>5 µm) über 600 °C. Die Anzahl der Wäschen und die Wasserqualität (Leitfähigkeit < 10 µS/cm) müssen streng kontrolliert

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

werden, um Verunreinigungen zu reduzieren. Eine zu lange Trocknung (> 24 Stunden) kann zu einer teilweisen Zersetzung von H_2WO_4 führen, was sich auf die nachfolgende Röstung auswirkt.

Die Vorteile dieser Methode sind die Einfachheit des Verfahrens, die wenigen Schritte (3–4 Schritte), die milden Reaktionsbedingungen (<600 °C) und der geringe Energieverbrauch (ca. 1000 kWh/Tonne). Die Rohstoffkosten sind niedrig, Natriumwolframat kann aus Wolframschrott zurückgewonnen werden (etwa 3.000 US-Dollar pro Tonne) und die Ausbeute ist hoch (90-95 %). Die Anforderungen an die Ausrüstung sind gering (hauptsächlich Rührkessel und Röster) und eignen sich für kleine und mittlere Produktionen (100–1000 Tonnen pro Jahr). Zu seinen Nachteilen gehören jedoch eine große Partikelgröße (1–5 μm) und eine geringe spezifische Oberfläche (<15 m^2/g), was es für nanoskalige Anwendungen ungeeignet macht. Der Versauerungsprozess erzeugt eine große Menge an Abfall (ca. 10 m^3 pro Tonne WO_3), der neutralisiert werden muss (Kosten ca. 100 \$/Tonne). Natriumverunreinigungen sind schwer zu kontrollieren, und der Natriumgehalt herkömmlicher Säuerungsmethoden erreicht oft 100–200 ppm, was eine zusätzliche Reinigung erfordert. Das Verfahren eignet sich für die Herstellung von Katalysatorträgern und Wolframpulver-Rohstoffen, aber die Wettbewerbsfähigkeit im Bereich der optoelektronischen Materialien ist schwach.

6.1.6 Thermische Zersetzung von Ammoniumparawolframat, der traditionellen Herstellungsmethode von gelbem Wolfram

Das Verfahren zur thermischen Zersetzung von Ammoniumparawolframat ist ein traditionelles Verfahren zur direkten Herstellung von gelbem Wolfram durch Hochtemperaturzersetzung von Ammoniumparawolframat ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, als APT bezeichnet). Dieses Verfahren wird häufig in der Wolframschmelze und Pulverherstellung eingesetzt und ist bekannt für seine hohe Ausbeute und hohe Produktreinheit, die für die industrielle Produktion geeignet ist.

Das Prinzip des thermischen Zersetzungsverfahrens von Ammoniumparawolframat beruht auf der Zersetzungsreaktion von APT bei hohen Temperaturen. In einer Luft- oder Sauerstoffatmosphäre wird APT thermisch zersetzt, wobei Ammoniak und Wasserdampf freigesetzt werden, die schließlich WO_3 erzeugen. Die Reaktionsformel lautet: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. Die Reaktion findet in der Regel bei 400–700 °C statt und beinhaltet eine mehrstufige Zersetzung: Zunächst verliert APT bei 200–300 °C einen Teil seines Ammoniaks und Wassers und bildet eine Zwischenphase (z. B. $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$); Anschließend zersetzt es sich bei 400–500 °C vollständig zu amorphem WO_3 ; Schließlich Kristallisation in monokline oder orthorhombische Form WO_3 bei 500–700°C. Die Kristallform und die Partikelgröße werden durch Temperatur, Atmosphäre und Haltezeit gesteuert, z. B. wird die monokline Kristallform (Partikelgröße 1–5 μm) bei 600 °C gebildet, und die orthorhombische Kristallform (Partikelgröße > 5 μm) kann über 700 °C gebildet werden.

Der Prozess beginnt mit der Aufbereitung der Rohstoffe. Es wird hochreines APT (Reinheit > 99,9 %) ausgewählt, auf eine Partikelgröße von 10–50 μm gemahlen und gesiebt, um die Gleichmäßigkeit zu gewährleisten und die Zersetzungseffizienz zu verbessern. Das gemahlene APT wird in einen Keramiktiegel oder eine Edelstahlwanne geladen, in einen Muffelofen oder einen Drehrohrofen gestellt,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

auf 400–600 °C bei 5–10 °C/min in einer Luftatmosphäre erhitzt und 2–4 Stunden lang warm gehalten. Während des Zersetzungsprozesses werden Ammoniak und Wasserdampf durch die Abgasabsorptionsvorrichtung (mit verdünnter Säurelösung) zurückgewonnen, um Umweltverschmutzung zu vermeiden. Am Ende der Reaktion wird das WO₃-Produkt auf natürliche Weise auf Raumtemperatur abgekühlt, um Kristalldefekte zu vermeiden, die durch schnelles Abkühlen verursacht werden. Nach dem Abkühlen kann WO₃ weiter auf 1–10 µm gemahlen werden, und die Kristallform, die Morphologie und der Verunreinigungsgehalt (Fe, Ca < 50 ppm) können durch Röntgenbeugung, Rasterelektronenmikroskopie und induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-MS) nachgewiesen werden. Die qualifizierten Produkte werden versiegelt und verpackt, und das Abgas wird nach der Behandlung abgeführt.

Die präzise Kontrolle kritischer Parameter ist entscheidend für die Produktqualität. Die Zersetzungstemperatur ist der Kern, und bei 400–500 °C entstehen feine Partikel (0,5–2 µm, spezifische Oberfläche 10–20 m²/g), die für Katalysatoren geeignet sind; Bei 600–700 °C werden große Partikel (5–10 µm, spezifische Oberfläche < 10 m²/g) erzeugt, die für Wolframpulver-Rohstoffe geeignet sind. Der Sauerstoffpartialdruck sollte bei > 0,2 atm gehalten werden, um die Bildung von Oxiden mit niedriger Valenz (z. B. WO₂ oder W₁₈O₄₉) zu verhindern. Die Haltezeit wird auf 2–4 Stunden kontrolliert, und eine zu lange (> 6 Stunden) führt zu einer Kornagglomeration und reduziert die spezifische Oberfläche. Zu kurz (< 1 Stunde) kann zu einer ungelösten Rest-APT führen (Ausbeute < 90%). Die Gleichmäßigkeit der Partikelgröße von APT sollte bei ± 20 % geregelt werden, da sonst die Zersetzungsgeschwindigkeit ungleichmäßig ist, was sich auf die Konsistenz der Kristallform auswirkt. Der Wirkungsgrad der Abgasnachbehandlung muss bei > 95 % liegen, um sicherzustellen, dass die NH₃-Emissionskonzentration < 10 mg/m³ und damit die Umweltschutznormen erfüllt.

Die Vorteile des thermischen Zersetzungsverfahrens von Ammoniumparawolframat sind ein einfacher Prozess, wenige Schritte (2–3 Schritte) und ein geringer Ausrüstungsbedarf (hauptsächlich Röster mit einer Investition von etwa 50.000 US-Dollar/Tonne Kapazität). Das Produkt hat eine hohe Reinheit (> 99,95 %), eine Ausbeute von bis zu 98 % und eine kontrollierbare Kristallform, die die Anforderungen von Katalysatorträgern (spezifische Oberflächenanforderung von 10–20 m²/g) und Wolframprodukten (Reinheit > 99,9 %) erfüllt. Als Zwischenprodukt der Wolframindustrie hat APT niedrige Rohstoffkosten (etwa 4.000 US-Dollar pro Tonne) und eine stabile Lieferkette. Zu den Nachteilen zählen jedoch der hohe Energieverbrauch beim Rösten (ca. 1200–1500 kWh pro Tonne WO₃) und die große Korngröße (> 1 µm), die ihn für nanoskalige Anwendungen (spezifische Oberfläche < 20 m²/g) ungeeignet macht. Ammoniakemissionen müssen streng behandelt werden, was die Kosten für den Umweltschutz (ca. 100 US-Dollar/Tonne) erhöht. Die Gleichmäßigkeit der Partikel hängt von der Zerkleinerung der Rohstoffe ab, die schwer zu kontrollieren ist. Dieses Verfahren wird häufig bei der Herstellung von SCR-Denitrifikationskatalysatoren und Wolframpulver-Rohstoffen eingesetzt, aber die Partikelgröße und -morphologie müssen im Bereich der optoelektronischen Materialien weiter optimiert werden.

6.2 Neue Aufbereitungsmethode für gelbes Wolfram

Mit der Entwicklung der Nanotechnologie und der grünen Chemie sind neue Aufbereitungsmethoden für

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gelbes Wolfram entstanden, um eine höhere Leistung, einen geringeren Energieverbrauch und eine geringere Umweltfreundlichkeit zu erreichen. Als aufstrebende Technologie hat die elektrochemische Abscheidung aufgrund ihrer präzisen Steuerung und Dünnschichtvorbereitung ein großes Potenzial im Bereich der Optoelektronik und Sensoren gezeigt.

6.2.1 Ein neues Präparationsverfahren für gelbes Wolfram - elektrochemische Abscheidung

Die elektrochemische Abscheidung ist ein Verfahren, bei dem Wolframvorläufer auf einem leitfähigen Substrat abgeschieden werden, um durch ein elektrisches Feld WO_3 dünne Schichten oder Nanostrukturen zu bilden. Dieses Verfahren hat sich aufgrund seiner einfachen Bedienung, der kontrollierbaren Morphologie und der Tieftemperaturpräparation zu einer wichtigen Technologie für die Herstellung von optoelektronischen Hochleistungsmaterialien entwickelt.

Das Prinzip der elektrochemischen Abscheidung beruht auf der Reduktion bzw. Oxidation von Wolframat-Ionen auf der Oberfläche der Elektrode. Als Elektrolyt wird üblicherweise Natriumwolframat (Na_2WO_4) oder Peroxywolframsäurelösung verwendet, und WO_4^{2-} -Ionen reagieren auf der Oberfläche der Kathode oder Anode unter Einwirkung eines Gleichstroms oder eines gepulsten elektrischen Feldes zu WO_3 . Bei der kathodischen Abscheidung bindet WO_4^{2-} beispielsweise an H^+ und reduziert: $\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Reaktion wird in einer sauren Lösung (pH 1–3) bei Raumtemperatur bis 60 °C durchgeführt, um amorphe oder kristalline WO_3 -Filme mit einer Dicke von 50 nm bis zu mehreren Mikrometern und Morphologien einschließlich poröser, Nanodraht- oder Granulatstrukturen zu erzeugen. Nach der Abscheidung kann WO_3 bei 200–400 °C gegläht werden, um die Kristallinität zu erhöhen und monokline oder orthorhombische Kristallformen zu bilden.

Der Prozess beginnt mit der Elektrolytvorbereitung. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Konzentration 0,01–0,1 mol/L) in entionisiertem Wasser gelöst, HCl oder H_2SO_4 wurde hinzugefügt, um den pH-Wert auf 1,5–2,5 einzustellen, und ein Stabilisator (z. B. H_2O_2 , 0,1–0,5 Vol%) wurde hinzugefügt, um eine Zersetzung der Lösung zu verhindern. Als Arbeitselektrode wird ein leitfähiges Substrat (z. B. ITO-Glas, FTO oder Edelstahl) verwendet, und die Oberfläche wird mit Ultraschall mit Ethanol und Aceton gereinigt (10–15 Minuten), um organische Stoffe zu entfernen. Die Gegenelektrode (z. B. Pt-Folie) und die Referenzelektrode (z. B. Ag/AgCl) werden in der Elektrolysezelle platziert, um ein Drei-Elektroden-System zu bilden. Die Abscheidung erfolgt im potentiostatischen (-0,5 bis -1,0 V vs. Ag/AgCl) oder galvanostatischen (1–10 mA/cm²) Modus für 30 Sekunden bis 30 Minuten, wobei die Schichtdicke (50–2000 nm) gesteuert wird. Nach der Abscheidung wurde die WO_3 -Folie mit deionisiertem Wasser gespült und 1–2 Stunden lang bei 80 °C getrocknet, optional 1–2 Stunden lang bei 300–400 °C Luft gegläht, um die Kristallinität zu verbessern. Der endgültige Film wurde durch REM, XRD und ultraviolett-sichtbare Spektroskopie (UV-Vis) hinsichtlich seiner Morphologie, Kristallform und optischen Eigenschaften (z. B. Bandlücke 2,5–2,8 eV) charakterisiert.

Die Regelung wichtiger Parameter entscheidet über die Leistungsfähigkeit von WO_3 Folien. Der pH-Wert des Elektrolyten muss bei 1,5–2,5 gehalten werden, wobei ein zu hoher Wert (>3) dazu führt, dass sich WO_4^{2-} nicht ablagert, und ein zu niedriger (<1) Oxide mit niedriger Wertigkeit (z. B. WO_2) erzeugt.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Das Abscheidungspotential bzw. die Stromdichte beeinflusst die Topographie, wobei -0,7 V poröse Strukturen (Porengröße 50–200 nm) und -1,0 V Nanodrähte (20–50 nm Durchmesser) bilden. Die Abscheidezeit steuert die Schichtdicke, was zu 100–200 nm Filmen in 1 Minute und 1–2 µm in 20 Minuten führt. Die Elektrolytkonzentration beeinflusst die Abscheidungsrate, 0,05 mol/l ist angemessen und ein zu hoher Wert (>0,2 mol/l) führt zu Filmrissen. Die Glüh Temperatur sollte unter 400 °C liegen, um ein Versagen des Substrats zu vermeiden (z. B. ITO, temperaturbeständig < 450 °C) und um die Bildung monokliner Kristallformen (0,38–0,39 nm Ebenenabstand) zu gewährleisten. Die Oberflächenrauheit des Substrats ($R_a < 10$ nm) muss kontrolliert werden, um die Haftung der Folie zu verbessern (Schälfestigkeit > 5 MPa).

Die Vorteile der elektrochemischen Abscheidung sind die Vorbereitung bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C) und der sehr geringe Energieverbrauch (ca. 0,1 kWh pro Quadratmeter Folie), wodurch sie sich für flexible Substrate und die großtechnische Lackproduktion eignet. Die Morphologie der Folie ist kontrollierbar, und der poröse WO_3 (spezifische Oberfläche 50–100 m²/g) schneidet gut in der Photokatalyse (Abbaueffizienz von Methylorange >90%) und elektrochromen (Färbeeffizienz >50 cm²/C) ab. Der Prozess ist genau und die Abweichung der Schichtdicke beträgt <5 %, was für Mikro-Nano-Bauelemente (z. B. Sensoren mit einer Reaktionszeit von < 1 Sekunde) geeignet ist. Zu den Nachteilen gehören jedoch eine langsame Abscheiderate (ca. 10–50 nm/min) und die Ungeeignetheit für die Dickschichtvorbereitung (>5 µm). Elektrolyte müssen regelmäßig ausgetauscht werden, die Entsorgungskosten sind hoch (ca. 50 US\$/m³). Das Gerät benötigt korrosionsbeständige Elektroden (Pt kostet ca. 1000 US-Dollar/Set), was die Anfangsinvestition erhöht. Diese Methode ist vielversprechend in den Bereichen intelligentes Glas (70 % >Änderung der Lichtdurchlässigkeit), photokatalytische Beschichtungen und Miniatursensoren, aber es ist notwendig, die Abscheidungseffizienz zu optimieren, um die Kosten zu senken.

6.2.2 Ein neues Aufbereitungsverfahren für gelbes Wolfram - Gasphasenabscheidungsverfahren

Die Gasphasenabscheidung ist eine fortschrittliche Technik, bei der ein gasförmiger Vorläufer reagiert oder sich auf einem Substrat ablagert, um WO_3 -Dünnschichten oder Nanostrukturen zu bilden. Dieses Verfahren ist für seine hohe Reinheit, kontrollierbare Morphologie und Prozessflexibilität bekannt und wird häufig bei der Herstellung optoelektronischer und katalytischer Materialien eingesetzt, insbesondere für Hochleistungs-Dünnschichtbauelemente.

Das Prinzip der Gasphasenabscheidung beruht auf der Zersetzung bzw. Reaktion eines gasförmigen Wolframvorläufers unter bestimmten Bedingungen zu WO_3 . Entsprechend den Prozessunterschieden kann es in die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) unterteilt werden. Bei CVD werden Wolframhexachlorid (WCl_6) oder Wolframcarbonyl ($W(CO)_6$) häufig als Vorläufer verwendet, um mit Sauerstoff oder Wasserdampf bei 300–600 °C zu reagieren, z.B. $WCl_6 + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6HCl$. PVD (z.B. Magnetron-Sputtern) beschleßt das Wolframtarget mit hochenergetischen Teilchen und lagert WO_3 in einer Sauerstoffatmosphäre mit folgender Reaktion ab: $W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$. Der Abscheidungsprozess findet im Vakuum oder bei niedrigem Druck (10^{-3} – 10 Pa) statt, um WO_3 -Schichten mit Dicken von 10 nm bis zu einigen Mikrometern zu erzeugen, deren

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Morphologien von dichten Filmen über poröse Strukturen bis hin zu Nanopartikeln reichen. Die Dünnschichtmorphologie (amorph, monoklin oder orthogonal) wird durch die Abscheidungstemperatur und das anschließende Glühen bestimmt, z.B. ergibt das Glühen bei 400°C eine monokline Form WO₃ (Bandlücke 2,6–2,8 eV).

Der Prozessablauf nimmt CVD als Beispiel. Der Vorläufer WCl₆ wird in Ethanol gelöst oder durch Sublimation (150–200 °C) in einen gasförmigen Zustand überführt, mit einem Trägergas (z. B. Ar oder N₂ bei einer Durchflussrate von 50–200 sccm) vermischt und in die Reaktionskammer eingebracht. Substrate (z.B. Siliziumwafer, FTO-Glas) werden vorgereinigt (Ultraschall mit Ethanol/Aceton für 10 min) und auf 300–500°C erhitzt. Als Reaktionsgas wird Sauerstoff oder Wasserdampf verwendet (Durchflussrate 10–50 sccm) und bei einem Intracavity-Druck von 1–10 Pa für eine Abscheidezeit von 5–60 Minuten umgesetzt, wobei die Schichtdicke (50–1000 nm) gesteuert wird. Nach der Abscheidung wird die Folie an der Luft abgekühlt und optional 1–2 Stunden lang bei 300–400 °C geglüht, um die Kristallinität zu erhöhen. Der PVD-Prozess ist ähnlich, jedoch mit Wolframtargets (>99,99 % Reinheit), die in einer Sauerstoff/Ar-Gemischatmosphäre (O₂-Verhältnis 10–30 %) unter HF- oder DC-Sputtern (Leistung 50–200 W) abgeschieden werden. Das Produkt wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenbeugung (XRD) und Ultraviolett-sichtbare Spektroskopie (UV-Vis) charakterisiert, um die Morphologie (z. B. Apertur 50–200 nm), die Kristallform und die optischen Eigenschaften (Durchlässigkeit > 80%) zu bestätigen.

Die Kontrolle wichtiger Parameter wirkt sich direkt auf die Qualität der WO₃-Folien aus. Die Abscheidungstemperatur bestimmt die Morphologie und Morphologie, wobei amorphes oder poröses WO₃ (spezifische Oberfläche von 30–50 m²/g) bei 300 °C und dichte monokline Kristallform (spezifische Oberfläche < 10 m²/g) bei 500 °C gebildet wird. Die Flussrate des Vorläufers muss auf 0,1–1 g/min geregelt werden, eine zu hohe Rate führt zu einer Partikelagglomeration und eine zu niedrige führt zu einer langsamen Abscheidungsrate (<5 nm/min). Der Druck im Hohlraum beeinflusst die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke, und 5 Pa sind angemessen, und die Abweichung beträgt <10%. Das Sauerstoffverhältnis muss präzise sein (10–20 %), zu niedrig, um preisgünstiges WO_{2-x} zu erzeugen, zu hoch, um die Abscheideeffizienz zu verringern (Ausbeute <80 %). Die Oberflächenrauheit des Substrats (Ra<5 nm) muss kontrolliert werden, um die Haftung zu verbessern (Schälfestigkeit > 10 MPa). Die Glüh Temperatur liegt unter 450 °C, um das Substrat zu schützen (z. B. FTO, temperaturbeständig < 500 °C) und gleichzeitig einen ebenen Abstand von 0,37–0,39 nm (monokline Form) zu gewährleisten. Die HCl-Nebenprodukte von CVD werden durch ätzende Absorption (NaOH-Lösung, Konzentration 1 mol/L) behandelt, und PVD erfordert eine regelmäßige Wartung von Vakuumpumpen (Kosten ca. 500 US\$/Zeit).

Die Vorteile des Gasphasenabscheidungsverfahrens bestehen darin, dass es hochreine (>99,999%) WO₃-Schichten mit hoher Schichtdickengenauigkeit (Abweichung <5 nm) und verschiedenen Morphologien (poröse, Nanodraht-, dichte Schichten) herstellen kann, die die Anforderungen der Photokatalyse (Abbaueffizienz von Methylorange >90%), elektrochromen (Färbefeffizienz >60 cm²/C) und Sensoren (Nachweisgrenze von NO₂ <0,1 ppm) erfüllen. Das Verfahren ist flexibel, es kann auf komplexen Substraten (z.B. gebogenes Glas) abgeschieden werden und eignet sich für großflächige Beschichtungen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Abscheidungsfläche > 1 m²). CVD-Geräte sind kostengünstiger (ca. 100.000 US-Dollar pro Set), während PVD eine höhere Reinheit und Gleichmäßigkeit bietet. Zu den Nachteilen gehören jedoch der hohe Energieverbrauch (CVD ca. 1 kWh pro Quadratmeter Folie und PVD ca. 2 kWh) und die komplexe Wartung des Vakuumsystems (jährliche Kosten von ca. 5.000 US-Dollar). Vorprodukte (z.B. WCl₆, Preis ca. 200 US\$/kg) und gestiegene Kosten für die Abgasnachbehandlung (ca. 50 US\$/m²). Die Abscheiderate ist langsam (CVD 10–50 nm/min, PVD 1–10 nm/min) und nicht für die Dickschichtvorbereitung (>5 µm) geeignet. Diese Methode hat eine vielversprechende Zukunft im Bereich des intelligenten Glases (Änderung der Lichtdurchlässigkeit >75%) und der photokatalytischen Beschichtungen, aber es ist notwendig, den Wirkungsgrad der Vorläufer zu optimieren, um die Kosten zu senken.

6.2.3 Ein neues Verfahren zur Herstellung von gelbem Wolfram - biologische Template-Methode

Die biologische Template-Methode ist eine grüne Präparationstechnologie, die biologische Strukturen in der Natur (wie Pflanzen, Bakterien oder Proteine) als Templates verwendet, um das Wachstum von WO₃-Nanostrukturen zu steuern. Diese Methode ist bekannt für ihre Umweltfreundlichkeit, ihre einzigartige Morphologie und ihre geringen Kosten und bietet einen biologisch inspirierten Innovationspfad für das Design von Nanomaterialien.

Das Prinzip der Biotemplate-Methode beruht auf der mehrstufigen Poren- bzw. Oberflächenchemie des Biomaterials, die die Abscheidung von Wolframvorläufern und deren Umwandlung in WO₃ induziert. Zu den häufig verwendeten Templates gehören Cellulose (z. B. Filterpapier, Holz), Proteine (z. B. bakterielle äußere Membran) oder Polysaccharide (z. B. Chitosan). Am Beispiel des Cellulose-Templates wird eine Natriumwolframat-Lösung (Na₂WO₄) in dem Template imprägniert, WO₄²⁻ wird durch Wasserstoffbrückenbindung oder elektrostatische Wirkung an der Faseroberfläche adsorbiert und anschließend durch Wärmebehandlung (300–500 °C) in WO₃ umgewandelt: Na₂WO₄ + 2HCl → H₂WO₄ + 2NaCl, H₂WO₄ → WO₃ + H₂O. Die Matrize wird während der Wärmebehandlung teilweise oder vollständig abgebrannt, so dass ein WO₃ zurückbleibt, der die Morphologie der Matrize repliziert, wie z. B. Nanoröhren (50–200 nm Durchmesser), poröse Netzwerke (100–500 nm Porengröße) oder Nanoblätter (10–50 nm Dicke). Das resultierende WO₃ ist typischerweise monokline mit einer spezifischen Oberfläche von 50–150 m²/g.

Der Prozess beginnt mit der Auswahl der Vorlage. Zellulose-Filterpapier (50–70 % Porosität) oder Bakterien (z. B. E. coli, Zellgröße 1–2 µm) wurden gewaschen (deionisiertes Wasser, pH 7) und getrocknet (60 °C, 6 h). Das Template wurde in 0,05–0,2 mol/l Na₂WO₄-Lösung (pH 2–4, HCl-angepasst) eingeweicht und 1–12 Stunden lang bei 25–50 °C adsorbiert, um eine gleichmäßige WO₄²⁻-Verteilung zu gewährleisten. Nach der Imprägnierung wird die Schablone leicht mit entionisiertem Wasser gewaschen, getrocknet (80 °C, 4 Stunden), in einen Muffelofen gelegt und 1–3 Stunden lang an der Luft bei 300–500 °C wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung erfordert einen langsamen Temperaturanstieg (2–5 °C/min), um einen Kollaps der Matrize und WO₃-Keimbildung in den Poren oder der Oberfläche der Matrize zu vermeiden. Nach dem Abkühlen wird das Produkt gemahlen oder mit Ultraschall dispergiert, und die Morphologie (z. B. Porosität 40–60 %), die spezifische Oberfläche und die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Kristallform (monoklin mit 0,38 nm Ebenenabstand) wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), BET-spezifische Oberflächenanalyse und XRD charakterisiert. Wenn Schablonenreste entfernt werden müssen, können diese mit verdünnter Säure (0,1 mol/L HCl) oder einer erweiterten Wärmebehandlung gewaschen werden.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Topografie und Performance von WO₃. Die Porosität des Templates beeinflusst die WO₃-Struktur, Cellulose (Porosität >50%) bildet poröses WO₃ und Bakterien (Porosität <20%) bilden Nanopartikel (20–50 nm). Vorläuferkonzentrationen von 0,1–0,2 mol/l sind erforderlich, zu hohe (>0,5 mol/l) führen zu einer Verstopfung der Poren und zu niedrige (<0,05 mol/l) verringern die Ausbeute (<70%). Die Imprägnierzeit wird auf 6–12 Stunden kontrolliert, und wenn sie zu kurz ist (<2 Stunden), ist die Adsorption unzureichend, und wenn sie zu lang ist (> 24 Stunden), erhöhen sich die Kosten. Die Temperatur der Wärmebehandlung bestimmt die Abtragsrate des Polymorphs und der Matrice, und die monokline Form WO₃ (spezifische Oberfläche 100–150 m²/g) wird bei 400 °C erzeugt, und das Korn wächst (>200 nm, spezifische Oberfläche <50 m²/g) über 500 °C. pH 2–4 ist erforderlich, ein zu hoher (>5) hemmt die Adsorption von WO₄²⁻, und zu niedrig (<1) zerstört die Template-Struktur (z. B. Zelluloseabbau). Die Wärmebehandlungsatmosphäre muss mit Sauerstoff angereichert sein (O₂>20%), um eine vollständige Verbrennung der Schalung zu gewährleisten.

Der Vorteil der biologischen Schablonenmethode besteht darin, dass sie umweltfreundlich ist, die Schalung größtenteils aus nachwachsenden Rohstoffen (z. B. Holz, Bakterien) besteht und die Kosten gering sind (ca. 10–20 US-Dollar pro Kilogramm WO₃). WO₃ hat eine einzigartige Morphologie und poröse Struktur (spezifische Oberfläche von 50–150 m²/g), die sich gut in der Photokatalyse (Abbaueffizienz von Rhodamin B >95%) und Batterieanode (spezifische Kapazität >700 mAh/g) eignet. Das Verfahren ist schonend (Wärmebehandlung < 500 °C) und der Energieverbrauch gering (ca. 200 kWh pro kg WO₃). Die Templates stammen aus einer Vielzahl von Quellen und können angepasst werden, um Nanoröhren, Bleche oder Mesh-WO₃ zu entwerfen. Zu den Nachteilen gehören jedoch die komplexe Vorbereitung der Schablone (z. B. 24–48 Stunden für Bakterienkulturen, Kosten etwa 50 USD/L). Die Ausbeute ist gering (60–80 %), da ein Teil der Wolframvorläufer mit der Schablone ausgebrannt wird. Die Konsistenz der Morphologie hängt von der Qualität des Templates ab (Abweichung > 20%), und die Scale-up-Produktion muss standardisiert werden (z.B. wird die Porosität von Cellulose bei ±5% kontrolliert). Kohlenstoffverunreinigungen (<1 Gew.-%) können während der Wärmebehandlung zurückbleiben und eine zusätzliche Reinigung erfordern. Diese Methode hat ein großes Potenzial im Bereich der Photokatalysatoren und Energiespeichermaterialien, muss aber die Rückgewinnung von Matrizen optimieren, um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities (wt% , max.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 7 Anlagen zur Herstellung von gelbem Wolframoxid

Gelbwolframoxid (WO_3), auch bekannt als gelbes Wolfram, hat als wichtiges Funktionsmaterial aufgrund seines breiten Anwendungsspektrums in der Katalyse, Optoelektronik, Sensorik und Energiespeicherung viel Aufmerksamkeit erregt. Die Auswahl und Optimierung von Produktionsanlagen bestimmt direkt die Produktqualität, die Prozesseffizienz und die Produktionskosten. Dieses Kapitel konzentriert sich auf die Produktionsausrüstung von gelbem Wolfram mit dem Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren als Kern, erörtert im Detail die Funktion, den Aufbau, die Betriebspunkte und die technischen Eigenschaften seiner Schlüsselausrüstung, analysiert insbesondere den Brecher und die Kugelmühle in der Rohmaterialverarbeitungsstufe und bietet eine detaillierte Referenz für die industrielle Produktion und die Auswahl der Ausrüstung.

7.1 Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram durch das Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren

Das Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren ist die traditionelle Mainstream-Technologie zur Herstellung von gelbem Wolfram, bei der Wolframsäure (H_2WO_4) oder Ammoniumparawolframat ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$) durch Hochtemperaturröstung, APT) verwendet und andere feste Ausgangsstoffe in WO_3 umgewandelt werden. Die Anforderungen des Prozesses an die Ausrüstung konzentrieren sich auf drei Verknüpfungen: Rohstoffvorbehandlung, Reaktionskontrolle und Produktnachbehandlung, wobei sich die Leistung der Rohstoffverarbeitungsanlage direkt auf die spätere Reaktionseffizienz und Produktqualität auswirkt. Zur Kernausrüstung gehören Anlagen zur Verarbeitung von Rohstoffen (Brecher, Kugelmühle), Hochtemperatur-Reaktionsanlagen (z. B. Muffelofen, Drehrohrföfen) und Nachbehandlungsanlagen (z. B. Siebmaschine, Zerkleinerer). Im Folgenden wird die Analyse von

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Brechern und Kugelmöhlen in Rohstoffaufbereitungsanlagen erläutert und deren Rolle, technische Parameter und Optimierungsstrategien bei der Herstellung von gelbem Wolfram erläutert.

7.1.1 Geräte für den Materialumschlag

Bei der Herstellung von Gelbwolfram durch Hochtemperatur-Festphasenreaktion ist die Rohstoffbehandlung der Ausgangspunkt des Prozesses, der darauf abzielt, Rohstoffe wie Wolframsäure oder APT in eine geeignete Partikelgröße und einen geeigneten Homogenitätszustand für die Reaktion umzuwandeln. Die Partikelgröße des Rohmaterials wird in der Regel auf 1–10 µm kontrolliert, um eine konsistente Reaktionskinetik und die Qualität der WO₃-Kristalle zu gewährleisten. Zu den Rohstoffhandhabungsgeräten gehören hauptsächlich Brecher und Kugelmöhlen, die zusammenarbeiten, um lose oder grobkörnige Rohstoffe schrittweise zu veredeln und gleichzeitig die Kontrolle von Verunreinigungen und eine gleichmäßige Partikelverteilung zu gewährleisten.

7.1.1.1 Brecher

Der Brecher ist die erste Linie der Rohstoffaufbereitung bei der Herstellung von gelbem Wolfram, der verwendet wird, um das Ausgangsrohmaterial (wie Wolframfällung, APT-Kristallisation oder zurückgewonnenes Wolframmaterial) von stückigen oder größeren Partikeln (Zentimeterebene) bis auf Millimeterebene zu zerkleinern und eine geeignete Partikelgröße für die anschließende Kugelmahlung bereitzustellen. Die Wahl des Brechers wirkt sich direkt auf die Effizienz der Vorbehandlung des Rohmaterials und die Glätte des nachgelagerten Prozesses aus.

Bei der Herstellung von gelbem Wolfram gehören zu den am häufigsten verwendeten Arten von Brechern Backenbrecher, Hammerbrecher und Walzenbrecher, wobei der Backenbrecher aufgrund seiner einfachen Struktur, bequemen Wartung und starken Verarbeitungskapazität am beliebtesten ist. Der Backenbrecher extrudiert das Rohmaterial durch die Relativbewegung der beweglichen Backe und der festen Backe, und das typische Modell (z. B. PE-250×400) kann das Rohmaterial mit einer Korngröße von 50 bis 200 mm und einer Ausgangskorngröße von 5 bis 20 mm verarbeiten. Sein Funktionsprinzip basiert auf der mechanischen Kraftzerkleinerung, der Motor treibt die Exzenterwelle an, um die bewegliche Backe periodisch in Bewegung zu setzen, und das Rohmaterial wird in der Brechkammer gepresst, gespalten und gebrochen. Zu den Schlüsselkomponenten der Ausrüstung gehören die Backenplatte (Stahl mit hohem Mangengehalt, Härte HB 200–300), der Rahmen (Stahlguss, Druckfestigkeit > 600 MPa) und das Schwungrad (Ausgleich der Trägheit und Reduzierung von Vibrationen). Um sich an die Eigenschaften von gelben Wolframrohstoffen anzupassen, werden auf der Oberfläche der Backenplatte häufig verschleißfeste Beschichtungen (z. B. Wolframcarbid-Beschichtung, Härte HRC 60–70) verwendet, um Eisenverunreinigungen (Fe<50 ppm) zu reduzieren und die WO₃-Reinheit (>99,9 %) zu gewährleisten.

Der Betriebsprozess beginnt mit der Vorbehandlung der Rohstoffe. Wolframsäure oder APT-Ausgangsmaterial wird aus Trocknungs- oder Kristallisationsprozessen gewonnen, typischerweise mit einer Blockgröße von 10 bis 100 mm und einem Feuchtigkeitsgehalt von <5 %, um Verklebungen zu

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

vermeiden. Das Rohmaterial wird mit Hilfe eines Vibrationsförderers (Frequenz 10–20 Hz) gleichmäßig in den Brechereinlauf geleitet, und die Brecherdrehzahl (200–400 U/min) wird entsprechend der Härte des Rohmaterials (ca. 3–4 auf der Mohs-Skala des Wolframats) mit einer Brechzeit von 5–10 Minuten pro Charge eingestellt. Die ausgebrachten Partikel werden über ein Band zum Sieb (5–10 mm Poren) befördert und das Überkorn wird zur Nachbehandlung in den Brecher zurückgeführt. Die Korngrößenverteilung des zerkleinerten Rohmaterials wird bei $D_{50}=5-15$ mm geregelt, und die Gleichmäßigkeitsabweichung beträgt $<20\%$, um die Zufuhranforderungen der Kugelmühle zu erfüllen. Der Betrieb des Geräts muss mit einem Entstaubungssystem (z. B. einem Schlauchfilter mit einem Wirkungsgrad von $>99\%$) ausgestattet sein, das Staub auffängt (Konzentration <10 mg/m³) und den Verlust von Wolframmaterial ($<0,5\%$) und Umweltverschmutzung verhindert.

Entscheidend für die Zerkleinerungswirkung ist die Optimierung von Schlüsselparametern. Die Partikelgröße muss <150 mm betragen, und eine zu große Größe (>200 mm) kann zu einer Überlastung der Ausrüstung oder zum Verschleiß der Backenplatte (Lebensdauer <6 Monate) führen. Der Brechspalt wird auf 3–10 mm eingestellt, um sicherzustellen, dass die Ausgangskorngröße für die Kugelmahlung ($D_{90}<20$ mm) geeignet ist. Die Motorleistung (15–30 kW) muss auf die Leistung (1–5 t/h) abgestimmt werden, eine zu niedrige Leistung führt zu einer Verringerung des Wirkungsgrads ($<80\%$) und ein zu hoher Anstieg des Energieverbrauchs (ca. 50 kWh/t). Die Fördergeschwindigkeit wird mit 0,5–2 t/h geregelt, was zu Verstopfungen führen und die Kontinuität beeinträchtigen kann. Backenplattenmaterialien müssen eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen (z. B. Mn13Cr2, Verschleißrate $<0,1$ mm/1000 h), um die Wartungshäufigkeit zu reduzieren (Austausch alle 3-6 Monate). Speziell für die Herstellung von gelbem Wolfram entwickelt, kann die Innenwand des Brechers mit Polytetrafluorethylen (PTFE, Reibungskoeffizient $<0,1$) ausgekleidet werden, um die Metallkontamination ($Fe<20$ ppm) weiter zu reduzieren.

Der Vorteil des Brechers ist seine hohe Verarbeitungskapazität mit einer einzigen Kapazität von 1–10 t/h, die für die Großproduktion (>1000 t WO₃ pro Jahr) geeignet ist. Die Struktur ist einfach, die Wartungskosten sind niedrig (ca. 1000 US-Dollar pro Einheit und Jahr), der Betrieb ist stabil und die Ausfallrate liegt bei $<2\%$. Die Investition in die Ausrüstung ist moderat (ca. 5.000-10.000 US-Dollar/Set) und sie eignet sich für eine Vielzahl von Rohstoffen wie Wolframsäure, APT und recycelte Materialien. Zu den Nachteilen gehört jedoch eine grobe Ausgangspartikelgröße (>1 mm), die nicht direkt den Anforderungen von Hochtemperaturreaktionen (1–10 μm) entspricht und mit einer Kugelmühle verwendet werden muss. Während des Zerkleinerungsprozesses können Spurenmetallverunreinigungen (Fe, Cr ca. 10–50 ppm) eingebracht werden, die durch magnetische Abscheidung (Magnetfeldstärke >1 T) oder Beizen (0,1 mol/L HCl) entfernt werden müssen. Hoher Energieverbrauch (30–60 kWh/t), insbesondere bei der Arbeit mit hochhärtendem Mahlgut (Mohs >5). Lärm (80–100 dB) erfordert eine Schalldämmung (reduziert auf <60 dB).

7.1.1.2 Kugelmühlen

Die Kugelmühle ist die zweite Schlüsselausrüstung in der Rohstoffaufbereitung der Gelbwolframproduktion, mit der die zerkleinerten Millimeterpartikel weiter auf den Mikrometerbereich

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(1–10 μm) veredelt werden, um die Anforderungen an die Partikelgröße und Gleichmäßigkeit von Hochtemperaturfeststoffen zu erfüllen. Die Leistungsfähigkeit der Kugelmühle hat einen direkten Einfluss auf die Bildungskinetik von WO_3 -Kristallen und die spezifische Oberfläche des Endprodukts.

Die Kugelmühle treibt das Mahlmedium (z. B. Keramikkugeln oder Stahlkugeln) an, um mit dem Rohmaterial zu kollidieren und durch Drehen des Zylinders zur Veredelung zu mahlen. Bei der Herstellung von gelbem Wolfram werden häufig Planetenkugelmühlen oder horizontale Kugelmühlen verwendet, wobei der Planetentyp aufgrund seines hohen Wirkungsgrads und seiner Feinmahlkapazität eher für die Laborproduktion und die Produktion in kleinem und mittlerem Maßstab (<1 t/Charge) geeignet ist, während die horizontale Kugelmühle für die Industrialisierung (>5 t/Charge) geeignet ist. Bei einer Planetenkugelmühle (Typ QM-3SP4) beruht das Funktionsprinzip auf der Drehung des Mahltopfes auf der Hauptscheibe (300–600 U/min) und mit der Drehung der Hauptscheibe (150–300 U/min), wodurch Zentrifugal- und Reibungskräfte erzeugt werden, und das Rohmaterial wird unter dem Aufprall von Keramikkugeln (Zirkonoxid, Durchmesser 5–10 mm, Härte HRC 85–90). Zu den wichtigsten Komponenten der Anlage gehören ein Mahlbehälter (Zirkonoxid oder Edelstahl, 0,5–5 l Volumen), Mahlkugeln (Kugelverhältnis 10:1–20:1) und ein Antriebsmotor (1–5 kW). Um eine Kontamination durch Verunreinigungen zu vermeiden, wird häufig Zirkonoxidmaterial (ZrO_2 , Reinheit $>99,5\%$) für Mahlbecher und Mahlkugeln verwendet, um sicherzustellen, dass Verunreinigungen wie Fe und Al 10 ppm $<$.

Der Betriebsprozess beginnt mit der Verladung der Rohstoffe. Die zerkleinerte Wolframsäure oder APT ($D_{50}=5\text{--}15$ mm) wird über eine Schneckenzuführung (Drehzahl 0,1–0,5 t/h) in die Mühle eingespeist und als nasses Mahlmedium (Fest-Flüssig-Verhältnis 1:1–1:2) deionisiertes Wasser oder Ethanol zugegeben, um die Agglomeration zu reduzieren und die Mahleffizienz zu verbessern (Ausbeute $>95\%$). Die Kugelfüllrate wurde auf 30–50 % geregelt, die Drehzahl betrug 400–600 U/min und die Mahlzeit 4–12 Stunden, abhängig von der Zielpartikelgröße ($D_{50}=1\text{--}10$ μm). Nach dem Mahlen wird der Schlamm durch Vakuumfiltration oder Zentrifugation (3000–5000 U/min) getrennt und die Feststoffe werden 6–12 Stunden lang bei 80–100 °C getrocknet, um ein mikrometergroßes Pulver zu erhalten. Das getrocknete Pulver wird mit Ultraschall gesiebt (10–20 μm Siebloch), um große Partikel ($<5\%$) zu entfernen. Der Schleifprozess muss mit einem Kühlsystem (Wasserkühlung, Temperatur $<50^\circ\text{C}$) ausgestattet werden, um eine Überhitzung und APT-Zersetzung ($>150^\circ\text{C}$) zu verhindern. Die Partikelgrößenverteilung ($D_{90}<15$ μm) und die Morphologie wurden mit einem Laser-Partikelgrößenanalysator und REM ermittelt und das Produkt nach der Qualifizierung in einen Hochtemperaturofen geschickt.

Die Optimierung wichtiger Parameter entscheidet über das Schleifergebnis. Der Durchmesser der Schleifkugel muss 5–10 mm betragen, und eine zu große (>15 mm) führt zu einer unzureichenden Feinbildung ($D_{50}>10$ μm) und eine zu kleine (<3 mm) verringert die Effizienz (Schleifzeit >24 Stunden). Das Granulat-zu-Material-Verhältnis wird mit 10:1 bis 15:1 geregelt, wobei ein zu hoher ($>20:1$) zunehmender Verschleiß ($\text{ZrO}_2<0,01$ Gew.-%) und ein zu niedriger ($<5:1$) die Schleifzeit (>12 Stunden) erhöht. Drehzahlen von 400–600 U/min sind erforderlich, zu hohe (>800 U/min) führen zu Vibrationen (Amplitude >2 mm) und Wärmeentwicklung, zu niedrige (<300 U/min) führen zu einem niedrigen Schleifwirkungsgrad ($<70\%$). Ethanol (Reinheit $>99,5\%$) kann die Agglomeration

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Partikeldispersion >90 %) reduzieren, aber die Kosten sind höher (ca. 2 \$/L); Wassermühlen sind preiswert (< 0,1 \$/L), aber der pH-Wert 6–8 muss kontrolliert werden, um eine Auflösung der Wolframsäure zu vermeiden. Die Mahlzeit hängt von der Zielpartikelgröße ab und erreicht D50 = 5 µm in 6 Stunden und D50 = 1 µm in 12 Stunden, aber eine zu lange Mahlzeit (> 24 Stunden) kann zu Verunreinigungen (Zr < 20 ppm) führen. Das Material des Mahlbeckers muss eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen (ZrO₂-Verschleißrate < 0,005 g/h), um die Reinheit von WO₃ (> 99,9 %) zu gewährleisten.

Die Vorteile der Kugelmühle sind die effiziente Veredelung des Rohmaterials, die präzise Regelung der Korngröße von 1–10 µm, die hohe Gleichmäßigkeit (D90/D10 < 3) und die hohen Anforderungen an die Reaktionstemperatur (spezifische Oberfläche 10–20 m²/g). Die Ausrüstung ist flexibel und verfügt über Planetenkugelmühlen, die für kleine Chargen mit hochpräziser Vermahlung (0,1 bis 100 kg/Charge) geeignet sind, und horizontale Kugelmühlen, die hohe Kapazitäten (1 bis 10 t/Charge) unterstützen. Stabiler Betrieb und einfache Wartung (jährliche Kosten von ca. 2000 US-Dollar/Einheit). Nachteile sind jedoch ein höherer Energieverbrauch (100–200 kWh/t) und zusätzliche Trocknungsschritte (50 kWh/t) für die Nassvermahlung. Durch Abrieb können Spuren von Verunreinigungen (ca. 5–20 ppm Zr, Fe) entstehen, die durch magnetische Trennung (Magnetfeld > 1,5 T) oder Beizen (0,05 mol/L HNO₃) entfernt werden müssen. Aufgrund der langen Schleifzeit (4–12 Stunden) ist es für eine schnelle Produktion ungeeignet. Für den Geräuschpegel (70–90 dB) sind Schallschutzhauben erforderlich.

7.1.2 Spritzgießanlagen

Bei der Herstellung von gelbem Wolfram ist die Formanlage für die Verarbeitung der raffinierten Pulverrohstoffe zu einem grünen Körper mit einer bestimmten Festigkeit und Form verantwortlich, der eine stabile physikalische Form für die Hochtemperaturreaktion bereitstellt. Das Hochtemperatur-Festphasenreaktionsverfahren erfordert eine angemessene Dichte (2–4 g/cm³) und Porosität (20–40 %) des Rohmaterials, um eine reibungslose Freisetzung von Gasen (z. B. Wasserdampf, Ammoniak) zu gewährleisten und eine Rissbildung des Grünkörpers während der Kalzinierung zu vermeiden. Zu den Formanlagen gehören Tablettenpressen, Granulatoren und Extruder, unter denen Tablettenpressen aufgrund ihrer einfachen Bedienung, hohen Formgenauigkeit und starken Anpassungsfähigkeit, die sich besonders für die Vorbereitung von Flocken oder kleinen Blöcken eignen, zu den häufig verwendeten Formanlagen bei der Herstellung von gelbem Wolfram geworden sind.

7.1.2.1 Tablettenpressen

Die Tablettenpresse ist eine Art von Gerät, das pulverförmige Rohstoffe durch mechanischen oder hydraulischen Druck in Flocken oder Blöcke presst, die verwendet werden, um Wolframsäure- (H₂WO₄) oder Ammoniumparawolframat ((NH₄)₂WO₄, APT) Pulver zu regulären Rohlingen bei der Herstellung von gelbem Wolfram zu formen, das für das Laden in einen Hochtemperaturofen für die Festphasenreaktion geeignet ist. Die Leistung der Tablettenpresse wirkt sich direkt auf die Dichte, Festigkeit und Reaktionseffizienz des Grünkörpers aus und ist ein unverzichtbares Gerät bei der Hochtemperatur-Festphasenreaktionsmethode.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Das Funktionsprinzip der Tablettenpresse beruht auf der plastischen Verformung des Pulvers unter hohem Druck und der Rekonstitution der Partikel. Bei der Herstellung von gelbem Wolfram wird häufig eine einzelne Presse verwendet, eine einzelne Presse eignet sich für die Labor- und Kleinserienproduktion (< 100 kg/Charge) und eine Rotationspresse ist für die Industrialisierung geeignet (>1 t/Charge). Bei einer Einzelpresse (Typ z.B. TDP-5) besteht die Struktur aus einem Trichter, einer Matrize (Stempel und Kavität, aus hochfestem Stahl, HRC 55–60), einem Drucksystem (hydraulisch oder mechanisch, Druck 10–100 MPa) und einem Antriebsmotor (Leistung 1–5 kW). Das Pulver tritt durch den Trichter in den Formhohlraum ein, und der Stempel übt Druck (20–50 MPa) aus, um das Pulver in einen Körper zu komprimieren, und die Dicke (2–10 mm) und der Durchmesser (5–50 mm) des Körpers werden durch die Größe der Form bestimmt. Nach der Formung wird der Grünkörper durch die Schiebervorrichtung ausgeworfen und gelangt in das Auffangsystem. Um eine Kontamination durch Verunreinigungen zu vermeiden, wird die Oberfläche der Form häufig verchromt (Cr-beschichtet, Dicke 10–20 µm, Härte HRC 65) oder Edelstahl (316L, Fe-Freisetzung < 10 ppm) hergestellt, um die Reinheit von WO₃ (>99,9 %) zu gewährleisten.

Der Prozess beginnt mit der Aufbereitung der Rohstoffe. Nach dem Mahlen wird Wolframsäure oder APT-Pulver (D₅₀ = 1–10 µm, Feuchtigkeitsgehalt <2%) durch ein Vibrationssieb (Siebloch 20–50 µm) geleitet, um agglomerierte Partikel zu entfernen und die Fließfähigkeit zu gewährleisten (Schüttwinkel < 40°). Dem Pulver kann eine kleine Menge Bindemittel (z. B. Polyvinylalkohol PVA, 0,5–2 Gew.-%) zugesetzt werden, um die Festigkeit des Grünkörpers zu erhöhen (Druckfestigkeit > 5 MPa), aber es muss sichergestellt werden, dass es während der Wärmebehandlung vollständig flüchtig (<400 °C) ist. Mittels einer Schneckenzuführung (Geschwindigkeit 0,1–0,5 kg/min) wird das Pulver gleichmäßig in den Trichter geführt, und die Innenwand des Trichters ist mit Polytetrafluorethylen (PTFE, Reibungskoeffizient < 0,1) beschichtet, um ein Anhaften zu verhindern. Die Tablettenpressform wurde vorgereinigt (Ethanolwischen, Restwert < 1 mg/cm²), der Druck wurde auf 20–40 MPa eingestellt, die Presszeit betrug 0,5–2 Sekunden/Stück und die Dichte des Grünkörpers wurde auf 2,5–3,5 g/cm³ geregelt. Der geformte Körper wird auf einem Förderband gesammelt und auf Aussehen (keine Risse, Kantenintegritätsrate >95%) und Abmessungen (Abweichung < 0,1 mm) geprüft. Der unqualifizierte Grünkörper (Dichte < 2 g/cm³) wird wieder zerkleinert und erneut gepresst. Der Pressvorgang muss mit einem Belüftungssystem (Luftmenge 500–1000 m³/h) ausgestattet werden, um die Staubkonzentration (<5 mg/m³) zu kontrollieren und Wolframverluste (<0,2 %) zu verhindern.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Qualität des grünen Körpers. Der Pressdruck muss 20–50 MPa betragen, und ein zu niedriger Druck (<10 MPa) führt dazu, dass sich der Grünkörper lockert (Porosität >50%) und während der Kalzinierung leicht fragmentiert (Ausbeute < 90%); Ein zu hoher Gehalt (>60 MPa) verringert die Porosität (<10%), behindert die Gasfreisetzung und führt dazu, dass sich der Grünkörper ausdehnt oder reißt (Ausschussrate >5%). Die Partikelgröße des Pulvers wird auf 1–10 µm geregelt, zu groß (>20 µm) führt zu ungleichmäßiger Formgebung (Dichteabweichung >10 %) und zu klein (<0,5 µm) erhöht den Staubflug (Verlust von >1 %). Die Größe der Form sollte dem Verwendungszweck des Grünkörpers entsprechen, mit einem Durchmesser von 10–30 mm und einer Dicke von 3–8 mm. Der Durchmesser >50 mm wird als Rohstoff für Wolframpulver verwendet. Die Dosierung des Bindemittels wird auf 0,5–1 Gew.-% geregelt, und ein zu hoher Wert (>3

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Gew.-%) führt dazu, dass Kohlenstoff (>0,1 Gew.-%) in der Wärmebehandlung zurückbleibt, was sich auf die Reinheit von WO_3 (<99,9 %) auswirkt. Die Pressgeschwindigkeit (10–60 Stück/min) muss Effizienz und Qualität in Einklang bringen, zu schnell (>100 Stück/min) kann zu Verschleiß (Lebensdauer < 6 Monate) führen. Das Formmaterial muss eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen (z. B. GCr15-Stahl, Verschleißrate <0,01 mm/1000 h), um die Oberflächengüte des Grünkörpers ($Ra < 0,5 \mu m$) zu gewährleisten.

Die Vorteile der Tablettenpresse sind eine hohe Formgenauigkeit, eine gleichmäßige Dichte des Grünkörpers (Abweichung <5%), eine kontrollierbare Größe (Fehler < 0,1 mm) und die Erfüllung der Anforderungen an die Grünkörperstruktur für Hochtemperaturreaktionen (Porosität 20–40%). Die Anlage ist einfach zu bedienen, mit einer einzigen Presse für kleine Chargen (10–100 kg/h) und einer Rotationspresse für einen hohen Durchsatz (0,5–2 t/h). Die Investitionskosten sind moderat (ca. 2.000–5.000 US-Dollar pro Einheit für die Einzelspülung, ca. 2–50.000 US-Dollar pro Einheit für die Rotation) und die Wartungskosten sind gering (ca. 500–1.000 US-Dollar/Einheit pro Jahr). Hohe Körperfestigkeit (Druckfestigkeit 5–10 MPa) für einfache Beladung und Transport, reduzierte Staubbelastung (Emission < 5 mg/m³). Zu den Nachteilen gehören jedoch die Begrenzung der Pressgeschwindigkeit aufgrund der Fließfähigkeit des Pulvers (Wirkungsgrad <80 % bei einem Schüttwinkel > 40°) und die Notwendigkeit, ein Bindemittel hinzuzufügen, um die Kosten zu erhöhen (ca. 10 \$/kg PVA). Hohe Drücke können zu Formverschleiß führen (Austausch alle 3–6 Monate, Kosten ca. 100 USD/Set) und Spurenmetallverunreinigungen (Fe, Cr <20 ppm) können durch magnetische Trennung (Magnetfeld >1 T) oder Beizen (0,05 mol/L HNO_3) entfernt werden. Hoher Energieverbrauch (0,5–1 kWh/t für Einzelspülung, 2–5 kWh/t für Rotation) und ungeeignet für ultrafeine Pulverformteile (<0,5 μm). Bei der Herstellung von gelbem Wolfram stellt die Tablettenpresse die Stabilität und Reaktionseffizienz des Grünkörpers sicher (WO_3 -Ausbeute >95 %) und bietet eine zuverlässige Unterstützung für den Katalysatorträger (spezifische Oberfläche 10–20 m²/g) und den Wolframpulver-Rohstoff (Reinheit >99,9 %).

7.1.3 Hochtemperatur-Sinteranlagen

Hochtemperatur-Sinteranlagen sind das Herzstück der Wolframproduktion und werden verwendet, um eine stabile Hochtemperaturumgebung zu schaffen, die die Zersetzung von Rohstoffen (z. B. $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$) und die Kristallisation (z. B. amorphes WO_3 in monokline Kristallform) fördert. Das Gerät muss die Anforderungen an hohe Temperaturen (bis zu 900 °C), Korrosionsbeständigkeit (Beständigkeit gegen NH_3 , H_2O) und hohe Zuverlässigkeit (5000 Stunden Dauerbetrieb) erfüllen und gleichzeitig die Qualität (Verunreinigungen < 50 ppm) und die Ausbeute (>95 %) der WO_3 -Kristalle gewährleisten. Der Hochtemperaturofen ist die Hauptkraft der Sinteranlage, kombiniert mit dem Temperaturregelungssystem, um ein präzises Prozessmanagement zu erreichen, das für kleine Labortests (<1 kg/Charge) bis hin zur industriellen Massenproduktion (>1 t/Charge) geeignet ist.

7.1.3.1 Hochtemperatur-Öfen

Der Hochtemperaturofen ist die Kernsinteranlage für die Herstellung von gelbem Wolfram durch das

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Hochtemperatur-Festkörperreaktionsverfahren, das eine Hochtemperaturumgebung für die Zersetzung von Rohstoffen und die WO_3 -Kristallisation durch elektrische Heizung oder Gasheizung bietet. Bei der Konstruktion müssen die Temperaturgleichmäßigkeit, die Atmosphärenregelung und die Optimierung der Energieeffizienz berücksichtigt werden, um sicherzustellen, dass die Kristallform (monoklin, orthogonal) und die Partikelgröße (0,1–10 μm) von WO_3 den Anforderungen der Anwendung (z. B. Katalysatoren, Wolframpulver-Rohstoffe) entsprechen.

Das Funktionsprinzip des Hochtemperaturofens beruht auf der Umwandlung von elektrischer oder chemischer Energie in Wärmeenergie durch elektrische Heizelemente (z. B. Siliziumkohlenstoffstäbe, Molybdändrähte) oder Gasbrenner, wodurch der Ofen auf 400–800 °C erhitzt und eine Festphasenreaktion des Rohmaterials eingeleitet wird. Bei der Herstellung von Wolfram werden häufig Muffelöfen, Drehrohröfen und Schubplattenöfen eingesetzt. Der Muffelofen eignet sich für die Labor- und Kleinserienproduktion (0,1–10 kg/Charge), der Drehrohrföfen für die kontinuierliche Pilotleistung (50–500 kg/h) und der Schubplattenofen für die Großproduktion (>1 t/h). Bei einem Muffelofen, Typ SX2-10-12, besteht der Aufbau aus einem Ofenkörper (Mantel aus kaltgewalztem Stahl, temperaturbeständig > 200 °C), einem Ofenraum (Aluminiumoxidfaser, Wärmeleitfähigkeit < 0,2 W/m·K), einem Heizelement (Silizium-Kohlenstoffstab, maximale Temperatur 1400 °C), einem Tiegel (Aluminiumoxid, Reinheit > 99,5 %) und einem Abgassystem (korrosionsbeständige Rohre, beständig gegen NH_3). Die Ofengröße (0,01–0,5 m^3) wird entsprechend der Kapazität ausgelegt und die Innenwände sind mit feuerfesten Materialien (z.B. ZrO_2 -Beschichtung, temperaturbeständig > 1000 °C) beschichtet, um Verschmutzungen (Fe, Al < 20 ppm) zu reduzieren. Während der Reaktion wird das Rohmaterial (Dichte 2,5–3,5 g/cm^3) in einen Tiegel gegeben und in einer Luft- oder Sauerstoffatmosphäre (O_2 >20%) erhitzt, um WO_3 (Ausbeute >95%) herzustellen.

Der Prozess beginnt mit dem Laden. Der gebildete Wolframsäure- oder APT-Körper (Durchmesser 10–50 mm, Dicke 3–10 mm) wird mittels einer Wanne oder eines automatischen Förderbandes gleichmäßig in der Ofenkammer platziert und die Chargierdichte auf 0,5–1 kg/L geregelt, um eine ungleichmäßige Wärmeleitung (Temperaturabweichung von > 10 °C) aufgrund von Akkumulation zu vermeiden. Die Ofenkammer wird auf 100–200 °C (Aufheizrate 5 °C/min) vorgeheizt, um die Restfeuchte (<1 Gew.-%) zu entfernen, gefolgt von 5–10 °C/min auf 500–700 °C und 2–4 Stunden inkubiert. Während der Reaktion wird der Sauerstoffdurchfluss im Ofen (0,1–1 l/min) durch einen Durchflussmesser (± 1 % Genauigkeit) geregelt, um eine vollständige Oxidation zu gewährleisten (WO_2 -Gehalt <0,1 %). Die bei der Zersetzung entstehenden NH_3 und H_2O werden durch das Abgassystem (100–500 m^3/h) exportiert und mit einem Absorptionsturm für verdünnte Säuren (H_2SO_4 , 0,5 mol/L) behandelt (NH_3 -Abscheiderate >98%). Nach dem Sintern wurde der Ofenraum auf Raumtemperatur bei 3–5 °C/min abgekühlt und das WO_3 -Produkt aufgefangen und die Kristallform (monokline, Ebenenabstand 0,38 nm), die Partikelgröße ($D_{50}=1-5 \mu\text{m}$) und die Reinheit (>99,9 %) mittels Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nachgewiesen. Das unqualifizierte Produkt (Kristallformabweichung >5%) wird zum Schleifen und erneuten Sintern zurückgeschickt.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die WO_3 -Qualität. Die Sintertemperatur muss

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

bei 500–700 °C präzise geregelt werden, und bei 500–600 °C werden feine Partikel (0,1–1 µm, spezifische Oberfläche 10–20 m²/g) erzeugt, die für Katalysatoren geeignet sind. Größere Partikel (5–10 µm, spezifische Oberfläche <10 m²/g) werden bei 700 °C für Wolframpulver erzeugt. Die Temperaturabweichung muss <±5 °C betragen, und zu viel (>±10 °C) führt zu einer ungleichmäßigen Kristallform (monokline/orthogonale Mischrate > 10%). Die Haltezeit wird auf 2–4 Stunden kontrolliert, was zu kurz ist (<1 Stunde) und zu einer unvollständigen Zersetzung führt (H₂WO₄-Rückstand >1 Gew.-%), und eine zu lange (>6 Stunden) führt zu einer Kornagglomeration (D₅₀>10 µm). Der Partialdruck des Sauerstoffs muss > 0,2 atm betragen, unterhalb dessen Oxide mit niedriger Valenz (z. B. W₁₈O₄₉, > 0,5 %) erzeugt werden können. Die Dicke der grünen Charge < 50 mm, und eine zu dicke Dicke (>100 mm) führt zu einem unterreaktiven zentralen Bereich (Ausbeute < 90%). Die Wärmeleitfähigkeit des Ofenraums muss < 0,3 W/m·K betragen, um die Energieeffizienz zu gewährleisten (Wärmeverlust < 10%). Der Wirkungsgrad der Abgasnachbehandlung muss >98 % betragen, um sicherzustellen, dass die NH₃-Emissionen 5 mg/m³ <, was den Umweltschutznormen (GB 16297-1996) entspricht.

Der Vorteil des Hochtemperaturofens ist der weite Temperaturbereich (200–1400°C) und die Anpassungsfähigkeit an ein breites Spektrum an Rohstoffen (Wolframat, APT, Rezyklat) und Anforderungen an die Kristallform (monokline, orthogonal). Das Gerät verfügt über eine hohe Stabilität (Dauerbetrieb > 5000 Stunden, Ausfallrate <1%), hohe Ausbeute (>95%), geeignet für kleine Tests (0,1 kg/Charge) bis hin zur Massenproduktion (>1 t/h). Die Investitionen in Muffelöfen sind gering (ca. 50 Mio. bis 20.000 US-Dollar/Stück), und die Drehöfen und Schuböfen unterstützen eine kontinuierliche Produktion (Kapazität 1–10 t/h). WO₃ hat eine hohe Reinheit (> 99,95%) und erfüllt die Anforderungen von Katalysatoren (spezifische Oberfläche > 10 m²/g) und Wolframprodukten (Verunreinigungen < 50 ppm). Zu den Nachteilen zählen jedoch ein höherer Energieverbrauch (500–1000 kWh/t für Muffelöfen und 300–600 kWh/t für Drehrohröfen) und ein optimierter thermischer Wirkungsgrad (Ziel >80 %). Hohe Temperaturen können dazu führen, dass sich das Ofenmaterial verschlechtert (Lebensdauer der Aluminiumoxidfaser < 2 Jahre und Kosten etwa 1000 USD/m³). Die Abgasaufbereitung erhöht die Kosten (ca. 50–100 US\$/t). Es ist schwierig, die Korngröße zu kontrollieren (Abweichung > 20%), und es ist ein genaues Temperaturfeld erforderlich. Bei der Herstellung von gelbem Wolfram sorgen Hochtemperaturofen für effiziente Reaktionen und Produktqualität, aber der Energieverbrauch und die Automatisierung müssen optimiert werden, um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern.

7.1.3.1 Temperiersysteme

Das Temperiersystem ist das Nervenzentrum des Hochtemperaturofens, das für die Überwachung und Regelung der Ofentemperatur in Echtzeit verantwortlich ist und so die Stabilität des Sinterprozesses und die präzise Bildung von WO₃-Kristallformen gewährleistet. Die Leistung des Systems hat einen direkten Einfluss auf die Temperaturgleichmäßigkeit (Abweichung <±5 °C), die Reaktionseffizienz (Ausbeute >95 %) und den Energieverbrauch (<1000 kWh/t).

Das Funktionsprinzip des Temperiersystems basiert auf einem geschlossenen Rückkopplungsmechanismus, bei dem Sensoren, Regler und Aktoren zusammenarbeiten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Thermoelemente (Typ K oder S mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$) überwachen als Sensoren die Ofentemperatur ($400\text{--}800^\circ\text{C}$) in Echtzeit und übertragen das Signal an eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS, z.B. Siemens S7-1200, Ansprechzeit $< 0,1$ Sekunden). Die SPS berechnet die Abweichung gemäß der eingestellten Temperaturkurve (Heizen, Wärmeschutz, Kühlen), gibt das Steuersignal an den Stellantrieb aus (z. B. den Thyristor-Leistungsregler, die Genauigkeit der Leistungseinstellgenauigkeit beträgt $\pm 0,5\%$) und passt den Strom ($10\text{--}100\text{ A}$) des Heizelements (Silizium-Kohlenstoffstab, Widerstand $0,1\text{--}1\ \Omega$) an, um eine dynamische Temperaturregelung zu erreichen. Das System unterstützt eine mehrstufige Programmsteuerung ($10\text{--}20$ Stufen, Heizrate $0,1\text{--}20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$), um sicherzustellen, dass die Reaktion in Stufen durchgeführt wird (z. B. APT-Zerlegung $200\text{--}400\ ^\circ\text{C}$, WO_3 Kristallisation $500\text{--}700\ ^\circ\text{C}$). Um die Zuverlässigkeit zu erhöhen, ist das System mit einem Alarmmodul (automatische Abschaltung bei $10\ ^\circ\text{C}$ über Temperatur \pm) und Datenprotokollierung (Speicherung > 1 Jahr, Abtastfrequenz $1\ \text{Hz}$) ausgestattet.

Der Prozess beginnt mit der Systemkalibrierung. Das Thermoelement wird in der Mitte und am Rand des Ofenraums ($50\ \text{mm}$ vom Gehäuse $< 50\ \text{mm}$) montiert und auf eine Genauigkeit von $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ kalibriert, was mit einem Standard-Platinwiderstand (PT100, Fehler $< 0,5\ ^\circ\text{C}$) überprüft wird. Stellen Sie die Temperaturkurve ein: Auf $100\text{--}200\ ^\circ\text{C}$ ($5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 30 Minuten halten), sintern auf $400\text{--}600\ ^\circ\text{C}$ ($5\text{--}10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, $2\text{--}4$ Stunden halten) und auf Raumtemperatur ($3\text{--}5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$) abkühlen lassen. Nach dem Laden des Grünkörpers wird die SPS gestartet, das System führt das Programm automatisch aus und der Temperaturverlauf wird in Echtzeit angezeigt (Fehler $\leq \pm 2\ ^\circ\text{C}$). Während der Reaktion wird das Thermoelementsignal überwacht (Bildwiederholfrequenz $0,5$ Sekunden) und die Leistung automatisch angepasst ($5\text{--}10\%$ Erhöhung oder Abnahme), wenn die Abweichung $> 5\ ^\circ\text{C}$ beträgt. Der Abgasdurchsatz ($0,1\text{--}1\ \text{l}/\text{min}$) ist an die Temperatur gekoppelt, um einen Überdruck ($> 0,1\ \text{MPa}$) zu vermeiden. Nach dem Sintern zeichnet das System Daten (Temperatur, Zeit, Leistung) auf, um die Qualität rückverfolgbar zu machen. Produkttests (XRD, REM) bestätigten die Kristallform (monokline, Ebenenabstand $0,38\ \text{nm}$) und die Partikelgröße ($D_{50}=1\text{--}5\ \mu\text{m}$).

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Effektivität der Temperaturregelung. Die Genauigkeit des Thermoelements muss $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ betragen und die Ansprechzeit < 1 Sekunde betragen, zu langsam (> 2 Sekunden) führt zu einer Temperaturverzögerung (Abweichung von $> 10\ ^\circ\text{C}$). Die Temperaturabweichung wird bei $\pm 5^\circ\text{C}$ geregelt, eine zu große ($> \pm 10^\circ\text{C}$) kann zu einer ungleichmäßigen Kristallform (monokline/orthogonale Mischrate $> 10\%$) oder zu Ertragsverlusten ($< 90\%$) führen. Die Aufheizrate beträgt $5\text{--}10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, zu schnell ($> 20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$) führt zu Rissen im Grünkörper (Ausschussrate $> 5\%$), zu langsam ($< 2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$) verlängert die Zykluszeit (> 6 Stunden). Die Abtastfrequenz der SPS $> 1\ \text{Hz}$, um eine dynamische Reaktion (Einstellzyklus $< 0,5$ Sekunden) zu gewährleisten. Die Leistung des Heizelements muss auf das Ofenvolumen ($10\text{--}50\ \text{kW}/\text{m}^3$) abgestimmt sein, eine zu niedrige Temperatur führt zu einem unzureichenden Temperaturanstieg ($< 400\ ^\circ\text{C}$) und eine zu hohe erhöht den Energieverbrauch ($> 1000\ \text{kWh}/\text{t}$). Das System muss mit redundanten Thermoelementen (mindestens 2 Thermoelemente/Zone) ausgestattet sein, um einen Single Point of Failure zu verhindern (Ausfallrate $< 0,1\%$). Die Umgebungstemperatur ($< 40\ ^\circ\text{C}$) und die Luftfeuchtigkeit ($< 80\%$) sollten geregelt werden, um eine Überhitzung oder einen Kurzschluss des Reglers zu vermeiden.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Vorteile des Temperiersystems sind die hohe Genauigkeit (Abweichung $\leq \pm 5$ °C), die Unterstützung komplexer Prozesse (Mehrsegmentkurven, Genauigkeit $\pm 0,1$ °C) und die stabile WO_3 -Kristallform (monokline Ratio $> 95\%$). Schnelle Reaktionsgeschwindigkeit ($< 0,1$ Sekunden), Anpassung an Änderungen der Rohstoffe (Wolframsäure, APT). Die SPS verfügt über eine hohe Zuverlässigkeit (MTBF > 100.000 Stunden) und unterstützt die Fernüberwachung (Datenübertragungsverzögerung < 1 Sekunde). Das System ist mäßig teuer (ca. 1.000 bis 5.000 US-Dollar/Set) und einfach zu warten (ca. 200 US-Dollar pro Jahr). Zu den Nachteilen gehören jedoch die Alterung der Thermoelemente (< 1 Jahr und die Kosten von etwa 50 US-Dollar pro Einheit) und die Notwendigkeit einer regelmäßigen Kalibrierung (alle 6 Monate). Komplexe Öfen (Drehrohröfen) erfordern eine Mehrpunkt-Temperaturmessung (> 5 Thermoelemente), was die Kosten erhöht (ca. 500 USD/Punkt). Die Optimierung des Energieverbrauchs hängt vom Algorithmus ab (PID-Parameter $K_p=0,5-1$), und das Debugging ist komplex (es dauert > 24 Stunden). Bei der Herstellung von gelbem Wolfram sorgt das Temperiersystem für die Stabilität und Effizienz des Sinterns (Ausbeute $> 95\%$) und bietet technische Unterstützung für hochreines WO_3 ($> 99,95\%$) und Katalysatoren.

7.1.4 Geräte zur Kontrolle der Atmosphäre

Bei der Herstellung von gelbem Wolfram werden Atmosphärenkontrollgeräte eingesetzt, um eine spezifische Reaktionsatmosphäre zu schaffen und aufrechtzuerhalten, die eine vollständige Oxidation der Rohstoffe zu WO_3 gewährleistet und gleichzeitig eine Kontamination durch Verunreinigungen (z. B. Kohlenstoff, Schwefel) und Kristalldefekte verhindert. Die Ausrüstung muss hochgradig hermetisch (Leckrate $< 0,01$ l/min), eine präzise Gasdurchflussregelung (Genauigkeit $\pm 1\%$) und korrosionsbeständig (NH_3 , HCl-Beständigkeit) sein. Der Atmosphärenofen realisiert das Atmosphärenmanagement durch einen integrierten Gaspfad und ein integriertes Ofendesign, während das Gasversorgungssystem das Reingas zuführt und dessen Parameter regelt, die zusammen die Prozessstabilität und die WO_3 -Qualität (spezifische Oberfläche 5–20 m^2/g) gewährleisten.

7.1.4.1 Öfen mit Atmosphäre

Der Atmosphärenofen ist das zentrale Atmosphärenkontrollgerät für die Herstellung von gelbem Wolfram durch das Hochtemperatur-Festkörperreaktionsverfahren, das eine stabile sauerstoffreiche Umgebung (Sauerstoffkonzentration $> 20\%$) für das Sintern des Rohmaterials durch einen geschlossenen Ofen und ein kontrollierbares Gaswegsystem bietet. Bei der Konstruktion müssen eine hohe Temperaturtoleranz (400–800 °C), die Gleichmäßigkeit der Atmosphäre und die Abgasnachbehandlungsfähigkeit berücksichtigt werden, um eine hohe Reinheit ($> 99,9\%$) und Ausbeute ($> 95\%$) von WO_3 zu gewährleisten.

Das Funktionsprinzip des Atmosphärenofens basiert auf dem dynamischen Gleichgewicht der Gase in der Ofenkammer. Der Ofenraum wird durch elektrische Heizung auf 500–700 °C beheizt (Siliziumkohlenstoffstab, maximale Temperatur 1400 °C), und Luft oder reiner Sauerstoff (Durchfluss 0,1–5 l/min) wird in das Gasversorgungssystem eingeleitet, um einen Sauerstoffpartialdruck $> 0,2$ atm aufrechtzuerhalten und die Oxidation von Rohstoffen (z. B. $H_2WO_4 \rightarrow$) zu fördern. $WO_3 + H_2O$). Das

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

durch die Reaktion erzeugte NH_3 und H_2O werden durch die Auslassöffnung (Rohrwerkstoff Edelstahl 316L, korrosionsbeständig) exportiert und das Abgas wird durch eine Absorptionsvorrichtung behandelt (Abscheiderate $>98\%$). Zu den gängigen Arten von Atmosphärenöfen gehören Kammeröfen (kleine Chargen, 0,1–10 kg/Charge), Öfen mit röhrenförmiger Atmosphäre (Pilotmaßstab, 10–100 kg/h) und Öfen mit kontinuierlicher Atmosphäre (Massenproduktion, > 500 kg/h). Bei einem Kammerofen (Typ wie z.B. GSL-1200X) besteht der Aufbau aus einem Ofenkörper (doppelter Stahlmantel, Isolationsdicke >50 mm), einem Ofenraum (Aluminiumoxidfaser, Wärmeleitfähigkeit $< 0,2$ W/m·K), einem Dichtungssystem (Silikon-O-Ring, Luftleckrate $<0,005$ L/min), einem Gaskreislauf (Edelstahlrohr, Innendurchmesser 6–12 mm) und einem Heizelement (Silizium-Kohlenstoffstab, Leistung 5–20 kW). Die Innenwand des Ofenraums ist mit ZrO_2 (Dicke 0,5–1 mm, Temperaturbeständigkeit > 1000 °C) beschichtet, um Verschmutzungen (Fe, Al <20 ppm) zu reduzieren.

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung des Ofens. Der Ofenraum wird vorgereinigt (Druckluft mit einem Druck von 0,5 MPa), um Reststaub (<1 mg/cm²) zu entfernen und der Tiegel (Aluminiumoxid, Reinheit $> 99,5\%$) in den Formkörper (Wolframsäure oder APT, Dichte 2,5–3,5 g/cm³, Dicke <50 mm) geladen. Schließen Sie die Ofentür und prüfen Sie die Dichtheit (Vakuum < 10 Pa, > 10 min halten). Stickstoff (Reinheit $>99,99\%$, Durchflussmenge 1–2 l/min) wurde eingeführt, um Luft (Sauerstoffkonzentration $<1\%$) für 5–10 Minuten zu ersetzen. Anschließend wird das Erhitzen eingeleitet, auf 100–200 °C (5 °C/min) erhitzt, um Wasser zu entfernen (<1 Gew.-%), dann bei 5–10 °C/min auf 500–600 °C erhöht, mit Luft oder Sauerstoff (Durchfluss 0,2–1 l/min, Sauerstoffkonzentration 20–30 %) eingeleitet und 2–4 Stunden lang isoliert. Während der Reaktion wurden NH_3 und H_2O aus dem Abgasstrang exportiert (Luftvolumen 200–1000 m³/h) und das Abgas durch verdünnte Säure absorbiert (H_2SO_4 , 0,5 mol/L, NH_3 -Abscheiderate $>98\%$). Nach dem Sintern wurde die Ofenkammer auf 3–5 °C/min abgekühlt und WO_3 gesammelt und mittels Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), Kristallform (monoklist, Ebenenabstand 0,38 nm), Partikelgröße ($D_{50}=1-5$ µm) und Reinheit ($>99,9\%$) nachgewiesen.

Die Optimierung wichtiger Parameter hat einen direkten Einfluss auf die Atmosphärenwirkung. Sauerstoffkonzentrationen von 20–30 % sind erforderlich, zu niedrige ($<15\%$) führen zu niedrigwertigen Oxiden (WO_2 -Gehalt $> 0,5\%$) und zu hohe ($>50\%$) erhöhen die Kosten (ca. 0,5 US\$/m³ für Sauerstoff). Der Gasdurchfluss wird auf 0,2–1 l/min geregelt, ein zu großer (>5 l/min) führt zu einem Überdruck im Ofen ($>0,1$ MPa) und ein zu kleiner ($<0,1$ l/min) führt zu einer unebenen Atmosphäre. Die Leckrate der Ofendichtung muss $< 0,005$ l/min betragen, um sicherzustellen, dass die Sauerstoffausnutzungsrate $> 95\%$ liegt. Die Sintertemperatur beträgt 500–600 °C, die Abweichung beträgt $\leq \pm 5$ °C und eine zu große Temperatur ($> \pm 10$ °C) führt zu einer ungleichmäßigen Kristallform. Der Förderdruck sollte 0,01 bis 0,05 MPa betragen, um Kontaminationsprodukte (NH_3 -Rückstände < 10 ppm) zu vermeiden. Die Ladungsdichte des Grünkörpers < 1 kg/L, und eine zu hohe Dichte (>2 kg/L) behindert die Diffusion des Gases (Ausbeute $< 90\%$). Das Gaswegmaterial muss korrosionsbeständig sein, um eine langfristige Stabilität zu gewährleisten.

Die Vorteile von Atmosphärenöfen sind die präzise Atmosphärenregelung (Abweichung der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Sauerstoffkonzentration <5%), die Unterstützung einer Vielzahl von Prozessen (Luft, reiner Sauerstoff, Stickstoffschutz) und die Gewährleistung der WO₃-Reinheit (> 99,95%) und der Stabilität der Kristallform (monokline Ratio >95%). Die Ausrüstung ist sehr anpassungsfähig, mit Kammeröfen, die für Laboratorien (0,1–10 kg/Charge) geeignet sind, und kontinuierlichen Öfen für die Massenproduktion (>500 kg/h). Die Abgasnachbehandlung ist hocheffizient (NH₃-Emission <5 mg/m³) und erfüllt Umweltnormen (GB 16297-1996). Zu den Nachteilen gehören jedoch der hohe Energieverbrauch (500–1000 kWh/t) und die komplexe Wartung des Dichtungssystems (O-Ringe werden alle 6 Monate ausgetauscht, was etwa 50 US-Dollar pro Ring kostet). Hochtemperaturkorrosion kann zur Alterung des Ofens führen (Lebensdauer der Aluminiumoxidfaser < 2 Jahre, Kosten ca. 1000 \$/m³). Die Gleichmäßigkeit der Atmosphäre hängt vom Design des Gaskreislaufs ab, und komplexe Öfen (Drehrohröfen) erfordern mehrere Einlässe (Kosten ca. 500 \$/Punkt). Bei der Herstellung von gelbem Wolfram sorgt der Atmosphärenofen für eine stabile Reaktionsumgebung und unterstützt zuverlässig die hohe Qualität von WO₃ (spezifische Oberfläche 10–20 m²/g).

7.1.4.2 Gasversorgungssysteme

Das Gasversorgungssystem ist die unterstützende Ausrüstung des Atmosphärenofens, der für die Bereitstellung reiner Reaktionsgase (wie Sauerstoff, Luft, Stickstoff) und die genaue Einstellung von Durchfluss, Druck und Zusammensetzung verantwortlich ist, um eine stabile oxidierende Atmosphäre für die Herstellung von gelbem Wolfram zu schaffen. Die Leistungsfähigkeit des Systems hat einen direkten Einfluss auf die Reaktionseffizienz (Ausbeute >95 %) und die WO₃-Masse (niederwertiges Oxid <0,1 %).

Das Funktionsprinzip des Gasversorgungssystems basiert auf der Lagerung, Reinigung und Verteilung von Gas. Das System besteht aus einer Gasquelle (Sauerstoffflasche, Reinheit > 99,99 %, Druck 10–15 MPa), einem Druckminderventil (Ausgangsdruck 0,1–0,5 MPa, Genauigkeit ± 0,01 MPa), einem Massendurchflussregler (MFC, Genauigkeit ±1 %), einem Schlauch (Edelstahl 304, 4–10 mm Innendurchmesser) und einem Filter (Porengröße 0,01 µm, Abscheiderate > 99,9 %). Nach der Druckentlastung von Sauerstoff oder Luft durch das Druckminderventil werden Verunreinigungen durch einen Filter (Feuchtigkeit < 10 ppm, Ölgehalt < 0,01 ppm) entfernt und durch einen MFC-geregelten Durchfluss (0,1–10 l/min) in den Ofenraum geleitet. Das System ist mit einem Drucksensor (Genauigkeit ±0,5 kPa) und einem Sauerstoffanalysator (Bereich 0–100 %, Genauigkeit ±0,1 %) ausgestattet, um die Ofenatmosphäre (Sauerstoffkonzentration 20–30 %) in Echtzeit zu überwachen. Zur Sicherheit besteht das System aus einem Überdruckventil (Auslösedruck >0,6 MPa) und einem Notabsperrentil (Ansprechzeit < 0,1 Sekunden).

Der Prozess beginnt mit einer Gasinspektion. Eine Sauerstoffflasche oder ein Luftkompressor (Druck > 5 MPa) wird an das System angeschlossen und die Luftdichtheit der Rohrleitung wird überprüft (Luftleckrate < 0,001 l/min). Starten Sie den Filter (3–6 Monate Austauschzyklus), um die Reinheit des Gases (N₂, CO₂<5 ppm) sicherzustellen. Es wurde der MFC-Durchfluss (0,2–1 l/min) eingestellt, der an das Ofenvolumen (0,01–1 m³) angepasst wurde, und das anfängliche Stickstoffgas (1–2 l/min, 5 min) wurde zur Verdrängung der Luft verwendet (Sauerstoffkonzentration <1%). Nach dem Erhitzen auf 100–

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

200 °C auf Luft oder Sauerstoff umschalten (Sauerstoffkonzentration 20–30 %), überwacht durch einen Sauerstoffanalysator (Probenahmefrequenz 1 Hz). Während der Reaktion wurde der Druck bei 0,01–0,05 MPa mit einer Durchflussabweichung von $\leq \pm 5$ % gehalten. Das Abgas wird durch den Auslasskanal exportiert und das System zeichnet die Durchfluss- und Konzentrationsdaten auf (gespeichert > 1 Monat). Am Ende der Reaktion wird Stickstoffgas (0,5 l/min) zum Abkühlen verwendet, um eine übermäßige Oxidation zu verhindern. Regelmäßige Wartung des Geräts (alle 6 Monate, Kosten ca. 200 US-Dollar), Austausch von Filtern und Dichtungen (Silikon, Lebensdauer < 1 Jahr).

Die Optimierung von Schlüsselparametern ist für die Atmosphärenregelung unerlässlich. Die Sauerstoffdurchflussraten betragen 0,2–1 l/min, ein zu hoher (>5 l/min) erhöht die Kosten (ca. 0,5 US\$/m³) und ein zu niedriger (<0,1 l/min) führt zu einer unzureichenden Oxidation (WO₂-Gehalt > 0,5 %). Die MFC-Genauigkeit muss ± 1 % betragen, und eine Abweichung von $> \pm 5$ % führt zu atmosphärischen Schwankungen (Abweichung der Sauerstoffkonzentration > 10 %). Die Reinheit des Gases > 99,99 %, Verunreinigungen (H₂O, CO₂ > 10 ppm) können das Produkt verunreinigen (C < 50 ppm). Der Rohrleitungsdruck wird auf 0,1–0,5 MPa geregelt, ein zu hoher (>1 MPa) führt zu Leckagen (>0,01 l/min), ein zu niedriger (<0,05 MPa) beeinträchtigt die Strömungsstabilität (<90%). Die Reaktionszeit des Sauerstoffanalysators beträgt <1 Sekunde, wodurch eine Echtzeit-Rückmeldung gewährleistet ist (Fehler < 0,1 %). Die Filterporengröße < 0,01 µm verhindert eine partikuläre Verstopfung des MFC (Strömungsfehler > 5%). Das Material des Luftkreislaufs muss korrosionsbeständig sein (304SS, Korrosionsrate < 0,005 mm/Jahr), um eine Lebensdauer von > 10 Jahren zu gewährleisten.

Die Vorteile des Gasversorgungssystems sind die präzise Regelung (Durchflussabweichung von $\leq \pm 1$ %, Abweichung der Sauerstoffkonzentration von < 5 %), die Unterstützung einer breiten Palette von Gasen (O₂, N₂, Luft) sowie die Reinheit von WO₃ (>99,95 %) und die Kristallform (monokline Ratio > 95 %). Das System zeichnet sich durch eine hohe Zuverlässigkeit (MTBF > 50.000 Stunden) und eine einfache Bedienung (Automatisierungsgrad > 90%) aus. Die Kosten sind moderat (ca. 1.000 bis 5.000 US-Dollar/Set) und der Wartungsaufwand ist gering (ca. 200 US-Dollar pro Jahr). Zu den Nachteilen gehören jedoch die hohen Gaskosten (ca. 0,5 \$/m³ für Sauerstoff und 0,2 \$/m³ für Stickstoff). Filter und MFCs müssen regelmäßig ausgetauscht werden (alle 3 bis 6 Monate, zu einem Preis von etwa 100 US-Dollar pro Einheit). Komplexer Ofentyp (kontinuierlich) erfordert mehrere Gaswege (>5 Kreisläufe, die Kosten betragen etwa 500 US-Dollar/Kreislauf), was die Investition erhöht. Bei der Herstellung von gelbem Wolfram stellt das Gasversorgungssystem eine stabile Gasquelle für den Atmosphärenofen dar, die eine hohe Reaktionseffizienz und Produktqualität gewährleistet (Ausbeute > 95 %).

7.1.5 Kühlgeräte

Kühlanlagen in der Wolframproduktion werden eingesetzt, um das Hochtemperatur-WO₃-Produkt (500–700 °C) nach dem Sintern durch Hochtemperatur-Festphasenreaktion sicher auf Raumtemperatur (<40 °C) zu reduzieren, um Kristalldefekte, thermische Spannungsrissbildung oder übermäßige Oxidation zu vermeiden und die Produktqualität (Reinheit > 99,9 %, polymorph monoklin oder orthogon) zu gewährleisten. Der Kühlprozess erfordert eine kontrollierte Geschwindigkeit (2–10 °C/min) und Umgebungstemperatur (Sauerstoffkonzentration < 30 %), um die physikalisch-chemische Stabilität von

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO₃ (spezifische Oberfläche 5–20 m²/g) aufrechtzuerhalten. Das Gerät muss eine stabile Kühlleistung, einen geringen Energieverbrauch (<100 kWh/t) und eine hohe Zuverlässigkeit (> 5000 Stunden Dauerbetrieb) aufweisen und gleichzeitig eine Kontamination durch Verunreinigungen (Fe, C < 20 ppm) verhindern. Zu den Hauptkühlgeräten gehören natürliche Kühlgeräte und Zwangskühlgeräte, wobei erstere die Umgebung zur Wärmeableitung nutzt und für die Produktion von Kleinserien (<10 kg/Charge) geeignet ist; Letzteres eignet sich für die kontinuierliche Massenproduktion (> 100 kg/h) mittels aktiver Wärmeaustauschanlage. Im Folgenden finden Sie eine detaillierte Analyse der Rolle, der Struktur, der Betriebspunkte und der technischen Eigenschaften der beiden Arten von Geräten bei der Herstellung von gelbem Wolfram.

7.1.5.1 Freie Kühlgeräte

Freikühlgeräte in der Wolframproduktion sind auf die Ableitung von Umgebungsluft oder Ofenwärme angewiesen, um das Hochtemperatur-WO₃-Produkt langsam abzukühlen, und werden häufig in der Labor- und Kleinserienproduktion (0,1–10 kg/Charge) eingesetzt. Sein einfaches Design, das keine zusätzliche Energie benötigt, eignet sich für Szenarien mit geringen Anforderungen an die Abkühlgeschwindigkeit (2–5 °C/min), um die Integrität des Grünkörpers und die Stabilität der Kristallform zu gewährleisten.

Freikühlgeräte werden in der Regel in Hochtemperaturöfen (z.B. Muffelöfen, Modell SX2-10-12) integriert, ohne dass eine separate Ausrüstung erforderlich ist. Die Struktur besteht aus einem Ofenkörper (doppelwandiger kaltgewalzter Stahlmantel, Dicke 5–10 mm, Temperaturbeständigkeit >200 °C), einem Ofenraum (Aluminiumoxidfaser, Wärmeleitfähigkeit < 0,2 W/m·K, Temperaturbeständigkeit >1200 °C), einem Tiegel (Aluminiumoxid, Reinheit > 99,5 %, Wärmeleitfähigkeit 20 W/m·K) und einer Auslassöffnung (Edelstahl 316L, Innendurchmesser 10–50 mm). Das Funktionsprinzip basiert auf der Übertragung von Wärme aus dem Hochtemperatur-WO₃ (500–700 °C) auf die Umgebung (20–30 °C) durch den Tiegel und den Ofen. Nach dem Sintern wird das Heizelement (Silizium-Kohlenstoffstab, Leistung 5–20 kW) abgeschaltet und der WO₃-Körper (Dichte 2,5–3,5 g/cm³, Masse 0,1–10 kg) im Tiegel durch natürliche Konvektion (Luftgeschwindigkeit 0,1–0,5 m/s) und Strahlungswärmeabfuhr gekühlt. Die Innenwand des Ofenraums ist mit ZrO₂ (Dicke 0,5–1 mm, Temperaturbeständigkeit > 1000 °C) beschichtet, um Metallverunreinigungen zu reduzieren. Die Abkühlgeschwindigkeit wird durch die Wärme des Ofenraums bestimmt und beträgt typischerweise 2–5 °C/min und es dauert 4–8 Stunden, bis sie auf <40 °C abfällt.

Der Operationsprozess beginnt mit dem Ende des Sinterns. Nachdem der Hochtemperaturofen das WO₃-Sintern (500–600 °C, 2–4 Stunden Lagerung) abgeschlossen hat, wird die Heizleistung abgeschaltet und der Ofenraum dicht gehalten (Luftleckrate <0,005 l/min), um eine Kontamination durch äußere Feuchtigkeit (relative Luftfeuchtigkeit <80 %) oder Staub (Konzentration <5 mg/m³) zu vermeiden. Der Grünkörper (Durchmesser 10–50 mm, Dicke 3–10 mm) wird mit einer Chargierdichte von < 1 kg/L gleichmäßig im Tiegel platziert, um die Luftzirkulation zu gewährleisten (Konvektionskoeffizient 5–10 W/m²·K). Die Auslassöffnung ist leicht geöffnet (10–20 % Öffnung), der leichte Überdruck (0,01–0,02 MPa) wird aufrechterhalten und Rest-NH₃ oder H₂O (Konzentration < 10 ppm) wird abgeführt.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Während der Abkühlung wird die Ofentür geschlossen und die Umgebungstemperatur auf 20–30 °C (schwankend $\leq \pm 5$ °C) geregelt, um Risse im Grünkörper durch zu schnelles Abkühlen (> 10 °C/min) zu vermeiden (Ausschussrate < 2 %). Nach dem Abkühlen auf < 40 °C wurde die Ofentür geöffnet, WO_3 gesammelt und die Kristallform (monoklin, Planabstand 0,38 nm), die Partikelgröße ($D_{50} = 1-5$ μm) und die Reinheit ($> 99,9$ %) mittels Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nachgewiesen. Das unqualifizierte Produkt (Rissrate > 5 %) wird wieder geschliffen und gesintert.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für den Kühleffekt. Die Abkühlgeschwindigkeit muss 2–5 °C/min betragen, und eine zu schnelle Abkühlung (> 10 °C/min) führt zu thermischer Belastung (Druckfestigkeit < 5 MPa) und Rissbildung (> 5 %). Eine zu langsame (< 1 °C/min) zur Verlängerung des Zyklus (> 12 Stunden) verringert den Wirkungsgrad (< 80 %). Die Dicke der Ofenisolationsschicht beträgt > 50 mm und die Wärmeleitfähigkeit $< 0,2$ W/m·K, was einen Wärmeverlust von < 10 % gewährleistet. Die Ladedicke des Grünkörpers < 50 mm und die Überdicke (> 100 mm) führen zu einer zentralen Kühlhysterese (Temperaturabweichung > 20 °C) und beeinflussen die Homogenität der Kristallform (monokline Ratio < 90 %). Eine zu hohe Luftfeuchtigkeit < 80 % (> 90 %) kann zu WO_3 -Hygroskopizität führen (Feuchtigkeitsgehalt $> 0,5$ Gew.-%). Der Abgasdruck betrug 0,01–0,02 MPa, ein zu hoher ($> 0,05$ MPa) beschleunigter Wärmeabfuhr (Rate > 10 °C/min), ein zu niedriger ($< 0,005$ MPa) führte zu einem Abgasrückhalt ($NH_3 > 20$ ppm). Das Tiegelmaterial muss von hoher Reinheit ($Al_2O_3 > 99,5$ %) sein und Verunreinigungen vermeiden.

Die Vorteile von Freikühlgeräten sind der Null-Energieverbrauch (≈ 0 kWh/t) und die niedrigen Betriebskosten (Wartungskosten < 100 USD/Jahr). Geringe Investition (500 US\$ zusätzliche $<$ Kosten für die Integration in einen Hochtemperaturofen) für kleine Chargen (0,1–10 kg/Charge). Milde Kühlung, > 98 % Integrität des Grünkörpers, stabile Kristallform (monokline Ratio > 95 %), erfüllen die Anforderungen des Katalysators (spezifische Oberfläche 10–20 m^2/g) und des Wolframpulver-Rohstoffs (Reinheit $> 99,9$ %). Zu den Nachteilen gehören jedoch eine lange Abkühlzeit (4–8 Stunden) und die Untauglichkeit für eine schnelle Produktion (Wirkungsgrad < 50 kg/h). Die Abkühlgeschwindigkeit ist schwer genau zu steuern (Abweichung ± 2 °C/min) und hängt von den Umgebungsbedingungen ab (Rissrate > 5 % bei Temperaturschwankung $\geq \pm 5$ °C). Große Öfen ($> 0,5$ m^3) werden ungleichmäßig gekühlt (Temperaturdifferenz > 20 °C), was sich auf die Konsistenz auswirkt (Abweichung der Partikelgröße > 20 %). In der Wolframproduktion unterstützen Freikühlgeräte kleine Prozesse mit geringen Kosten und hoher Zuverlässigkeit.

7.1.5.2 Zwangskühlanlagen

Zwangskühlanlagen in der Wolframproduktion senken die Temperatur von WO_3 -Produkten durch aktive Wärmeübertragung (z. B. Luftkühlung, Wasserkühlung) schnell und eignen sich für mittlere bis große kontinuierliche Produktionen (100 kg/h – 10 t/h). Das Design konzentriert sich auf eine effiziente Wärmeableitung und kontrollierbare Raten (5–10 °C/min), um die Kristallqualität (Reinheit $> 99,95$ %) und die Produktionseffizienz zu gewährleisten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Bei einer Zwangskühlanlage handelt es sich in der Regel um ein eigenständiges System oder ein Begleitmodul zu einem Hochtemperaturofen, einschließlich eines luftgekühlten Wärmetauschers und eines wassergekühlten Doppelofens. Das luftgekühlte System spült den Körper mit Luft, die von einem Ventilator angetrieben wird (Durchfluss von 1–5 m/s), und das wassergekühlte Gerät absorbiert Wärme durch zirkulierendes Wasser (5–20 °C). Am Beispiel des luftgekühlten Wärmetauschers (Modell FC-500) besteht sein Aufbau aus einer Kühlkammer (Edelstahl 304, Temperaturbeständigkeit > 800 °C), einem Ventilator (Leistung 5–20 kW, Luftmenge 1000–5000 m³/h), einem Wärmetauscherrohr (Kupfer, Wärmeleitfähigkeit > 300 W/m·K), einem Filter (Porengröße 0,1 mm, Abscheideleistung >99 %) und einem Regelventil (Genauigkeit ±5 %). Das Funktionsprinzip basiert auf der erzwungenen Konvektion, bei der der WO₃-Körper (500–700°C) in einer Kühlkammer mit Luft erhitzt wird (Konvektionskoeffizient 50–200 W/m²·K), 30–60 Minuten auf <40°C abkühlen lassen. Der wassergekühlte Mantelofen (Modell WC-1000) verfügt über ein in die Außenwand des Ofenraums eingelassenes wassergekühltes Rohr (Innendurchmesser 10–20 mm, Durchflussmenge 1–10 m³/h) und eine Wasserwärmekapazität (4,18 kJ/kg·K) Absorbieren Sie Wärme mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5–15 °C/min.

Der Prozess beginnt mit einem Transfer nach dem Sintern. Der WO₃-Aufbau (500–600 °C, 10–1000 kg) wird über ein Förderband (Temperatur > 800°C, Geschwindigkeit 0,1–0,5 m/min) mit einer Beladedichte von < 1 kg/L in die Kühlkammer gefahren. Die luftgekühlte Anlage startet den Ventilator (1000–3000 m³/h) und die Luft wird durch einen Filter gespült (Abscheideleistung >99%) mit einer Abkühlleistung von 5–10°C/min. Der Temperatursensor (Thermoelement Typ K, Genauigkeit ± 1°C) Echtzeitüberwachung (1 Hz), SPS (Siemens S7-1200, Ansprechverhalten <0,1 Sekunden) zur Einstellung der Luftmenge (Fehler <±5%). Die wassergekühlte Anlage startet die Pumpe (1–5 kW) mit einer Wassertemperatur von 5–15 °C, einer Fördermenge von 2–5 m³/h und einem Manteldruck von 0,1–0,3 MPa. Nach dem Abkühlen auf <40°C wird der Grünkörper aufgefangen und die Rissrate (<2%) und die Härte (Druckfestigkeit > 5 MPa) überprüft. Das Produkt wurde mittels XRD, REM und ICP-MS auf Kristallform (monokline, Ebenenabstand 0,38 nm), Partikelgröße (D50=1–5 µm) und Reinheit (>99,95%) nachgewiesen. Abgase (NH₃<5 ppm) werden durch einen Staubabscheider (>99 % Wirkungsgrad) und einen Recyclingwassertest (pH 6–8) abgeführt, um Korrosion zu vermeiden (Lebensdauer > Rohrleitungen 5 Jahre).

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für den Kühleffekt. Die Abkühlgeschwindigkeit beträgt 5–10 °C/min, zu schnell (>15 °C/min) führt zu Rissbildung (>5%), zu langsam (<3 °C/min) und geringer Wirkungsgrad (<100 kg/h). Das Luftvolumen beträgt 1000–3000 m³/h, ist zu groß (>5000 m³/h), hoher Energieverbrauch (>100 kWh/t), zu klein (<500 m³/h) und ungleichmäßige Kühlung (Temperaturdifferenz > 20°C). Die Durchflussmenge der Wasserkühlung beträgt 2–5 m³/h, die Rohrschwingung ist zu hoch (>10 m³/h) (Amplitude>1 mm) und die Wärmeableitung ist unzureichend (<1 m³/h) (Leistung <5°C/min). Die Luft- oder Wassertemperatur beträgt 5–20 °C, ist zu hoch (>30 °C) und der Wärmeaustauschwirkungsgrad ist niedrig (<50 %). Die Dichtheit der Kühlkammer erfordert eine Luftleckrate von <0,01 l/min, um eine Kontamination durch Feuchtigkeit (>80 %) oder Staub (>5 mg/m³) zu verhindern. Die Sauberkeit des Wärmetauscherrohrs beträgt < 0,5 µm, um Staubansammlungen zu vermeiden (>0,1 g/cm²). Die SPS-Genauigkeit ± 1 °C, um Konsistenz zu gewährleisten (Abweichung <

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10 °C).

Die Vorteile von Zwangskühlanlagen liegen in ihrer hohen Drehzahl (30–60 Minuten), ihrer Eignung für die kontinuierliche Produktion (100 kg/h–10 t/h) und ihrem hohen Wirkungsgrad (>95%). Die Rate ist kontrollierbar (5–15 °C/min, Abweichung <±1 °C/min), die Integritätsrate des Grünkörpers beträgt >98 % und die Kristallform ist stabil (monokline Ratio >95 %). Er unterstützt große Kapazitäten (10–1000 kg/Charge), um die Anforderungen von Katalysatoren (spezifische Oberfläche 10–20 m²/g) und Wolframpulver-Rohstoffen (Reinheit > 99,95 %) zu erfüllen. Zu den Nachteilen gehören jedoch ein hoher Energieverbrauch (50–100 kWh/t luftgekühlt, 20–50 kWh/t wassergekühlt) und Betriebskosten von 10–20 \$/t. Die Investition ist groß (1–50.000 US-Dollar/Einheit für die Luftkühlung, 2–100.000 US-Dollar/Einheit für die Wasserkühlung) und die Wartung ist komplex (das Lüfterlager wird alle 6 Monate ausgetauscht und die Kosten betragen 200 US-Dollar/Einheit). Die Wasserkühlung muss Korrosionsschutz bieten (304SS, Kosten 1000 USD/m), und die Abwasseraufbereitung kostet ca. 5 USD/m³. Zwangskühlanlagen unterstützen den Massenproduktionsprozess mit hoher Effizienz und Präzision und sichern so die WO₃-Qualität.

7.1.6 Nachbearbeitungsgeräte

Nachbearbeitungsanlagen in der Gelbwolframproduktion werden verwendet, um WO₃-Produkte nach dem Hochtemperatur-Festphasenreaktionssintern zu veredeln, um spezifische Anforderungen an Partikelgröße, Gleichmäßigkeit und Reinheit (Reinheit>99,9 %, D50=1–10 µm) zu erfüllen. Ziel des Nachbearbeitungsprozesses ist es, das abgekühlte WO₃-Grün- oder Bulk-Produkt zu veredeln, zu dispergieren und zu sortieren, um sicherzustellen, dass es für nachgelagerte Anwendungen wie Katalysatoren (spezifische Oberfläche 10–20 m²/g), Wolframpulver-Rohstoffe (Reinheit > 99,95 %) oder optoelektronische Materialien (Partikelgrößenabweichung < 20 %) geeignet ist. Die Ausrüstung sollte hocheffizient (> 95 %), wenig verschmutzt (Fe, C<20 ppm) und stabil (5.000 Stunden Dauerbetrieb) während sie gleichzeitig den Staub kontrollieren (Konzentration < 5 mg/m³), um die Umweltstandards zu erfüllen. Die Nachbearbeitungsanlage besteht hauptsächlich aus einer Mahlanlage, die WO₃ auf die Zielkorngröße veredelt, und einer Siebanlage, die eine gleichmäßige Partikelgrößenverteilung gewährleistet. Im Folgenden finden Sie eine detaillierte Analyse der Funktion, des Aufbaus, der Einsatzpunkte und der technischen Eigenschaften von Schleif- und Siebanlagen bei der Herstellung von gelbem Wolfram, kombiniert mit professionellen Daten und industriellen Anwendungen.

7.1.6.1 Schleifgeräte

Mahlanlagen in der Wolframproduktion werden eingesetzt, um den abgekühlten WO₃-Grünkörper oder grobe Partikel (Partikelgröße 0,1–10 mm) weiter auf die Mikrometerskala (D50=1–10 µm) zu veredeln, um die spezifische Oberfläche und Dispersion zu verbessern, um die Anforderungen an die Partikelgröße von Katalysatoren, optoelektronischen Materialien oder Wolframpulverherstellung zu erfüllen. Die Mahlanlage muss eine geringe Verunreinigung (Fe<20 ppm) und eine kontrollierte Agglomeration (Dispersion > 90%) gewährleisten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Bei der Mahlanlage werden hauptsächlich Planetenkugelmühlen, Strahlmühlen oder Vibrationsmühlen verwendet, von denen Planetenkugelmühlen aufgrund ihrer hohen Präzision und Flexibilität bei der Herstellung von gelbem Wolfram weit verbreitet sind und für kleine und mittlere Chargen (0,1–100 kg/Charge) geeignet sind. Bei der Planetenkugelmühle (Modell QM-3SP4) besteht der Aufbau aus einem Mahlbehälter (Zirkonoxid, Volumen 0,5–5 L, Reinheit >99,5%), Mahlkugeln (Zirkonoxid, Durchmesser 3–10 mm, Härte HRC 85–90), Hauptscheibe (Edelstahl, Drehzahl 150–300 U/min) und Antriebsmotor (Leistung 1–5 kW). Das Funktionsprinzip basiert auf der Zentrifugalkraft (10–20 g), die durch die Drehung des Mahlbehälters (300–600 U/min) und die Umdrehung erzeugt wird, und die WO_3 -Partikel werden unter dem Einfluss der Schleifkugel, der Scherung und der Reibung verfeinert. Die Innenwand des Mahlbeckers und der Mahlkugel bestehen aus Zirkonoxid, um Metallverunreinigungen (Fe, Zr < 10 ppm) zu reduzieren. Es kann die Trockenvermahlung oder die Nassvermahlung erfolgen (Medium ist Ethanol oder deionisiertes Wasser, Fest-Flüssig-Verhältnis 1:1–1:2), und die Nassvermahlung ist eher für gelbes Wolfram geeignet, um die Agglomeration zu reduzieren (Partikeldispersion > 95%).

Der Prozess beginnt mit der Aufbereitung der Rohstoffe. Der gekühlte WO_3 -Körper (gesintert bei 500–600 °C, Dichte 2,5–3,5 g/cm³) wird durch eine Primärzerkleinerung (Backenbrecher, Leistung D50=0,1–1 mm) mit einer Feuchtigkeit von < 1 % vorbehandelt, um eine Verklumpung zu verhindern. WO_3 wurde mit einem Pellet-Material-Verhältnis von 10:1–15:1 in den Mühlenbehälter geladen, und Ethanol (Reinheit > 99,5 %, Fest-Flüssig-Verhältnis 1:1,5) wurde als Nassmahlmedium zugegeben, und die Füllrate des Mahlbeckers betrug 30–50 %. Die Kugelmühle ist auf eine Drehzahl von 400–600 U/min eingestellt und mahlt je nach Zielkorngöße (D50=1–5 µm) 4–8 Stunden lang. Nach dem Mahlen wird der Schlamm durch Vakuumfiltration (Porengröße 0,1 µm) oder Zentrifugation (4000 U/min) abgetrennt und die Feststoffe werden 6–12 Stunden lang bei 80–100 °C getrocknet, um mikrometergroße Pulver zu erhalten. Die Partikelgrößenverteilung (D90 < 10 µm) und die Morphologie (Agglomerationsrate < 5%) wurden mit einem Laser-Partikelgrößenanalysator (Genauigkeit ± 1%) und dem REM des getrockneten Pulvers erfasst. Der Mahlprozess muss mit einem Kühlsystem (Wasserkühlung, Temperatur < 50 °C) ausgestattet sein, um eine Überhitzung (> 100 °C) und Veränderungen der Kristallform (monokline Ratio < 90%) zu verhindern. Die Abfallflüssigkeit (Ethanol) wird zurückgewonnen und destilliert (Rückgewinnungsrate > 90 %), und der Staub wird durch einen Schlauchfilter kontrolliert (Wirkungsgrad > 99 %) (Emission < 5 mg/m³).

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für das Schleifergebnis. Der Kugeldurchmesser beträgt 3–10 mm, was zu groß (> 15 mm) ist, was zu einer unzureichenden Verfeinerung (D50 > 10 µm) und zu wenig (< 2 mm) und einem geringen Wirkungsgrad (Schleifzeit > 12 Stunden) führt. Das Pellet-zu-Pellet-Verhältnis beträgt 10:1–15:1, ein zu hohes (> 20:1) erhöht den Verschleiß (ZrO_2 < 0,01 Gew.-%) und ein zu niedriges Verhältnis (< 5:1) verlängert die Zykluszeit (> 12 Stunden). Die Drehzahl beträgt 400–600 U/min, zu hoch (> 800 U/min) führt zu Vibrationen (Amplitude > 2 mm) und Wärmeentwicklung, zu niedrig (< 300 U/min) und geringer Wirkungsgrad (< 70%). Nassmühlen-Ethanol reduziert die Agglomeration (Dispersion > 95%), ist aber teuer (2 \$/L); Wassermühlen sollten einen pH-Wert von 6–8 haben, um eine Auflösung von WO_3 zu vermeiden (Verlust > 1%). Die Mahlzeit beträgt 4–8 Stunden, zu lang (> 12 Stunden) führt zu Verunreinigungen (Zr < 20 ppm) und zu kurz (< 2 Stunden) mit ungleichmäßiger Partikelgröße (D90 > 20 µm). Das Material des Mahlbeckers sollte verschleißfest sein

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(ZrO₂, Abriebrate <0,005 g/h) und Reinheit gewährleisten (> 99,9%).

Die Vorteile der Mahlanlage sind die präzise Partikelgrößenkontrolle (D50=1–10 µm, Abweichung <15%), die hohe Gleichmäßigkeit (D90/D10<3) und der Bedarf an Katalysatoren (spezifische Oberfläche >15 m²/g) und optoelektronischen Materialien (Partikelgrößenabweichung <20%). Die Ausrüstung ist flexibel, mit Planetenkugelmühen für kleine Chargen (0,1–100 kg/Charge) und Strahlmühen für die Massenproduktion (> 500 kg/h). Stabiler Betrieb (Ausfallrate <1%), einfache Wartung (jährliche Kosten von ca. 1000 US-Dollar/Einheit). Zu den Nachteilen zählen jedoch der hohe Energieverbrauch (100–200 kWh/t) und die Trocknung (50 kWh/t) für die Nassvermahlung. Abrieb kann Verunreinigungen (Zr, Fe<20 ppm) einbringen und eine magnetische Abscheidung (Magnetfeld > 1,5 T) oder Beizen (0,05 mol/L HNO₃) erfordern. Die lange Schleifzeit (4-8 Stunden) macht es für eine schnelle Produktion ungeeignet. Lärm (70–90 dB) sollte schallgedämmt werden (<55 dB). Die Mahlanlage bietet eine effiziente Veredelung für die Nachbehandlung von gelbem Wolfram und sichert so die Produktqualität (Ausbeute > 95%).

7.1.6.2 Screening-Geräte

Siebanlagen in der Wolframproduktion werden eingesetzt, um das gemahlene WO₃-Pulver nach Partikelgröße zu sortieren, übergroße oder ultrafeine Partikel zu entfernen und eine gleichmäßige Partikelgrößenverteilung (D50=1–10 µm, D90<15 µm) zu gewährleisten, um die Spezifikationen nachgelagerter Anwendungen (z. B. Wolframpulver, Katalysatoren) zu erfüllen. Die Siebanlage muss einen hohen Durchsatz (>100 kg/h) und eine geringe Kontamination (Fe<10 ppm) aufweisen.

In der Siebanlage werden hauptsächlich Vibrationssiebe oder Ultraschallsiebe verwendet, die aufgrund ihrer hohen Effizienz und Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung von gelbem Wolfram weit verbreitet sind und für den mittleren und großen Maßstab (100 kg/h – 1 t/h) geeignet sind. Bei einem Vibrationssieb (Modell ZS-1000) besteht die Struktur aus einem Siebrahmen (Edelstahl 304, Durchmesser 0,5–2 m), einem Sieb (Nylon oder Edelstahl, Öffnung 5–20 µm), einem Vibrationsmotor (Leistung 0,5–2 kW, Frequenz 20–50 Hz) und einem Auslass (Neigungswinkel 10–30°). Das Funktionsprinzip basiert auf einem Motor, der die Schwingung des Siebrahmens (Amplitude 2–5 mm) antreibt, das WO₃-Pulver wird auf das Sieb geschichtet, Partikel, die kleiner als die Porengröße sind, passieren sie und große Partikel werden eingefangen. Das Sieb besteht aus Edelstahl (316L, korrosionsbeständig) oder Nylon (Reibungskoeffizient< 0,2), um Metallverunreinigungen (Fe<10 ppm) zu vermeiden. Mehrschichtige Siebe (2–4 Schichten) ermöglichen eine mehrstufige Klassifizierung, z. B. 5 µm, 10 µm und 20 µm.

Der Prozess beginnt mit der Pulverzubereitung. Das gemahlene WO₃-Pulver (D50=1–10 µm, Feuchtegehalt <0,5 %) wird über eine Schneckenzuführung (Geschwindigkeit 0,1–0,5 t/h) mit einer Beschickungsdicke von <50 mm gleichmäßig in den Siebrahmen eingebracht. Das Vibrationssieb ist auf eine Frequenz von 30–40 Hz, eine Amplitude von 3–4 mm und eine Siebzeit von 5–10 Minuten/Charge eingestellt. Nach der Siebung wird das Gutpulver (D50=1–5 µm) aus dem unteren Auslass aufgefangen, die Überkornpartikel (>20 µm) werden aus dem oberen Auslass zur Vermahlung zurückgeführt und die ultrafeinen Partikel (<0,5 µm) separat verarbeitet (z. B. Photokatalysator). Der Siebprozess muss mit

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

einem Entstaubungssystem (Schlauchfilter, Luftmenge 500–2000 m³/h) ausgestattet sein, um den Staub zu kontrollieren (Emission < 5 mg/m³, Verlust < 0,5 %). Das Sieb wird regelmäßig gereinigt (Ultraschall, Frequenz 40 kHz, 5 min), um Verstopfungen zu beseitigen (Porosität > 90%). Die Verteilung (D90<15 µm) und die Morphologie (Agglomeration <5%) wurden mit einem Laser-Partikelgrößenanalysator und REM detektiert. Fehlerhafte Pulver (Abweichung > 20%) werden erneut gesiebt oder gemahlen.

Die Optimierung von Schlüsselparametern ist entscheidend für die Screening-Ergebnisse. Die Maschenporengröße beträgt 5–20 µm, zu groß (>50 µm) führt zu einer groben Partikelvermischung (>5 %), und eine zu kleine Porengröße (<2 µm) verringert den Fluss (<50 kg/h). Vibrationsfrequenz 30–40 Hz, zu hoch (>60 Hz) erhöht die Geräusentwicklung (>100 dB) und den Bildschirmverschleiß (Lebensdauer < 6 Monate), zu niedrig (<20 Hz) und geringer Wirkungsgrad (<70 %). Die Amplitude beträgt 3–4 mm, eine zu große (>6 mm) führt zu fliegendem Pulver (Verlust von >1%) und eine zu kleine (<2 mm) unvollständige Siebung (Rest> 10%). Die Chargendicke < 50 mm, und die Überdicke (>100 mm) verstopft das Sieb (Flussmittel < 80%). Das Siebmaterial muss abriebfest sein (316 l, Verschleißrate <0,01 mm/Jahr) und Reinheit gewährleisten (Fe<10 ppm). Die Fördergeschwindigkeit betrug 0,1–0,5 t/h, und eine zu schnelle (>1 t/h) führte zu einer ungenauen Planierung (Abweichung > 20 %). Der Wirkungsgrad der Staubabscheidung > 99 % und der Austrag beträgt garantiert < 5 mg/m³.

Die Vorteile der Siebanlage sind die genaue Sortierung (D50-Abweichung <10 %) und der hohe Durchsatz (100 kg/h–1 t/h) für Katalysatoren (D50=1–5 µm) und Wolframpulver (D50=5–10 µm). Die Ausrüstung ist einfach (Investition 0,5-20.000 US-Dollar/Einheit) und die Wartungskosten sind gering (ca. 500 US-Dollar pro Jahr). Der mehrschichtige Bildschirm unterstützt mehrere Spezifikationen (2-4 Stufen) und ist sehr anpassungsfähig. Zu den Nachteilen gehören jedoch ein hoher Energieverbrauch (10–20 kWh/t) und eine Verstopfung des Sichters (Reinigung alle 1–3 Monate, Kosten 50 \$/Zeit). Spurenabrieb kann Verunreinigungen (Fe<10 ppm) einbringen und eine magnetische Abscheidung (Magnetfeld > 1 T) erfordern. Der Lärm (80–100 dB) sollte schallgedämmt werden (<55 dB). Die Siebanlage sorgt für eine gleichmäßige WO₃-Partikelgröße und eine qualitativ hochwertige Nachbearbeitung.

7.2 Die Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram nach der Sol-Gel-Methode

Bei der Herstellung von Wolframgelb (WO₃) nach der Sol-Gel-Methode muss die Kernausrüstung das homogene Mischen, Gelieren, Trocknen und Wärmebehandeln der Vorläuferlösung unterstützen, um hochreine (>99,9 %), nanoskalige (Partikelgröße 20–200 nm) WO₃-Pulver oder dünne Schichten zu erzeugen, die die Anforderungen der Photokatalyse (Degradationseffizienz >85 %), Sensoren (Nachweisgrenze<1 ppm) erfüllen. und elektrochrome (Färbefeffizienz> 50 cm² / C) und andere Anwendungsanforderungen. Beim Sol-Gel-Verfahren werden Natriumwolframat (Na₂WO₄) oder Wolframchlorid (WCl₆) als Vorläufer verwendet, um WO₃ durch Auflösung, Ansäuerung, Gelierung und Wärmebehandlung zu bilden, und der Prozess erfordert eine hohe Genauigkeit (Temperaturabweichung <±1 °C), eine geringe Kontamination (Fe<10 ppm) und Stabilität (kontinuierlicher Betrieb > 5000 Stunden). Die Kernausrüstung umfasst Mischanlagen, Heizgeräte, Trocknungsanlagen und Sinteranlagen usw., dieser Abschnitt konzentriert sich auf das mechanische Rührwerk in der Mischanlage sowie auf

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

das Wasserbad und den Ofen mit konstanter Temperatur in der Heizanlage und analysiert seine Funktion, Struktur, Betriebspunkte und technischen Eigenschaften im Detail, kombiniert mit professionellen Daten und industriellen Anwendungen.

7.2.1 Mischanlagen

Rührgeräte werden verwendet, um Vorläuferlösungen (z. B. Na_2WO_4 -Lösung in einer Konzentration von 0,05–0,2 mol/L), Säuerungsmittel (z. B. HCl, pH 1–3) und Lösungsmittel (Wasser oder Ethanol) in der Sol-Gel-Zubereitung aus gelbem Wolfram zu mischen, um eine gleichmäßige Verteilung der Reaktanten zu gewährleisten und die Solbildung zu fördern (kolloidale Partikelgröße 10–50 nm). Die Ausrüstung muss eine stabile Scherung (100–1000 U/min), Korrosionsbeständigkeit (HCl, pH<2) und eine geringe Kontamination (Fe, C<10 ppm) bieten, um Verunreinigungen zu vermeiden, die die Reinheit von WO_3 (>99,9 %) beeinträchtigen. Mechanische Rührwerke sind aufgrund ihrer effizienten Mischung und Prozessflexibilität die am häufigsten verwendeten Rührwerke im Sol-Gel-Verfahren.

7.2.1.1 Mechanische Rührwerke

Das mechanische Rührwerk dreht das Paddel durch einen Motor, wodurch die Vorläuferlösung durch Scherung und Turbulenzen versorgt wird, wodurch die Diffusion des gelösten Stoffes und die gleichmäßige Bildung von Solpartikeln gefördert werden (Dispersion > 95 %). Es wird häufig in der Klein- (0,1–10 l/Charge) und Pilot- (10–100 l/Charge) Wolframproduktion für Labor- und kleine bis mittlere Prozesse eingesetzt.

Das mechanische Rührwerk (Typ JJ-1) besteht aus einem Motor (0,1–1 kW Leistung, 50–2000 U/min), einem Rührpaddel (PTFE oder Edelstahl 316 L, Länge 50–300 mm), einer Rührwelle (PTFE mit Edelstahlmantelung, korrosionsbeständig) und einem Reaktionsgefäß (Glas oder Edelstahl, Volumen 0,5–100 L). Das Funktionsprinzip basiert auf dem durch die Rotation des Paddels erzeugten Strömungsfeld (Scherungsgeschwindigkeit 10–100 s^{-1}), das Na_2WO_4 schnell mit HCl vermischt, um ein Wolframsäure-Kolloid (H_2WO_4) zu erzeugen: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. Das Laufraddesign (z. B. dreiflügeliger Schieber, 20–100 mm Durchmesser) sorgt für Flüssigkeitsturbulenzen (Reynoldszahl > 1000) und vermeidet lokale Überkonzentrationen (Konzentrationsabweichung > 10%). PTFE (Reibungskoeffizient < 0,1) verhindert Metallverunreinigungen (Fe < 5 ppm) und ist sauer (pH 1–14) für säuernde Umgebungen (pH 1–3).

Der Prozess beginnt mit der Herstellung der Lösung. Na_2WO_4 (Reinheit > 99,5 %) wurde in deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,05–0,2 mol/L) gelöst, in ein Reaktionsgefäß (Glas, temperaturbeständig > 100 °C) gegossen und Ethanol (0–20 Vol%) zugegeben, um die Viskosität einzustellen (< 10 mPa·s). Das Rührwerk ist mit PTFE-Paddeln (Reinheit $R_a < 0,5 \mu\text{m}$) ausgestattet, 2/3 unter dem Flüssigkeitsspiegel eingetaucht und auf 200–500 U/min eingestellt. HCl langsam tropfenweise (6 mol/l, Tropfrate 0,1–0,5 ml/min) zugeben, pH-Wert 1–3 kontrollieren und 1–2 Stunden rühren, bis ein homogenes Sol (kolloidale Partikelgröße 10–50 nm) entsteht. Während des Rührens wird der Behälter abgedichtet (Luftleckrate < 0,01 l/min), um eine Verflüchtigung (Ethanolverlust < 1%) zu vermeiden. Das

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Sol wird dem Gelierungs- oder Beschichtungsprozess überführt und das Rührwerk wird mit entionisiertem Wasser und Ethanol (Rest < 1 mg/cm²) gereinigt. Der Prozess muss mit einem Belüftungssystem (200–500 m³/h) ausgestattet werden, um den Säurenebel (HCl < 1 mg/m³) zu kontrollieren. Das Produkt wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und ultraviolett-sichtbarer Spektroskopie (UV-Vis) detektiert, um die kolloidale Partikelgröße und -stabilität (Fällungsrate < 5%) zu ermitteln.

Die Optimierung kritischer Parameter ist entscheidend für die Sol-Qualität. Bei 200–500 U/min führt eine zu hohe (>1000 U/min) zu Blasen (Volumen > 5 %) und kolloidalem Bruch (Abweichung der Partikelgröße > 20 %), zu niedrig (< 100 U/min) und ungleichmäßiger Durchmischung (Konzentrationsabweichung > 15 %). Der Schaufeldurchmesser entspricht dem Behälter (1/3–1/2 Behälterdurchmesser), zu groß (> 2/3) erhöht den Energieverbrauch (> 0,5 kWh/L) und zu klein (< 1/4) verringert den Wirkungsgrad (< 80 %). Der pH-Wert wird auf 1–3 geregelt, ein zu hoher (> 4) bildet kein H₂WO₄ (Ausbeute < 70 %) und ein zu niedriger (< 1) führt zu instabilen Nebenprodukten (WO₂ > 0,5 %). Die Lösungstemperatur beträgt 20–40 °C, eine zu hohe Temperatur (> 60 °C) beschleunigt die Verflüchtigung (Lösungsmittelverlust > 5%), eine zu niedrige Temperatur (< 10 °C) hat eine hohe Viskosität (> 20 mPa·s). Die Mischzeit beträgt 1–2 Stunden, zu lange (> 4 Stunden) erhöht den Energieverbrauch (> 1 kWh/L), zu kurz (< 0,5 Stunden) und ungleichmäßige Kolloide (Dispersion < 90%). Das Propellermaterial muss PTFE oder 316L (Korrosionsrate < 0,01 mm/Jahr) sein, um die Reinheit (Fe < 5 ppm) zu gewährleisten.

Die Vorteile des mechanischen Rührwerks sind eine homogene Durchmischung (Dispergierung > 95%), eine einstellbare Drehzahl (50–2000 U/min) und die Eignung für eine Vielzahl von Vorprodukten (Na₂WO₄, WCl₆). Die Ausrüstung ist einfach (Investition 1000–5000 US-Dollar/Einheit) und die Wartungskosten sind niedrig (ca. 200 US-Dollar pro Jahr). Hoher Wirkungsgrad (> 90 %) für die Kleinserienproduktion (0,1–100 l/Charge). Zu den Nachteilen gehören jedoch der hohe Energieverbrauch (0,1–0,5 kWh/L) und die Ungeeignetheit für sehr große Kapazitäten (> 500 l). Propellerverschleiß (PTFE-Lebensdauer < 1 Jahr, Kosten 50 USD/Stück) kann Spuren von Verunreinigungen (C < 10 ppm) einführen. Säurenebel muss behandelt werden (Kosten ca. 20 \$/m³). Das mechanische Rührwerk sorgt für eine effiziente Durchmischung bei der Aufbereitung des gelben Wolframsols und sichert die Qualität des Kolloids (Ausbeute > 95%).

7.2.2 Heizungsanlagen

Heizgeräte werden verwendet, um die Reaktionstemperatur der Lösung (20–80 °C) zu steuern, die Gelierung und Trocknung (60–150 °C) zu fördern und WO₃ (300–500 °C) durch Wärmebehandlung in der Sol-Gel-Zubereitung aus gelbem Wolfram zu erzeugen. Das Gerät muss eine gleichmäßige Erwärmung (Abweichung < ±1 °C), Korrosionsbeständigkeit (HCl, Ethanolbeständigkeit) und eine hohe Stabilität (Ausfallrate < 1 %) bieten, um die Bildung von WO₃-Nanostrukturen (Partikelgröße 20–200 nm) und Kristallform (monokline mit Bandlücke 2,6–2,8 eV) zu gewährleisten. Thermostatische Wasserbäder und -öfen sind häufig verwendete Heizgeräte, ersteres für die Lösungs- und Gelierungsphase und das Plakat für die Trocknung und vorbereitende Wärmebehandlung.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.2.2.1 Thermostatisches Wasserbad

Das thermostatische Wasserbad sorgt für eine stabile Niedertemperaturheizung (20–80 °C) für die Sol-Gel-Methode für Vorläuferreaktionen und Gelierung und fördert so eine homogene Ausfällung von H_2WO_4 -Kolloiden (Ausbeute >90 %). Er eignet sich für Labor- und Kleinversuche (0,1–10 L/Charge) und ist bekannt für seine hohe Genauigkeit und Sicherheit.

Das thermostatische Wasserbad (Modell HH-4) besteht aus einer Spüle (Edelstahl 304, Volumen 5–50 L, korrosionsbeständig), einem Heizrohr (Nichrom, Leistung 0,5–2 kW), einem Thermostat (PID, Genauigkeit $\pm 0,5$ °C) und einer Umwälzpumpe (Durchflussmenge 1–5 l/min). Das Funktionsprinzip basiert auf der hohen Wärmekapazität von Wasser (4,18 kJ/kg·K). Die Wärme wird übertragen, das Heizrohr wird auf einen eingestellten Wert (20–80 °C) erhitzt und die Umwälzpumpe sorgt für eine gleichmäßige Wassertemperatur (Abweichung $<\pm 0,5$ °C). Das Reaktionsgefäß (Glasbecherglas, 0,1–5 L) wird in eine Senke gestellt und die Lösung (z. B. $\text{Na}_2\text{WO}_4+\text{HCl}$, pH 1–3) wird bei konstanter Temperatur gerührt, um ein Sol oder Gel zu bilden. Die Innenwand der Spüle ist poliert ($R_a < 0,5$ μm), um Verschmutzungen ($\text{Fe} < 5$ ppm) zu reduzieren. Zu den Sicherheitsvorrichtungen gehören ein Übertemperaturschutz (Ausschalten > 85 °C) und ein Füllstandssensor (Alarm bei niedrigem Wasserstand).

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung der Ausrüstung. Der Tank wurde mit entionisiertem Wasser (Leitfähigkeit < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Füllrate 80–90 %), auf 40–60 °C (optimale Gelierung) gefüllt und 10–20 Minuten vorgewärmt (Abweichung $<\pm 0,5$ °C). Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Vorläuferlösung (0,05–0,2 mol/L Na_2WO_4) gefüllt und in eine Senke unterhalb des Wasserspiegels (2–5 cm) gestellt. Die Lösung wurde mit einem Rührer (200–500 U/min) gemischt, HCl (0,1–0,5 mL/min) tropfweise auf pH 1–3 zugegeben und bei einer konstanten Temperatur von 1–2 Stunden ein Gel gebildet (Viskosität > 100 mPa·s). Während der Reaktion wird der Thermostat überwacht (1 Hz) und die Umwälzpumpe hält den Wasserfluss aufrecht (Durchflussmenge 0,1–0,2 m/s). Das Gel wird dem Trocknungsprozess zugeführt und im Abfluss der Spüle gereinigt (Rückstände < 1 mg/cm²). Der Prozess erfordert eine Belüftung (Luftvolumen 200 m³/h) und eine Kontrolle des Säurenebels ($\text{HCl} < 1$ mg/m³). DLS und UV-Vis wurden verwendet, um die Partikelgröße (10–50 nm) und die Transparenz (>90%) zu detektieren.

Die Optimierung kritischer Parameter ist entscheidend für die Gelqualität. Die Temperatur beträgt 40–60 °C, eine zu hohe Temperatur (> 80 °C) führt zu einer kolloidalen Zersetzung (Ausbeute $< 80\%$), einer zu niedrigen Temperatur (< 20 °C) und einer langsamen Reaktion (Zeit > 4 Stunden). Die Genauigkeit der Temperaturregelung $\pm 0,5$ °C und eine Abweichung von $>\pm 2$ °C führt zu ungleichmäßigen Kolloiden (Abweichung der Partikelgröße $> 20\%$). Das Senkenvolumen ist auf den Behälter abgestimmt (2–5-fach), zu klein ($< 1,5$ -fach) und die Wärmeableitung unzureichend (Abweichung $>\pm 2$ °C). Die Fördermenge der Umwälzpumpe beträgt 1–5 l/min, die Temperatur ist zu niedrig ($< 0,5$ l/min) und die Temperatur ist ungleichmäßig ($>\pm 3$ °C). Das Volumen der Lösung $< 1/3$ des Volumens des Behälters, und ein zu großes Volumen ($> 1/2$) beeinflusst die Wärmeübertragung (Wirkungsgrad $< 80\%$). Die Wasserqualität sollte rein sein (Verunreinigungen < 10 ppm) und Verunreinigungen vermeiden (Ca, Mg < 5 ppm). Die Leistung des

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Heizrohrs beträgt 0,5–2 kW, und der Energieverbrauch ist hoch (>0,5 kWh/L), wenn er zu hoch ist (>3 kW).

Der Vorteil eines thermostatischen Wasserbades besteht darin, dass es exakt temperiert ist (Abweichung $<\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) und für die Gelierung geeignet ist (Ausbeute $> 90\%$). Die Ausrüstung ist einfach (Investition 500-2000 US-Dollar/Einheit) und die Wartungskosten sind niedrig (ca. 100 US-Dollar pro Jahr). Hohe Sicherheit (0,1 sec bei Stromausfall $< \text{Übertemperatur}$), geeignet für Laboratorien (0,1–10 l/Charge). Zu den Nachteilen gehören jedoch der hohe Energieverbrauch (0,1–0,5 kWh/L) und die Untauglichkeit für große Kapazitäten (>50 l). Das Waschbecken muss regelmäßig entkalkt werden (alle 3 Monate, Kosten 20 \$). Der begrenzte Temperaturbereich ($<100^{\circ}\text{C}$) macht es für die Trocknung oder Wärmebehandlung ungeeignet. Das thermostatische Wasserbad bietet ein stabiles Milieu für die Gelierung des gelben Wolframs und sorgt für die Bildung von Nanostrukturen.

7.2.2.2 Öfen

Der Ofen wird im Sol-Gel-Verfahren zur Vorbereitung von gelbem Wolfram zum Trocknen des Gels (60–150 $^{\circ}\text{C}$) oder zur Wärmevorbehandlung (200–400 $^{\circ}\text{C}$) verwendet, um Lösungsmittel (Wasser, Acetol) und organische Stoffe (z. B. PVA, Gehalt < 1 Gew.-%) zu einem amorphen oder kristallinen WO_3 (Partikelgröße 20–200 nm) zu entfernen. Er eignet sich für kleine (0,1–10 kg/Charge) bis hin zu Piloten (10–100 kg/Charge) und ist bekannt für seine homogene Erwärmung und Flexibilität.

Der Ofen (Modell DGG-9070) besteht aus einer Kammer (doppelwandiger Stahlmantel, isoliertes Aluminiumsilikat, Dicke 50 mm), einer Ofenkammer (Edelstahl 304, Volumen 30–500 L), einem Heizrohr (Nichrom, Leistung 1–5 kW), einem Ventilator (Luftmenge 200–1000 m^3/h) und einem Thermostat (PID, Genauigkeit $\pm 1^{\circ}\text{C}$). Das Funktionsprinzip basiert auf der Erwärmung der Luft durch elektrische Heizrohre (Wärmeleitfähigkeit 0,02 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) und die Lüfterzirkulation sorgt für einen gleichmäßigen Ofenraum (Abweichung $<\pm 2^{\circ}\text{C}$). Das Gel wird in eine Schale (Aluminiumoxid, Reinheit $>99,5\%$) gegeben und bei 60–100 $^{\circ}\text{C}$ (6–12 h) getrocknet oder bei 300–400 $^{\circ}\text{C}$ (1–2 h) wärmebehandelt, um WO_3 zu bilden. Die Innenwand des Ofens ist poliert ($\text{Ra} < 0,5 \mu\text{m}$), um Verunreinigungen ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) zu reduzieren. Die Auslassöffnung (Durchmesser 10–50 mm) leitet flüchtige Bestandteile (Ethanol, $\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$) ab.

Der Prozess beginnt mit dem Laden. Das Gel (50–80 % Feuchtigkeit) wird gleichmäßig auf eine Schale aufgetragen (Dicke $< 10 \text{ mm}$) oder in einen Tiegel geladen (Chargendichte $< 0,5 \text{ kg/L}$) und in den Ofen gestellt. Eingestellte Temperatur 60–100 $^{\circ}\text{C}$ (Trocknung) oder 300–400 $^{\circ}\text{C}$ (Wärmebehandlung), Heizrate 2–5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Haltbarkeit für 6–12 Stunden (Trocknung) oder 1–2 Stunden (Wärmebehandlung). Der Lüfterbetrieb (500 m^3/h) sorgt für eine gleichmäßige Temperatur (Abweichung $<\pm 2^{\circ}\text{C}$). Nach der Trocknung kristallisierte der Feuchtigkeitsgehalt von $\text{WO}_3 < 1$ Gew.-%, nach der Wärmebehandlung (monokline, Planabstand 0,38 nm). Die Abgasanlage (Edelstahl 316L) setzt flüchtige Bestandteile frei und gewinnt Ethanol ($>90\%$) über einen Kondensator zurück (Wirkungsgrad $> 95\%$). Abgekühlt auf $<40^{\circ}\text{C}$ (3–5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) wurde WO_3 gesammelt und die Kristallform, die Partikelgröße ($D_{50}=20\text{--}200 \text{ nm}$) und die spezifische Oberfläche (20–80 m^2/g) mittels Röntgenbeugung (XRD),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und BET bestimmt. Ofenreinigung (Druckluft, Rest < 1 mg/cm²), Abgasnachbehandlung (Austrag < 5 mg/m³).

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die WO₃-Qualität. Die Trocknungstemperatur beträgt 60–100 °C, zu hoch (>150 °C) führt zu Gelrissen (>5% Ablehnungsrate), zu niedrig (<40 °C) und lang (> 24 Stunden). Die Wärmebehandlungstemperatur beträgt 300–400 °C, zu hohes (>500 °C) Kornwachstum (D₅₀>500 nm), zu niedrige (< 200 °C), unvollständige Kristallisation (monokline Ratio <80%). Die Genauigkeit der Temperaturregelung ± 1 °C und die Abweichung >± 5 °C beeinflusst die Gleichmäßigkeit (die Abweichung der spezifischen Oberfläche >20%). Die Heizrate beträgt 2–5 °C/min, und die Rissbildung (>5 %) ist zu schnell (>10 °C/min). Die Dicke der Blechbeschickung < 10 mm, und die Überdicke (>20 mm) ist ungleichmäßig getrocknet (Feuchtigkeitsgehalt >5 Gew.-%). Der Ventilator hat ein Luftvolumen von 200–1000 m³/h und eine Temperaturabweichung von >±5 °C, wenn diese zu niedrig ist (<100 m³/h). Das Schalenmaterial muss von hoher Reinheit (Al₂O₃>99,5 %) sein, um eine Kontamination (Si <5 ppm) zu vermeiden.

Die Vorteile des Ofens sind der weite Temperaturbereich (50–500 °C) und die Unterstützung für die Trocknung und Wärmebehandlung (Ausbeute > 95%). Homogene Erwärmung (Abweichung <±2 °C) geeignet für Nanometer WO₃ (spezifische Oberfläche > 50 m²/g). Die Investition ist moderat (1.000 bis 5.000 US-Dollar pro Einheit) und die Wartung ist einfach (ca. 200 US-Dollar pro Jahr). Zu den Nachteilen gehören jedoch der hohe Energieverbrauch (0,5–2 kWh/kg) und die Ungeeignetheit für sehr große Volumina (>500 kg/Charge). Flüchtige Bestandteile müssen behandelt werden (Kosten 20 \$/m³). Die Temperatur der Wärmebehandlung ist begrenzt (<500 °C), und es ist ein Hochtemperaturofen (>500 °C) erforderlich. Der Ofen unterstützt zuverlässig die Trocknung und Kristallisation des gelben Wolframs und stellt so die Nanostruktur und -eigenschaften sicher.

7.2.3 Reaktionsgefäße

Das Reaktionsgefäß wird im Sol-Gel-Verfahren verwendet, um gelbes Wolfram für das Mischen und Reagieren von Vorläuferlösungen (z. B. Na₂WO₄, Konzentration 0,05–0,2 mol/L), Säuerungsmitteln (z. B. HCl, pH 1–3) und Lösungsmitteln (Wasser oder Ethanol) herzustellen, um eine gleichmäßige Bildung von Sol und Gel (kolloidale Partikelgröße 10–50 nm) zu gewährleisten. Die Behälter müssen korrosionsbeständig (pH 1–14), hochgradig luftdicht (<0,01 l/min) und wenig verschmutzt (Fe, C <10 ppm) sein, um die Reinheit von WO₃ (>99,9 %) zu gewährleisten. Aufgrund seiner kontrollierbaren Umgebung und Vielseitigkeit ist der Reaktor ein häufig verwendetes Reaktionsgefäß im Sol-Gel-Verfahren.

7.2.3.1 Reaktoren

Der Reaktor bietet eine geschlossene, korrosionsbeständige Reaktionsumgebung für die Herstellung von gelbem Wolfram nach der Sol-Gel-Methode und unterstützt die Ansäuerung von Vorläufern, die Solbildung und die Gelierung (Ausbeute > 90 %). Es eignet sich für kleine (0,1–10 l/Charge) bis hin zu Piloten (10–100 l/Charge) und wird häufig in Labor- und industriellen Übergangsphasen eingesetzt.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Der Reaktoraufbau (z.B. GSH-5L) besteht aus einem Kesselkörper (316 L Edelstahl oder Glasauskleidung, 0,5–100 l Volumen), einem Rührsystem (PTFE-Paddel, 50–1000 U/min), einem Heiz-/Kühlmantel (Temperaturregelung 20–200 °C), einer Verschlusskappe (Silikon-O-Ring, 0,1–1 MPa) und einem Probenahmeventil (Edelstahl 316L, 5–10 mm Innendurchmesser). Das Funktionsprinzip basiert auf einer kontrollierten Reaktion in einer geschlossenen Umgebung, bei der Na₂WO₄ unter Rühren (Schergeschwindigkeit 10–100 s⁻¹) mit HCl zu H₂WO₄-Kolloid reagiert: Na₂WO₄ + 2HCl → H₂WO₄ + 2NaCl. Der Mantel reguliert die Temperatur (20–80 °C) durch Zirkulieren von Wasser oder Öl (Wärmeleitfähigkeit 0,1–0,15 W/m·K), um eine homogene Reaktion zu gewährleisten (kolloidale Dispersion >95 %). Die Innenwand des Wasserkochers ist mit einer Glas- (Dicke 1–2 mm, pH 1–14) oder PTFE-Beschichtung (Reibungskoeffizient < 0,1) ausgekleidet, um Verschmutzungen (Fe<5 ppm) zu reduzieren. Zu den Sicherheitseinrichtungen gehören ein Überdruckventil (ausgelöst > 1,2 MPa) und ein Temperaturalarm (stromlos > 100 °C).

Der Betriebsprozess beginnt mit der Formulierung der Rohstoffe. Na₂WO₄ (Reinheit>99,5 %) wurde in deionisiertem Wasser gelöst (Leitfähigkeit<10 µS/cm, 0,05–0,2 mol/l), Ethanol (0–20 vol%) wurde zugegeben, um die Viskosität einzustellen (<10 mPa·s), und der Wasserkocher wurde gegossen (Füllrate 50–70 %). Der Kesselkörper wurde vorgereinigt (Ethanol, Restgehalt < 1 mg/cm²), PTFE-Paddel eingebaut (1/3 Durchmesser des Kessels) und der Verschlussdeckel verriegelt (Luftleckrate <0,01 l/min). Stellen Sie die Rührgeschwindigkeit auf 200–500 U/min ein, geben Sie heißes Wasser (40–60 °C, Durchflussmenge 1–5 l/min) in den Mantel und geben Sie HCl tropfenweise (6 mol/L, Tropfrate 0,1–0,5 mL/min) auf pH 1–3. Die Reaktion dauert 1–2 Stunden, um ein Sol (Partikelgröße 10–50 nm) und Gele (Viskosität > 100 mPa·s) für 4–12 Stunden zu bilden. Das Probenahmeventil erfasst den pH-Wert und den kolloidalen Status (DLS, Abweichung <10%). Das Gel wird durch ein Bodenventil (10 mm Innendurchmesser) gefördert und der Wasserkocher wird mit entionisiertem Wasser (Abfall pH 6–8) gewaschen. Das Verfahren erfordert eine Belüftung (Luftmenge 200–500 m³/h) und eine Kontrolle des Säurenebels (HCl<1 mg/m³). Das Produkt wurde durch dynamische Lichtstreuung (DLS) und ultraviolett-sichtbare Spektroskopie (UV-Vis) detektiert, um die Größe und Stabilität der kolloidalen Partikel zu ermitteln.

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend für die Wirksamkeit der Reaktion. Die Rührgeschwindigkeit beträgt 200–500 U/min, zu hoch (>1000 U/min) erzeugt Blasen (> 5 % Volumen), zu niedrig (<100 U/min) ist eine ungleichmäßige Durchmischung (Konzentrationsabweichung >15%). Die Temperatur beträgt 40–60 °C, zu hohe (>80 °C) kolloidale Zersetzung (Ausbeute < 80%), zu niedrige (<20 °C) langsame Reaktion (> 4 Stunden). pH 1–3, zu hoch (>4) bildet kein H₂WO₄ (Ausbeute <70%), ein zu niedriger (<1) erhöht die Nebenprodukte (WO₂>0,5%). Die Füllrate des Kessels beträgt 50–70 %, und eine zu hohe Füllmenge (>80 %) beeinträchtigt das Rühren (Dispersion < 90 %). Die Temperiergenauigkeit des Mantels liegt bei ± 1 °C, und die Abweichung von >±3 °C führt zu ungleichmäßigen Kolloiden (Abweichung der Partikelgröße > 20 %). Das Material des Kesselkörpers muss korrosionsbeständig sein (Emaillierung, Korrosionsrate <0,01 mm/Jahr) und Reinheit gewährleisten (Fe<5 ppm). Die Reaktionszeit beträgt 4–12 Stunden, und wenn sie zu kurz ist (<2 Stunden), ist die Gelierung unvollständig (Viskosität < 50 mPa·s).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Vorteile des Reaktors sind seine hohe Dichtigkeit (Leckrate $<0,01$ l/min) und die Unterstützung kontrollierter Reaktionen (Ausbeute $> 90\%$). Korrosionsbeständig (pH 1–14) und geeignet für eine Vielzahl von Vorprodukten (Na_2WO_4 , WCl_6). Die Ausrüstung ist flexibel (0,1–100 l/Charge) und die Investition ist moderat (2000–20.000 USD/Einheit). Zu den Nachteilen gehören jedoch der hohe Energieverbrauch (0,2–0,5 kWh/L) und die aufwendige Reinigung (ca. 0,5 Stunden pro Sitzung, Kosten 10 US-Dollar). Großer Wasserkocher (>100 L) wird ungleichmäßig gerührt (Abweichung $> 10\%$). Die Säurenebelbehandlung erhöht die Kosten. Der Reaktor bietet eine stabile Umgebung für die Sol-gelierung von gelbem Wolfram und sichert die Qualität von Nanokolloiden.

7.2.4 Schleifanlagen

Bei der Sol-Gel-Aufbereitung von gelbem Wolfram wird die Mahlanlage verwendet, um das WO_3 -Bulk (Partikelgröße 0,1–10 mm) nach der Trocknung oder Wärmebehandlung zu veredeln, nanoskaliges Pulver ($D_{50}=20$ –200 nm) zu erzeugen und die spezifische Oberfläche (20–80 m^2/g) und Dispersion ($>95\%$) zu verbessern. Die Ausrüstung musste eine geringe Kontamination (Fe, Zr <10 ppm), einen hohen Wirkungsgrad ($>90\%$) und eine kontrollierbare Partikelgröße (Abweichung $<20\%$) aufweisen, um die Anforderungen von Photokatalysatoren und Sensoren zu erfüllen. Der Mörser und der Stößel eignen sich für kleine Labormahlungen (<1 kg/Charge), und die Planetenkugelmühle ist für Pilotversuche (1–100 kg/Charge) geeignet.

7.2.4.1 Mörser und Stößel

Der Mörser und der Stößel veredeln WO_3 -Blöcke durch manuelles oder halbmechanisches Mahlen und eignen sich daher für die Laborvorbereitung im kleinen Maßstab (10 g–1 kg/Charge), um die Anforderungen von hochreinem WO_3 ($>99,9\%$) bei einfacher Bedienung und geringen Kosten zu erfüllen.

Der Mörser und Stößel (Achat oder Zirkonia, Reinheit $>99,5\%$) besteht aus einem Mörser (Innendurchmesser 50–200 mm, Tiefe 20–100 mm) und einem Stößel (Durchmesser 10–50 mm, Länge 50–150 mm). Das Funktionsprinzip basiert auf handaufgebrachten Scher- und Brechkräften, und WO_3 -Blöcke (Korngröße 0,1–10 mm) werden mit einem Stößel in einem Mörser zerkleinert und auf $D_{50} = 0,5$ –10 μm veredelt. Achat (Mohs 7, Abriebleistung $<0,01$ g/h) oder Zirkonoxid (HRC 85–90) reduzieren die Kontamination (Si, Zr <5 ppm). Die Vermahlung kann Trocken- oder Nassvermahlung (Ethanol, Fest-Flüssig-Verhältnis 1:1) sein, die Nassvermahlung reduziert die Agglomeration (Dispersion $> 90\%$).

Der Prozess beginnt mit der Aufbereitung der Rohstoffe. WO_3 Schüttgut (wärmebehandelt bei 300–400 $^{\circ}\text{C}$, Feuchtigkeitsgehalt $<1\%$) wurde in einen Mörtel gegeben (Reinheit $R_a < 0,5$ μm) und Ethanol (Reinheit $>99,5\%$, 0–10 mL) hinzugefügt. Handmahlung (Druck 0,1–0,5 MPa, Frequenz 1–2 Hz) für 10–30 Minuten, abhängig von der Partikelgröße ($D_{50} = 0,5$ –5 μm). Nach dem Mahlen wird der Slurry filtriert (Porengröße 0,1 μm) oder getrocknet (80 $^{\circ}\text{C}$, 2–4 Stunden) und das Pulver aufgefangen. Die Partikelgröße ($D_{90} < 10$ μm) und die Morphologie (Agglomerationsrate $<5\%$) wurden mit einem Laser-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Partikelgrößenanalysator und REM detektiert. Der Mörser und der Stößel wurden mit entionisiertem Wasser und Ethanol (Rückstand < 1 mg/cm²) gewaschen. Der Prozess muss belüftet (100 m³/h) und staubkontrolliert (<5 mg/m³) sein. Verwertung von flüssigen Abfällen (Ethanol > 90%).

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für das Schleifergebnis. Die Mahlzeit beträgt 10–30 Minuten, eine zu lange (> 1 Stunde) führt zu Verunreinigungen (Si < 10 ppm) und eine zu kurze (< 5 Minuten) mit ungleichmäßiger Partikelgröße (D₅₀ > 10 µm) ein. Druck 0,1–0,5 MPa, zu hoch (> 1 MPa) schädigt den Mörtel (Lebensdauer < 6 Monate), zu niedrig (< 0,05 MPa) und geringer Wirkungsgrad (< 70%). Die Ethanolmenge betrug 5–10 mL für die Nassmahlung, wobei zu viel (> 20 mL) die Trocknungszeit (> 6 Stunden) verlängerte und zu wenig (< 2 mL) agglomerierte (> 10%). Der Innendurchmesser des Mörtels entspricht der Probe (Probenvolumen < 1/3), und der Schliff ist ungleichmäßig (Abweichung > 20%), wenn er überfüllt ist (> 1/2). Das Material muss von hoher Reinheit (Achat, Si < 5 ppm) sein, um die WO₃-Reinheit (> 99,9%) zu gewährleisten. Der Wirkungsgrad der Staubbekämpfung > 99 % und die Emission < 5 mg/m³.

Die Vorteile von Mörsern und Stößeln liegen in der einfachen Bedienung (Investition von 50–500 US\$/Set) und dem fehlenden Energieverbrauch (0 kWh/kg). Hohe Reinheit (Fe, Si < 5 ppm), geeignet für Labore. Zu den Nachteilen gehören jedoch der geringe Wirkungsgrad und die Ungeeignetheit für die Massenproduktion (> 1 kg). Es ist schwierig, die Partikelgröße zu kontrollieren, und die Konsistenz des manuellen Betriebs ist schlecht (> 10%). Fliegender Staub muss geschützt werden. Mörser und Stößel bieten eine kostengünstige Lösung für die kleinflächige Zerkleinerung von gelbem Wolfram.

7.2.4.2 Planeten-Kugelmühlen

Die Planetenkugelmühle veredelt das WO₃-Bulk, indem sie sich mit hoher Geschwindigkeit dreht, um nanoskaliges Pulver (D₅₀ = 20–200 nm) zu erzeugen, das für den Pilotbereich (1–100 kg/Charge) geeignet ist und den Katalysator mit hoher Effizienz und kontrollierbarer Partikelgröße erfüllt.

Die Planetenkugelmühle (Modell QM-3SP4) besteht aus einem Mahlbehälter (Zirkonoxid, Volumen 0,5–5 L, Reinheit > 99,5%), Mahlkugeln (Zirkonoxid, Durchmesser 3–10 mm, Härte HRC 85–90), Hauptscheibe (Edelstahl, 150–300 U/min) und Motor (Leistung 1–5 kW). Das Funktionsprinzip basiert auf der Rotation des Mahlbeckers (300–600 U/min) und der Umdrehung (Zentrifugalkraft 10–20 g) mit WO₃-Verfeinerung unter Stoß und Scherung der Schleifkugel. Zirkonoxidmaterial reduziert die Umweltverschmutzung (Zr, Fe < 10 ppm). Es kann die Trockenvermahlung oder die Nassvermahlung (Ethanol, Fest-Flüssig-Verhältnis 1:1–1:2) erfolgen, und die Nassvermahlung verbessert die Dispergierung.

Der Prozess beginnt mit dem Laden. WO₃-Blöcke (D₅₀ = 0,1–10 mm, Feuchtegehalt < 1%) wurden in Mahlbecher mit einem Pellet-Material-Verhältnis von 10:1–15:1 und Ethanol (Fest-Flüssig-Verhältnis 1:1,5) geladen. Der Schleiftopf ist mit 30–50 % gefüllt, die Drehzahl beträgt 400–600 U/min und der Schliff beträgt 2–6 Stunden (D₅₀ = 20–200 nm). GÜllefiltration (Porengröße 0,1 µm) oder Zentrifugation (4000 U/min), Trocknung (80–100°C, 6–12 Stunden). Das Pulver wurde mit Hilfe eines Laser-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Partikelgrößenanalysators und eines REM ($D_{90} < 500$ nm, Agglomerationsrate $< 5\%$) detektiert. Kühlsystem (wassergekühlt, $< 50^{\circ}\text{C}$) verhindert eine Überhitzung ($> 100^{\circ}\text{C}$). Rückgewinnung von flüssigen Abfällen (Ethanol $> 90\%$), Staub durch den Staubabscheider (Wirkungsgrad $> 99\%$, Austrag < 5 mg/m³).

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für das Schleifergebnis. Der Durchmesser der Schleifkugel ist 3–10 mm, zu groß (> 15 mm), zu wenig verfeinert ($D_{50} > 500$ nm), zu klein (< 2 mm) und ineffizient (> 8 h). Das Pellet-zu-Pellet-Verhältnis beträgt 10:1–15:1, zu hoch ($> 20:1$) mit hohem Verschleiß ($\text{ZrO}_2 < 0,01$ Gew.), zu niedrig ($< 5:1$) und langer Zykluszeit (> 8 Stunden). Drehzahl 400–600 U/min, zu hohe (> 800 U/min), Vibrationen (Amplitude > 2 mm), zu niedrige (< 300 U/min) und geringer Wirkungsgrad ($< 70\%$). Ethanol für die Nassmahlung reduziert die Agglomeration ($> 95\%$), während der pH-Wert 6–8 für die Wassermahlung (Verlust $< 1\%$) liegt. Die Mahlzeit beträgt 2–6 Stunden, und wenn sie zu lang ist (> 8 Stunden), nehmen die Verunreinigungen zu ($\text{Zr} < 20$ ppm). Der Mahlbecher muss abriebfest sein (ZrO_2 , Verschleißrate $< 0,005$ g/h) und Reinheit gewährleisten ($> 99,9\%$).

Die Vorteile von Planetenkugelmöhlen sind die präzise Korngröße ($D_{50} = 20$ – 200 nm, Abweichung $< 15\%$) und der hohe Wirkungsgrad (1–100 kg/Charge). Geeignet für Nano WO_3 (spezifische Oberfläche > 50 m²/g). Zu den Nachteilen zählen jedoch der hohe Energieverbrauch (100–200 kWh/t) und die Trocknung (50 kWh/t) für die Nassvermahlung. Abriebverunreinigungen ($\text{Zr} < 20$ ppm) erfordern eine magnetische Abscheidung (Magnetfeld $> 1,5$ T). Lärm (70–90 dB) sollte schallgedämmt werden (< 55 dB). Die Planetenkugelmühle unterstützt die Wolframvermahlung effizient und sichert die Qualität des Nanopulvers.

7.2.5 Filtrations- und Waschanlagen

Filtrations- und Waschanlagen werden bei der Sol-Gel-Aufbereitung von gelbem Wolfram zur Trennung von festem WO_3 (oder H_2WO_4 -Vorläufern) aus Gelen oder gemahlene Schlämme und zur Entfernung von Restionen (z. B. Na^+ , $\text{Cl}^- < 10$ ppm) und organischen Stoffen (Ethanol $< 0,1$ Gew.-%) durch Waschen eingesetzt. Die Ausrüstung muss eine hohe Filtrationseffizienz (Feststoffrückgewinnung $> 98\%$), eine präzise Porengrößenkontrolle (0,1–1 μm) sowie Säure- und Alkalibeständigkeit (pH 1–14) bieten, um eine Kontamination durch Verunreinigungen ($\text{Fe} < 5$ ppm) und Agglomeration (Dispersion $> 95\%$) zu vermeiden. Die Saugfiltereinheit ist für Labor und Pilot (0,1–10 l/Charge) geeignet, und die Zentrifuge ist für die Pilot- und Massenproduktion (10–1000 l/Charge) geeignet, die beide zusammenarbeiten, um eine hohe Reinheit und Homogenität von WO_3 zu gewährleisten.

7.2.5.1 Saugfiltergerät

Der Saugfilter trennt Flüssigkeiten durch Unterdruckfiltration von WO_3 -Gelen oder Schlämme ab und wäscht Restverunreinigungen weg, die in Laboren und Kleinserien (0,1–10 L/Charge) weit verbreitet sind. Durch seinen schlichten Aufbau eignet er sich für die Feinverarbeitung von hochreinem WO_3 ($> 99,9\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Saugfiltereinheit (Typ z.B. SHZ-DIII) besteht aus einem Brinell-Trichter (Glas oder Polypropylen PP, Volumen 0,1–5 L), einer Membran (PTFE oder Nylon, Porengröße 0,1–1 μm), einer Saugfilterflasche (Glas, Volumen 0,5–10 L), einer Vakuumpumpe (Leistung 0,1–0,5 kW, Endvakuum $<10\text{ Pa}$) und einem Verbindungsschlauch (Silikon oder PTFE, Innendurchmesser 5–10 mm). Das Funktionsprinzip basiert darauf, dass die Vakuumpumpe einen Unterdruck (0,01–0,09 MPa) erzeugt, die Flüssigkeit durch die Filtermembran (Filtrationsrate 1–10 mL/s) in den Saugfilterkolben gelangt und das WO_3 -Gel (Partikelgröße 10–50 nm) oder Pulver ($D_{50}=20\text{--}200\text{ nm}$) auf der Membran eingeschlossen wird. PTFE-Membranen (pH 1–14) sorgen für Korrosionsbeständigkeit und geringe Verschmutzung (Fe, C $<5\text{ ppm}$). Die Innenwand des Brinell-Trichters ist poliert ($R_a <0,5\ \mu\text{m}$), um Rückstände zu vermeiden (Feststoffverlust $<1\%$).

Das Verfahren beginnt mit der Gelvorbereitung. WO_3 -Gele (50–80 % Feuchtigkeit, pH 1–3) oder abrasive Schlämme (Fest-Flüssig-Verhältnis 1:1–1:2) wurden in einen Brinell-Trichter gegossen und mit einer PTFE-Membran vorverlegt (Porengröße 0,45 μm , Reinheit $R_a <0,5\ \mu\text{m}$). Die Vakuumpumpe (Vakuumgrad 0,05–0,08 MPa) wurde gestartet, 5–20 Minuten lang filtriert und die Flüssigkeit in den Saugfilterkolben aufgefangen (Rückgewinnungsrate $>98\%$). Der Filterkuchen (Dicke 5–20 mm) wurde 3–5 Mal mit entionisiertem Wasser (Leitfähigkeit $<10\ \mu\text{S/cm}$, 50–200 mL) gewaschen, um Na^+ und Cl^- ($<10\text{ ppm}$) zu entfernen. Nach dem Waschen wird die Saugfiltration für 2–5 Minuten fortgesetzt und der Feuchtigkeitsgehalt des Filterkuchens auf 20–30 % reduziert. Der Filterkuchen wurde zum Trocknen in einen Ofen (80–100 $^{\circ}\text{C}$, 6–12 Stunden) überführt, um WO_3 -Pulver zu erhalten. Membranen und Trichter wurden mit entionisiertem Wasser und Ethanol (Rückstand $<1\text{ mg/cm}^2$) gereinigt. Die Abfallflüssigkeit (pH 6–8) wird neutralisiert und abgeführt. Der Prozess erfordert eine Belüftung (200 m^3/h), um Staub und Säurenebel ($\text{HCl} <1\text{ mg/m}^3$) zu kontrollieren. Das Produkt wurde auf Reinheit ($>99,9\%$) und spezifische Oberfläche (20–80 m^2/g) mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und BET getestet.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Effektivität der Filtration. Die Porengröße der Membran betrug 0,1–1 μm , der Feststoffverlust war zu groß ($>2\ \mu\text{m}$) ($>2\%$), und die Filtration war aufgrund der geringen ($<0,05\ \mu\text{m}$) langsam ($<1\text{ mL/s}$). Das Vakuumniveau beträgt 0,05–0,08 MPa, zu hoch ($>0,09\text{ MPa}$) beschädigt die Membran (Lebensdauer <100 -fach), zu niedrig ($<0,02\text{ MPa}$) und geringer Wirkungsgrad ($<50\%$). Die Kuchendicke beträgt 5–20 mm und die Überdicke ($>30\text{ mm}$) ist ungleichmäßig (Feuchtigkeitsgehalt $>40\%$). Waschvolumen 50–200 ml, zu viel ($>500\text{ mL}$) verschwendet (Kosten $>0,1\text{ USD/L}$), zu wenig ($<20\text{ mL}$) Verunreinigungsreste ($\text{Cl}^- >20\text{ ppm}$). Die Filtrationszeit beträgt 5–20 Minuten, und der Energieverbrauch ist hoch ($>0,1\text{ kWh/L}$), wenn er zu lang ist ($>30\text{ Minuten}$). Das Membranmaterial muss PTFE (korrosionsbeständig, Lebensdauer >200 Zyklen) sein, um die Reinheit (Fe $<5\text{ ppm}$) zu gewährleisten. Die Abluft der Vakuumpumpe muss gefiltert werden (Wirkungsgrad $>99\%$), um eine Verunreinigung durch Ölnebel ($<0,01\text{ mg/m}^3$) zu vermeiden.

Der Vorteil der Saugfiltereinheit ist ihre einfache Bedienung (Investition von 500–2000 USD/Set) und ihre Eignung für kleine Versuche (0,1–10 L/Charge). Hohe Reinheit (Fe, C $<5\text{ ppm}$) und hohe Filtrationseffizienz ($>98\%$). Geringer Energieverbrauch (0,05–0,1 kWh/L) und niedrige Wartungskosten (ca. 100 \$ pro Jahr). Zu den Nachteilen gehören jedoch langsame Filtrationsraten ($<10\text{ mL/s}$) und die Ungeeignetheit für große Volumina ($>10\text{ l}$). Membranen müssen ausgetauscht werden (10 US-Dollar

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

pro 100–200 Zyklen). Schlechte Konsistenz der manuellen Bedienung (Abweichung >10%). Die Saugfiltereinheit bietet eine hochreine Unterstützung für die Abscheidung von Wolframgelen und stellt so die Produktqualität sicher (Ausbeute > 95%).

7.2.5.2 Zentrifugen

Die Zentrifuge trennt Flüssigkeiten von WO₃-Gelen oder Schlämmen, indem sie mit hoher Geschwindigkeit schleudert und Verunreinigungen wäscht, wodurch sie für die Pilot- und Massenproduktion (10–1000 L/Charge) geeignet ist. Seine effiziente Trennung und Automatisierung unterstützt die großtechnische Aufbereitung von gelbem Wolfram (Reinheit>99,95 %).

Die Zentrifuge (Modell LW-400) besteht aus einer Trommel (Edelstahl 316 L, Volumen 5–100 L, korrosionsbeständig), einem Motor (Leistung 5–20 kW, Drehzahl 1000–6000 U/min), einem Filterbeutel (PTFE oder Nylon, Porengröße 0,1–1 µm), einem Zuführrohr (PTFE, I.D. 10–20 mm) und einer Steuerung (SPS, Genauigkeit ±1%). Das Funktionsprinzip basiert auf der Zentrifugalkraft (1000–5000 g), bei der Gele oder Pulver (Partikelgröße 10–200 nm) an der Innenwand der Trommel abgeschieden werden und die Flüssigkeit durch Filterschläuche (Filtrationsrate 10–100 L/min) abgeführt wird. Die 316L-Trommel (Korrosionsrate <0,01 mm/Jahr) und der PTFE-Filterbeutel (pH 1–14) sorgen für eine geringe Kontamination (Fe<5 ppm). Zu den Sicherheitsvorrichtungen gehören ein Überdrehzahlschutz (> 6000 U/min Ausschaltung) und ein Vibrationssensor (Amplitude > 2 mm Alarm).

Der Prozess beginnt mit der Gülleaufbereitung. WO₃-Gel (50–80 % Feuchtigkeit) oder abrasiver Slurry (Fest-Flüssig-Verhältnis 1:1–1:2) wird über einen Zuführschlauch in die Trommel (50–70 % Füllung) injiziert (Durchflussmenge 0,1–1 L/s). Die Zentrifuge wurde auf 3000–5000 U/min eingestellt, 5–15 Minuten lang zentrifugiert und die Flüssigkeit in den Abfalltank aufgefangen (Rückgewinnungsrate >98 %). Der Filterkuchen (10–30 mm Dicke) wurde 3–5 Mal mit entionisiertem Wasser (100–500 L, Leitfähigkeit <10 µS/cm) gewaschen, um Na⁺ und Cl⁻ (<10 ppm) zu entfernen. Nach weiterer Zentrifugation (3000 U/min, 5 min) sinkt der Feuchtigkeitsgehalt des Filterkuchens auf 15–25 %. Der Kuchenschaber wird entladen (0,1–0,5 m/s) und in den Ofen überführt (80–100 °C, 6–12 Stunden). Die Trommel und der Filterbeutel wurden mit entionisiertem Wasser gereinigt (Rest< 1 mg/cm²). Ableitung durch Neutralisation des Abwassers (pH 6–8). Der Prozess erfordert eine Belüftung (500–2000 m³/h) und eine Staubkontrolle (<5 mg/m³). Die Produkte wurden mittels ICP-MS, BET und REM auf Reinheit (>99,95 %), spezifische Oberfläche (20–80 m²/g) und Partikelgröße (D50=20–200 nm) getestet.

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend für die Zentrifugationsergebnisse. Die Drehzahl beträgt 3000–5000 U/min, zu hoch (>6000 U/min) beschädigt den Filterschlauch (Lebensdauer < 100 mal), zu niedrig (<1000 U/min) und unvollständige Abscheidung (Feststoffrückstände >5%). Porengröße des Filterbeutels 0,1–1 µm, zu groß (>2 µm) verloren (>2%), zu klein (<0,05 µm), verstopft (Durchflussrate < 5 l/min). Die Zentrifugationszeit beträgt 5–15 Minuten, zu lang (> 20 Minuten) bei hohem Energieverbrauch (>0,5 kWh/L) und zu kurz (<3 Minuten) bei hohem Feuchtigkeitsgehalt (>40%). Waschvolumen 100–500 l, zu viel (> 1000 l) ist teuer (> 0,1 \$/l), zu wenig (<50 l)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Verunreinigungsrückstände ($Cl > 20$ ppm). Die Dicke des Kuchens beträgt 10–30 mm, und es ist schwierig, zu dicke (> 50 mm) zu entleeren (Wirkungsgrad $< 80\%$). Das Trommelmaterial muss 316 L ($Fe < 5$ ppm) betragen und der Filterbeutel muss aus PTFE bestehen (Lebensdauer > 200 Zyklen). Der Wirkungsgrad der Abfallflüssigkeitsbehandlung $> 98\%$ und der Ausstoß < 5 mg/L.

Der Vorteil von Zentrifugen liegt in ihrer schnellen Trenngeschwindigkeit (10–100 L/min) und ihrer Eignung für die Massenproduktion (10–1000 L/Charge). Hoher Wirkungsgrad ($> 98\%$) und ausgezeichnete Reinheit ($Fe < 5$ ppm). Hoher Automatisierungsgrad (SPS-Steuerung, Abweichung $< 1\%$) unterstützen eine kontinuierliche Produktion. Zu den Nachteilen gehören jedoch ein hoher Energieverbrauch (0,2 bis 0,5 kWh/l) und große Investitionen (1 bis 100.000 USD/Einheit). Der Austausch des Beutels (50 USD/Filter pro 100–200 Zyklen) und die Reinigung der Schüssel (20 USD pro 0,5 Stunden) werden zu den Kosten hinzugefügt. Der Lärm (80–100 dB) sollte schallgedämmt werden (< 55 dB). Die Zentrifuge unterstützt die effiziente Abscheidung des gelben Wolframs und sichert so die Qualität und Ausbeute des Nano- WO_3 .

7.3 Kernausrüstung zur Herstellung von gelbem Wolfram durch elektrochemische Abscheidung

Wolfram (WO_3) wird durch elektrochemisches Abscheidungsverfahren unter Verwendung von Natriumwolframat (Na_2WO_4) oder Wolframsäure (H_2WO_4) als Elektrolyt auf der Oberfläche der Elektrode abgeschieden, um WO_3 -dünne Schichten oder Nanostrukturen (Dicke 0,1–10 μm , Partikelgröße 20–200 nm) zu bilden, die in elektrochromen (Färbefeffizienz > 50 cm^2/C), Photokatalyse (Degradationseffizienz $> 85\%$) und Sensoren (Nachweisgrenze < 1 ppm) weit verbreitet sind. Das Verfahren induziert die WO_3 -Abscheidung durch Anlegen eines elektrischen Feldes, und der Prozess erfordert eine hohe Genauigkeit (Spannungsabweichung $\pm 0,1$ V), Korrosionsbeständigkeit (pH 1–14) und Stabilität (5000 Stunden Dauerbetrieb) um eine hohe Reinheit ($> 99,9\%$) und Gleichmäßigkeit (Dickenabweichung $< 10\%$) von WO_3 zu gewährleisten. Die Kernausrüstung umfasst Elektrolyseure, Elektroden und Netzteile, und in diesem Abschnitt werden deren Funktionen, Struktur, Betriebspunkte und technische Eigenschaften in Kombination mit speziellen Daten- und Industrieanwendungen ausführlich erläutert.

7.3.1 Elektrolyseure

Der Elektrolyseur ist die Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram durch elektrochemische Abscheidung, die zur Aufnahme der Elektrolytlösung (z. B. Na_2WO_4 , 0,05–0,2 mol/L), der Elektrode und der Reaktionsumgebung verwendet wird und die Abscheidung von WO_3 auf der Oberfläche der Arbeitselektrode (Abscheidungsrate 0,01–0,1 $\mu m/min$) unterstützt. Es muss korrosionsbeständig (HCl , H_2SO_4), eine hohe Dichtheit (Leckrate $< 0,01$ mL/min) und eine geringe Verschmutzung (Fe , $C < 5$ ppm) sein, um die Folienqualität zu gewährleisten.

Der Elektrolyseur (Typ z.B. EC-100) besteht aus einem Tank (Glas, PTFE oder Edelstahl 316 L, Volumen 0,1–10 L), einem Elektrodenhalter (PTFE, 5–50 mm Abstand), einer Rührereinrichtung (Magnetrührer, 50–500 U/min) und einem temperierten Mantel (20–80 °C). Das Wirkprinzip beruht auf der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Redoxreaktion des Elektrolyten unter elektrischem Feld, und WO_4^{2-} wird reduziert und an der Arbeitselektrode (Kathode) als WO_3 abgeschieden: $\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Der Tank wurde aus PTFE (pH 1–14) oder Glas (Reinheit >99,5 %) hergestellt, um eine Metallkontamination ($\text{Fe} < 5$ ppm) zu vermeiden. Der Mantel wird durch zirkulierendes Wasser (Wärmeleitfähigkeit 0,6 W/m·K) auf einer Temperatur (25–40°C) gehalten und gerührt, um eine homogene Lösung zu gewährleisten (Konzentrationsabweichung von <5%). Verschlusskappe (Silikon-O-Ring, druckfest bis 0,1 MPa) verhindert eine Verflüchtigung (Lösemittelverlust <1%).

Der Prozess beginnt mit der Herstellung der Lösung. Na_2WO_4 (Reinheit >99,5 %) wurde in deionisiertem Wasser gelöst (Leitfähigkeit < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,05–0,2 mol/L), der pH-Wert 1–3 wurde durch Zugabe von H_2SO_4 (0,1 mol/L) eingestellt und in den Tank gegossen (Füllrate 50–80 %). Der Tank wurde vorgereinigt (Ethanol, Rest- < 1 mg/cm²), feste Elektroden (Arbeitselektrodenbereich 10–100 cm²) und mit einem Abstand von 10–20 mm versehen. Das Rühren wurde eingeleitet (200–300 U/min) und die Manteltemperatur auf 25–40 °C (Abweichung ± 1 °C) geregelt. Angeschlossen an die Stromversorgung (Konstantspannung 1–5 V, Abscheidung für 30–120 Minuten) wird die WO_3 -Schicht auf der Arbeitselektrode (0,5–5 μm Dicke) abgeschieden. Nach der Abscheidung wurden die Elektroden entfernt und mit entionisiertem Wasser ($\text{Cl}^- < 10$ ppm) gewaschen und getrocknet (60 °C, 2 h). Tankreinigung (Abfall pH 6–8), Lüftung (Luftmenge 200–500 m³/h) und Säurenebelregelung ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1$ mg/m³). Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM), der Röntgenbeugung (XRD) und der ultraviolett-sichtbaren Spektroskopie (UV-Vis) wurden die Dicke (Abweichung <10%), die Kristallform (monoklin, Ebenenabstand 0,38 nm) und die Bandlücke (2,6–2,8 eV) detektiert.

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend für den Abscheidungseffekt. Der pH-Wert der Lösung liegt bei 1–3, ein zu hoher pH-Wert (>4) lagert sich nur langsam ab (<0,01 $\mu\text{m}/\text{min}$) und ist zu niedrig (<1), um Nebenprodukte zu bilden ($\text{WO}_2 > 0,5\%$). Bei einer Temperatur von 25–40 °C verflüchtigt sich die Lösung bei zu hoher Temperatur (>60 °C) (>5 %) und bei zu niedriger Temperatur (<20 °C) ungleichmäßig ab (Dickenabweichung >20 %). Der Elektrodenabstand beträgt 10–20 mm, zu groß (>50 mm) hat einen hohen Widerstand (Wirkungsgrad <80%) und zu klein (<5 mm) hat ein ungleichmäßiges elektrisches Feld (Abscheidungsabweichung >15%). Rührgeschwindigkeit 200–300 U/min, zu hoch (>500 U/min), um die Abscheidung zu stören (Porosität > 20%), zu geringe (<100 U/min) Konzentrationsabweichung > 10%. Der Tank besteht aus PTFE oder Glas ($\text{Fe} < 5$ ppm) und hat eine Leckrate von < 0,01 mL/min. Die Abscheidezeit beträgt 30–120 Minuten, und wenn der Film zu lang ist (>4 Stunden), reißt der Film (>5%). Der Vorteil des Elektrolyseurs besteht darin, dass er in einer Umgebung gesteuert wird (> 95 % Ausbeute), wodurch er für Labor- und Kleinversuche (0,1–10 l/Charge) geeignet ist. Geringe Investition (500–5.000 USD/Einheit) und einfache Wartung (ca. 100 USD pro Jahr). Zu den Nachteilen gehören jedoch das begrenzte Fassungsvermögen (<10 l) und die Ungeeignetheit für die Massenproduktion. Saure Abfälle müssen neutralisiert werden (Kosten 20 \$/m³). Durch das Rühren können Spuren von Verunreinigungen ($\text{C} < 5$ ppm) entstehen. Die Elektrolysezelle bietet eine stabile Umgebung für die Abscheidung von gelbem Wolfram und sichert die Qualität der Folie.

7.3.2 Elektroden

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Elektrode wird als Träger (Arbeitselektrode) und Stromleitungsmedium (Gegenelektrode, Referenzelektrode) für die WO_3 -Abscheidung bei der Herstellung von gelbem Wolfram durch elektrochemische Abscheidung verwendet, was sich direkt auf die Gleichmäßigkeit (Dickenabweichung $<10\%$) und die Leistung (elektrochrome Effizienz $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$) der Schicht auswirkt. Die Elektrode muss hochleitfähig (Widerstand $<1 \Omega$), korrosionsbeständig (pH 1–3) und stabil (Lebensdauer >1000 Stunden) sein.

Das Elektrodensystem besteht aus einer Arbeitselektrode (leitfähiges Substrat, z. B. FTO-Glas, 10–100 cm^2 Fläche), einer Gegenelektrode (Platinplatte oder Kohlenstoffstab, 1–2 mal so viel Arbeitselektrode) und einer Referenzelektrode (z. B. Ag/AgCl, Potential 0,197 V vs. SHE). Das Funktionsprinzip basiert auf einem Drei-Elektroden-System, WO_4^{2-} Reduktionsabscheidung WO_3 auf der Arbeitselektrode (Kathode), die Oxidationsreaktion (wie $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$) findet an der Gegenelektrode (Anode) statt, und die Referenzelektrode liefert eine stabile Potentialreferenz. Als Arbeitselektrode wird FTO-Glas ($\text{SnO}_2:\text{F}$, Widerstand 10–20 Ω/sq) mit einer ebenen Oberfläche ($R_a < 0,1 \mu\text{m}$) für die WO_3 -Adhäsion (Bindekraft $>5 \text{ MPa}$) verwendet. Die Platin-Gegenelektrode (Reinheit $>99,9\%$) ist korrosionsbeständig (Korrosionsrate $<0,01 \text{ mm/Jahr}$), und die Ag/AgCl-Referenzelektrode (KCl-Sättigung, Leckrate $<0,01 \mu\text{l/h}$) gewährleistet die Potentialgenauigkeit ($\pm 1 \text{ mV}$).

Das Verfahren beginnt mit der Elektrodenvorbehandlung. FTO-Glas wurde mit Ethanol und deionisiertem Wasser (40 kHz, 10 min) beschallt, um organische Stoffe ($C < 1 \text{ ppm}$) zu entfernen. Beizen von Platin-Gegenelektroden (0,1 mol/L HNO_3 , 5 min) und Kalibrierung der Referenzelektrode (Potentialabweichung $\leq \pm 2 \text{ mV}$). Die Elektroden werden im Elektrolyseur fixiert (10–20 mm Abstand), der FTO wird in den Elektrolyten (Na_2WO_4 , pH 1–3) eingetaucht und die exponierte Fläche beträgt 10–100 cm^2 . Die WO_3 -Dünnschichtbildung (0,5–5 μm Dicke) wurde beim Anschluss an eine Stromversorgung (Konstantspannung 2–5 V oder Konstantstrom 0,1–1 mA/cm^2) gebildet und 30–120 Minuten lang abgeschieden. Nach der Abscheidung wurde FTO mit Wasser ($\text{Cl}^- < 10 \text{ ppm}$) gewaschen und getrocknet (60 °C, 2 h). Waschen Sie die Elektrode vor der Wiederverwendung ($\text{Rest} < 1 \text{ mg}/\text{cm}^2$). Der Prozess muss belüftet werden (200 m^3/h), um Säurenebel ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ mg}/\text{m}^3$) zu vermeiden. Dünne Schichten wurden mit REM, XRD und UV-Vis auf Morphologie (Porosität $<10\%$), Kristallform und Bandlücke (2,6–2,8 eV) getestet.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Folienqualität. Der Arbeitsbereich der Elektrode beträgt 10–100 cm^2 und der Strom ist ungleichmäßig ($>200 \text{ cm}^2$) (Dickenabweichung $>20\%$). Die Fläche der Gegenelektrode ist 1-2 mal so groß $>$ die der Arbeitselektrode, und der Widerstand ist zu klein (<1 -fach) und hoch (Wirkungsgrad $<80\%$). Der Elektrodenabstand beträgt 10–20 mm, das elektrische Feld ist schwach ($>50 \text{ mm}$) (Abscheiderate $<0,01 \mu\text{m}/\text{min}$). FTO-Beständigkeit 10–20 Ω/q , zu hohe ($>50 \Omega/\text{q}$) und ungleichmäßige Abscheidung ($>15\%$). Die Genauigkeit des Referenzelektrodenpotentials $\pm 1 \text{ mV}$, und die Abweichung $\geq \pm 5 \text{ mV}$ wirkt sich auf die Regelung aus (Spannungsfehler $>0,1 \text{ V}$). Die Abscheidezeit beträgt 30–120 Minuten, und der Film ist locker (Porosität $>20\%$), wenn er zu lang ist (>4 Stunden). Das Elektrodenmaterial muss von hoher Reinheit sein (FTO, Pt, Fe $<1 \text{ ppm}$). Die Vorteile des Sensors sind die hohe elektrische Leitfähigkeit (FTO-Stromdichte $>1 \text{ mA}/\text{cm}^2$) und die Korrosionsbeständigkeit (Pt-Lebensdauer >2000 Stunden).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Unterstützt eine gleichmäßige Abscheidung (Dickenabweichung <10%). Zu den Nachteilen zählen jedoch die hohen Kosten für FTO (10–50 US\$/dm²) und die hohen Kosten für Platinelektroden (100 US\$/cm² >). Die Referenzelektrode muss kalibriert werden (alle 3 Monate, Kosten 20 \$). Die Elektroden bieten einen effizienten Träger für die Abscheidung von Wolfram und gewährleisten eine Dünnschichtleistung.

7.3.3 Stromversorgung

Die Stromversorgung stellt eine stabile Spannung bzw. einen stabilen Strom für die elektrochemische Abscheidung von Wolfram zur Verfügung und treibt die Abscheidung von WO₃ an der Arbeitselektrode an (Abscheiderate 0,01–0,1 µm/min). Es erfordert eine hohe Genauigkeit (Spannung ± 0,1 V, Strom ± 0,1 mA), einen weiten Bereich (0–30 V, 0–5 A) und Stabilität (Welligkeit <1 %), um die Gleichmäßigkeit der Schicht zu gewährleisten (Dickenabweichung < 10 %).

Das Netzteil (z.B. CHI-660E) besteht aus einem DC-Ausgangsmodul (50–500 W Leistung), einem Bedienfeld (Digitalanzeige, Genauigkeit ± 0,1%), einer Elektrodenanschlusstelle (Drei-Elektroden-System) und einer Feedback-Schaltung (Ansprechzeit <0,1 ms). Das Funktionsprinzip basiert auf konstanter Spannung (1–5 V), konstantem Strom (0,1–1 mA/cm²) oder zyklischer Voltammetrie (CV, Abtastrate 1–100 mV/s) zur Steuerung des elektrischen Feldes, das auf der Elektrodenoberfläche auf WO₄²⁻ reduziert wird. Das Netzteil unterstützt mehrere Modi (Potentiostat, Galvanostat, Pulsabscheidung), mit Potentiostatik für homogene dünne Schichten (Porosität < 10%) und gepulster Abscheidung für Nanostrukturen (Partikelgröße 20–100 nm). Die Rückkopplungsschaltung regelt den Ausgang (Fehler <±0,1 V) über eine Referenzelektrode (Ag/AgCl), um eine stabile Abscheidung zu gewährleisten.

Der Prozess beginnt mit dem Einstellen der Parameter. Das Netzteil ist an drei Elektroden (FTO, Pt, Ag/AgCl) angeschlossen und der Ausgang kalibriert (Spannungsabweichung <± 0,1 V). Stellen Sie für 30–120 Minuten einen konstanten Druck von 2–5 V (Dünnschichtabscheidung) oder einen konstanten Strom von 0,5 mA/cm² (Nanostruktur) ein. Elektrolyt (Na₂WO₄, pH 1–3) bei 25–40 °C (200 U/min) rühren. Während der Abscheidung überwacht das Netzteil den Strom (Genauigkeit ± 0,1 mA) und zeichnet die Strommenge auf (Coulomb-Wirkungsgrad >90%). Schalten Sie nach der Abscheidung das Gerät aus und lassen Sie die Elektrode mit Wasser waschen (Cl⁻ <10 ppm) trocknen (60 °C, 2 h). Das Netzteil wird regelmäßig kalibriert (alle 6 Monate, Fehler <± 0,1%). Der Prozess muss geerdet werden (Widerstand < 1 Ω), um Störungen zu vermeiden (Welligkeit > 1%). Dünne Schichten wurden mit REM und UV-Vis für Dicke (0,5–5 µm) und Bandlücke (2,6–2,8 eV) detektiert.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Qualität der Lagerstätte. Die Spannung beträgt 2–5 V, zu hohe (>10 V) Blaseninterferenz (Porosität >20%), zu niedrige (<1 V) und langsame Abscheidung (<0,01 µm/min). Die Stromdichte beträgt 0,1–1 mA/cm², ist zu hoch (>5 mA/cm²) für lose Folie (>20%), zu niedrig (<0,05 mA/cm²) und geringer Wirkungsgrad (<50%). Die Abscheidungszeit beträgt 30–120 Minuten, und die Rissbildung (>5%) ist zu lang (>4 Stunden). Die Genauigkeit der Stromversorgung ± 0,1 V/±0,1 mA, und die Abweichung ≥± 0,5 V beeinflusst die Gleichmäßigkeit

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(>15%). Die Pulsabscheidungsfrequenz von 0,1–10 Hz optimiert die Nanostrukturen (Partikelgrößenabweichung <10%). Welligkeit <1 %, zu hohe (>5 %) und unebene Folie (>20 %). Der Vorteil des Netzteils ist die präzise Steuerung (Fehler $\leq \pm 0,1\%$) und die Unterstützung mehrerer Modi (>95% Ertrag). Die Investition ist moderat (1000-10.000 US-Dollar/Einheit) und die Lebensdauer ist lang (>5 Jahre). Zu den Nachteilen gehört jedoch ein höherer Energieverbrauch (0,1–0,5 kWh/m²). Komplexe Prozesse erfordern eine Inbetriebnahme (> 1 Stunde). Stromausfälle erfordern professionelle Reparaturen (Kosten 500 US-Dollar pro Zeit). Das Netzteil bietet eine stabile Antriebskraft für die gelbe Wolframabscheidung und gewährleistet so die Qualität und Leistung der Folie.

7.3.4 Elektrolytkonfiguration und -speichereinrichtung

Elektrolytvorbereitungs- und -lagerungsgeräte werden verwendet, um homogene Elektrolytlösungen (z. B. Na₂WO₄+H₂SO₄, pH 1–3) in der elektrochemischen Abscheidung von gelbem Wolfram herzustellen und für die Langzeitlagerung zu lagern, um die Stabilität und Wiederholbarkeit der WO₃-Abscheidung (Abscheidungsrate 0,01–0,1 µm/min) zu gewährleisten. Die Ausrüstung muss ein effizientes Mischen (Dispersion > 95 %), Säure- und Alkalibeständigkeit (pH 1–14) und eine hohe Reinheit (Fe<5 ppm) bieten, um Verunreinigungen zu vermeiden, die die Reinheit von WO₃ beeinträchtigen (>99,9 %). Die Rührausrüstung wird für die Lösungsvorbereitung und der Vorratsbehälter für die Elektrolytkonservierung verwendet, und beide arbeiten zusammen, um die Qualität der Lösung und die Effizienz des Prozesses sicherzustellen.

7.3.4.1 Mischanlagen

Das Mischen von Elektrolytlösungen wird mechanisch oder magnetisch angetrieben, um eine homogene Dispergierung von Na₂WO₄, Säuerungsmitteln (z. B. H₂SO₄) und Lösungsmitteln (deionisiertes Wasser) (Konzentrationsabweichung von <5 %) zu gewährleisten und eine stabile Elektrolytumgebung für die Scheelitabscheidung zu gewährleisten. Es eignet sich für kleine (0,1–10 l/Charge) bis hin zu Piloten (10–100 l/charge) und wird häufig in Labor- und Industrieübergängen eingesetzt.

Das Rührwerk (Typ MS-H-Pro+) besteht aus einem Rührwerk (magnetisch oder mechanisch, Leistung 0,1–1 kW), Rührstäben (PTFE-beschichtet, Länge 20–100 mm) oder Paddeln (PTFE, Durchmesser 20–100 mm), Behälter (Glas oder Edelstahl 316 L, Volumen 0,5–100 L) und Drehzahlregelmodul (50–2000 U/min, Genauigkeit $\pm 1\%$). Das Funktionsprinzip basiert auf einem rotationserzeugten Strömungsfeld (Scherrate 10–100 s⁻¹), dem schnellen Mischen von Na₂WO₄ (0,05–0,2 mol/L) und H₂SO₄ (0,1 mol/L) in Lösung, wobei der pH-Wert auf 1–3 eingestellt wird, um einen stabilen Elektrolyten zu erzeugen (Fällungsrate <1%). PTFE (pH 1–14, Reibungskoeffizient < 0,1) vermeidet Metallverunreinigungen (Fe<5 ppm). Magnetisches Rühren eignet sich für kleine Volumina (<10 L) und mechanisches Rühren unterstützt große Volumina (10–100 L). Das Drehzahlregelmodul regelt das Strömungsfeld (Reynoldszahl > 1000) präzise über ein digitales Anzeigefeld (Fehler $\leq \pm 1$ U/min).

Der Prozess beginnt mit der Herstellung der Lösung. Deionisiertes Wasser (Leitfähigkeit<10 µS/cm) wurde in ein Gefäß gegossen (50–80 % Füllung), Na₂WO₄ (Reinheit>99,5 %, 0,05–0,2 mol/L), gerührt

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(magnetisch 200–500 U/min oder mechanisch 100–300 U/min) und 10–20 Minuten lang aufgelöst (Konzentrationsabweichung < 5 %). Fügen Sie langsam H_2SO_4 (0,1–0,5 mol/l, Tropfrate 0,1–0,5 ml/min) hinzu, stellen Sie den pH-Wert auf 1–3 ein und rühren Sie 10–30 Minuten lang weiter, um eine Gleichmäßigkeit zu gewährleisten (pH-Abweichung $\leq \pm 0,1$). Die Lösung wird mit einem Probenahmeventil (pH-Meter, Genauigkeit $\pm 0,01$) getestet und in einen Vorratsbehälter umgefüllt. Das Rührwerk und das Gefäß wurden mit entionisiertem Wasser und Ethanol (Rückstand < 1 mg/cm²) gewaschen. Der Prozess erfordert eine Belüftung (Luftvolumen 200–500 m³/h) und eine Kontrolle des Säurenebels ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ mg/m}^3$). Der Elektrolyt wurde mittels Ultraviolett-sichtbarer Spektroskopie (UV-Vis) und Leitfähigkeit zur Detektion der Transparenz (>95%) und der Ionenkonzentration ($\text{Na}^+ < 0,2 \text{ mol/L}$) detektiert.

Die Optimierung kritischer Parameter ist entscheidend für die Qualität der Lösung. Rührgeschwindigkeit 200–500 U/min (magnetisch) oder 100–300 U/min (mechanisch), zu hohe (>1000 U/min) erzeugt Blasen (Volumen >5%), zu geringe (<50 U/min), ungleichmäßige Durchmischung (Konzentrationsabweichung >10%). pH 1–3, zu hohe (>4) niedrige Abscheideeffizienz (<0,01 $\mu\text{m/min}$), zu niedrige (<1) erhöhte Nebenprodukte ($\text{WO}_2 > 0,5 \%$). Die Lösungstemperatur beträgt 20–40 °C, eine zu hohe Temperatur (>60 °C) verflüchtigt sich (Lösungsmittelverlust >5%), eine zu niedrige Temperatur (<10 °C) löst sich langsam (> 30 Minuten) auf. Die Füllrate der Behälter beträgt 50–80 %, die Füllrate der Behälter ist zu hoch (>90 %) und die Durchmischung ungleichmäßig (Dispersion < 90 %). Rührstäbe oder Paddel benötigen PTFE (Korrosionsrate <0,01 mm/Jahr), um die Reinheit ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) zu gewährleisten. Die Mischzeit beträgt 20–50 Minuten, zu lange (> 1 Stunde) ist hoch im Energieverbrauch, zu kurz (< 10 Minuten) ist ungleichmäßig (Abweichung >10%). Der Wirkungsgrad der Abgasnachbehandlung > 98 %, die Emission < 1 mg/m³.

Die Vorteile des Mischsystems sind eine homogene Durchmischung (Dispergierung > 95%), eine einstellbare Drehzahl (50–2000 U/min) und die Eignung für eine Vielzahl von Elektrolyten (Na_2WO_4 , H_2WO_4). Geringe Investition (500–5.000 USD/Einheit) und einfache Wartung (ca. 100 USD pro Jahr). Hoher Wirkungsgrad (>95 %) in Klein- und Pilotversuchen. Zu den Nachteilen gehören jedoch ein höherer Energieverbrauch (0,05 bis 0,2 kWh/l) und eine hohe Kapazität (>100 l), die ein mechanisches Mischen erfordert (Investition von > 100 \$). Der Verschleiß von PTFE-Komponenten (Lebensdauer < 1 Jahr, Kosten 20 USD/Stück) kann Spuren von Verunreinigungen ($\text{C} < 5 \text{ ppm}$) einführen. Die Behandlung mit saurem Nebel erhöht die Kosten (ca. 10 \$/m³). Die Rühranlage unterstützt effizient die Aufbereitung des Wolframelektrolyten und sichert die Qualität der Lösung.

7.3.4.2 Lagerbehälter

Der Vorratsbehälter dient zur Langzeitlagerung der durch elektrochemische Abscheidung von Gelbwolfram hergestellten Elektrolytlösung, zur Vermeidung von Verflüchtigung (Verlust von <1%), Kontamination ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) und Degradation (Fällungsrate <1%) und zur Gewährleistung der Stabilität und Wiederholbarkeit des Abscheidungsprozesses (Schichtdickenabweichung < 10%). Es ist geeignet für Labor (0,1–10 L) und Pilot (10–1000 L).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Der Aufbau des Vorratsbehälters (Typ PTFE-50L) besteht aus dem Behälterkörper (PTFE, Glas oder Edelstahl 316L, Volumen 0,5–1000 L), dem Verschlussdeckel (PTFE- oder Silikon-O-Ring, Druckfestigkeit 0,1 MPa), dem Probenahmeventil (PTFE, Innendurchmesser 5–10 mm) und dem Entlüftungsventil (Edelstahl 316L, Druckentlastung > 0,2 MPa). Das Funktionsprinzip basiert auf einer geschlossenen Lagerung, bei der der Elektrolyt (z. B. Na_2WO_4 , pH 1–3) im Behälter stabil bleibt und PTFE (pH 1–14 beständig) oder Glas (Reinheit >99,5 %) Korrosion und Kontamination verhindert (Fe, C < 5 ppm). Die Verschlusskappe gewährleistet eine Leckrate von < 0,01 ml/min, und das Auslassventil hält einen leichten Überdruck (0,01–0,05 MPa) aufrecht, um das Eindringen von Luft (O_2 < 1 ppm) zu vermeiden. Die Innenwand des Behälters ist poliert (R_a < 0,5 μm), um Rückstände (Feststoffe < 1 mg/cm²) zu reduzieren.

Das Verfahren beginnt mit dem Transfer der Lösung. Der formulierte Elektrolyt (0,05–0,2 mol/L Na_2WO_4 , pH 1–3) wird über einen PTFE-Schlauch (5–10 mm Innendurchmesser) in das Gefäß (50–80 % Füllung) gepumpt. Der Behälter wurde vorgereinigt (deionisiertes Wasser und Ethanol, Rest < 1 mg/cm²) und der Deckel dicht verschlossen (Leckrate < 0,01 mL/min). Die Lagerumgebung wird auf 15–25 °C (schwankend ± 5 °C) kontrolliert, vor Licht geschützt (Lichtdurchlässigkeit < 1 %), um Photolyse zu verhindern (Niederschlagsrate < 1 %). Periodische Probenahmen (5–10 mL einmal pro Woche) wurden entnommen, um den pH-Wert (Abweichung $\pm 0,1$) und die Konzentration (UV-Vis, Fehler $\pm 1\%$) zu messen. Die verbleibende Lösung wird zum Zeitpunkt der Verwendung durch ein Probenahmeventil (Durchflussmenge 0,1–0,5 l/min) abgesaugt und bleibt weiter gelagert (bis zu 6 Monate). Der Behälter wurde mit entionisiertem Wasser (Abfall pH 6–8) gereinigt und belüftet (Luftvolumen 200 m³/h), um den Säurenebel (H_2SO_4 < 1 mg/m³) zu kontrollieren. Der Elektrolyt wurde mit ICP-MS und Leitfähigkeit detektiert, um Verunreinigungen (Na^+ , Cl^- < 10 ppm) und Stabilität (Leitfähigkeitsabweichung < 5%) zu detektieren.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Lagerergebnisse. Die Lagertemperatur beträgt 15–25 °C, eine zu hohe Temperatur (>40 °C) beschleunigt die Verflüchtigung (> 5 %) und eine zu niedrige Temperatur (< 5 °C) fällt Kristalle aus (> 1 %). Leckrate < 0,01 ml/min und hohes Kontaminationsrisiko (Fe > 10 ppm) (> 0,1 ml/min). Die Füllrate beträgt 50–80 %, zu hoch (> 90 %), zu hoher Druck (> 0,2 MPa), zu niedrig (< 30 %), Luftverschmutzung (O_2 > 5 ppm). Der Behälter sollte aus PTFE oder Glas bestehen (Korrosionsrate < 0,01 mm/Jahr), um die Reinheit (Fe < 5 ppm) zu gewährleisten. Der Druck des Auslassventils beträgt 0,01 bis 0,05 MPa, und der Lösungsverlust (> 1 %) ist zu hoch (> 0,1 MPa). Die Lagerzeit < 6 Monate, und der Abbau (Niederschlag > 2%) ist zu lang (> 1 Jahr). Die Durchflussmenge des Probenahmeventils betrug 0,1–0,5 l/min, und die Störlösung war zu schnell (> 1 l/min) (Abweichung > 5%).

Der Vorteil des Vorratsbehälters ist seine hohe Dichtheit (Leckrate < 0,01 mL/min) und ermöglicht eine langfristige Lagerung (> 6 Monaten). Korrosionsbeständig (pH 1–14) und ausgezeichnete Reinheit (Fe < 5 ppm). Die Investition ist bescheiden (500–5000 USD/Einheit) und eignet sich für eine Vielzahl von Kapazitäten (0,5–1000 l). Zu den Nachteilen gehören jedoch die hohen Kosten für große Behälter (> 1000 l) (> 100 \$). Komplexe Reinigung (0,5 Stunden pro Sitzung, Kosten 10 \$). PTFE-Behälter sind teuer (> 1.000 \$/L). Das Lagergefäß bietet eine stabile Lagerumgebung für den Wolframelektrolyten und

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gewährleistet die Zuverlässigkeit des Abscheidungsprozesses.

7.3.5 Heiz- und Kühlgeräte

Heiz- und Kühlgeräte werden bei der Herstellung von Gelbwolfram durch elektrochemische Abscheidung zur Regelung der Temperatur der Elektrolytlösung (20–60 °C) und der Wärmebehandlung (60–200 °C) bzw. Abkühlung (<40 °C) der Elektrode nach der Abscheidung eingesetzt, um die WO₃-Abscheidungsrate (0,01–0,1 µm/min) und die Schichteigenschaften (Porosität <10%) zu optimieren. Das Gerät muss eine präzise Temperaturregelung (Abweichung $\leq \pm 1$ °C), Korrosionsbeständigkeit (H₂SO₄, pH 1–3) und eine effiziente Wärmeübertragung (Wirkungsgrad >90 %) bieten, um thermische Spannungen (Rissrate <2 %) und Lösungsverflüchtigung (Verlust von <1 %) zu vermeiden.

Heiz- und Kühlgeräte sind in der Regel in einen Elektrolyseur integriert oder laufen unabhängig voneinander, und zu den gängigen Typen gehören thermostatische Wasserbäder und Umlaufkühler. Bei einem thermostatischen Wasserbad (Modell DK-8D) besteht die Struktur aus einer Spüle (Edelstahl 316 L, Volumen 5–50 L), Heizrohren (Nichrom, Leistung 0,5–2 kW), einer Kühlschlange (Kupfer, Wärmeleitfähigkeit > 300 W/m·K), einer Umwälzpumpe (Durchflussmenge 1–10 l/min) und einem Thermostat (PID, Genauigkeit $\pm 0,5$ °C). Das Funktionsprinzip basiert auf der Wärmekapazität von Wasser (4,18 kJ/kg·K) wird das Heizrohr auf 20–60 °C erhitzt, um die Abscheidung zu erleichtern (Ausbeute >95 %), und die Kühlschlange wird mit Wasser (5–15 °C) umgewälzt, um die Temperatur zu senken und eine Überhitzung zu verhindern (>80 °C). Die Sorte 316L (Korrosionsrate < 0,01 mm/Jahr) sorgt für eine geringe Verschmutzung (Fe <5 ppm). Zu den Sicherheitsvorrichtungen gehören ein Übertemperaturschutz (Ausschalten > 85 °C) und ein Alarm für den Flüssigkeitsstand (Wasserstand < 10 %).

Der Prozess beginnt mit der Elektrolytvorbereitung. Der Elektrolyt (Na₂WO₄, 0,05–0,2 mol/L, pH 1–3) wurde in einen Elektrolyseur gegeben, deionisiertes Wasser in ein Wasserbad injiziert (Leitfähigkeit < 10 µS/cm, Füllrate 80–90%), Temperatur 25–40 °C eingestellt (optimal für die Abscheidung) und 10–20 Minuten vorgewärmt (Abweichung $\leq \pm 0,5$ °C). Während der Abscheidung (konstanter Druck 2–5 V, 30–120 Minuten) hält die Umwälzpumpe (Durchflussmenge 2–5 l/min) eine gleichmäßige Temperatur aufrecht (Abweichung $\leq \pm 1$ °C). Nach der Abscheidung werden die Elektroden (FTO+WO₃) zur Wärmebehandlung in ein Wasserbad (60–80 °C, 10–30 min) überführt, um die Schichthaftung zu verbessern (>5 MPa), oder auf <40 °C (5–10 min) abgekühlt, um thermische Spannungen zu vermeiden. Anlagenreinigung (Rückstand < 1 mg/cm²), Abwasseraufbereitung (pH 6–8). Der Prozess erfordert eine Belüftung (Luftvolumen 200–500 m³/h) und eine Kontrolle des Säurenebels (H₂SO₄ <1 mg/m³). Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenbeugung (XRD) wurden verwendet, um die Morphologie (Porosität <10%) und die Kristallform (monokline, 0,38 nm Abstand zwischen den Kristallebenen) zu detektieren.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Effektivität der Temperaturregelung. Die Abscheidungstemperatur beträgt 25–40 °C, die Verflüchtigung (>5 %) ist zu hoch (>60 °C) und die langsame Abscheidung (<0,01 µm/min) ist zu niedrig (<20 °C). Die Wärmebehandlungstemperatur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

beträgt 60–80 °C, zu hoch (>200 °C) reißt die Folie (>5%), zu niedrig (<40 °C) und schlechte Haftung (<3 MPa). Die Genauigkeit der Temperaturregelung $\pm 0,5$ °C, und die Abweichung von ± 2 °C führt zu einer ungleichmäßigen Abscheidung (Dickenabweichung > 15 %). Die Fördermenge der Umwälzpumpe beträgt 2–5 l/min, die Temperaturabweichung beträgt ± 3 °C, wenn sie zu gering ist (<1 l/min). Die Kühlwassertemperatur beträgt 5–15 °C, ist zu hoch (>20 °C) und der Wirkungsgrad niedrig (<80 %). Das Material der Spüle sollte 316 l (Fe<5 ppm) betragen und die Wasserqualität sollte rein sein (Verunreinigungen < 10 ppm). Die Laufzeit beträgt 10–120 Minuten, und der Energieverbrauch ist zu lange (>4 Stunden) hoch (>0,2 kWh/L). Die Vorteile des Geräts sind eine präzise Temperaturregelung (Abweichung $\leq \pm 0,5$ °C) und die Unterstützung der Abscheidung und Wärmebehandlung (Ausbeute > 95 %). Die Investition ist moderat (1.000 bis 5.000 US-Dollar pro Einheit) und die Wartung ist einfach (ca. 200 US-Dollar pro Jahr). Zu den Nachteilen gehören jedoch der hohe Energieverbrauch (0,1–0,3 kWh/L) und die Ungeeignetheit für ultrahohe Temperaturen (>200 °C). Das Waschbecken muss entkalkt werden (alle 3 Monate, Kosten 20 \$). Die Heiz- und Kühleinheit sorgt für eine stabile Umgebung für die Abscheidung von Wolfram und sichert die Qualität der Folie.

7.3.6 Filtrationsanlagen

Die Filtrationsanlage dient der Reinigung der Elektrolytlösung bei der Herstellung von gelbem Wolfram durch elektrochemische Abscheidung, der Entfernung von Schwebstoffen (>0,1 μm), Verunreinigungen (Fe, C<10 ppm) und Ausfällungen (<1 %) sowie der Sicherstellung der Transparenz der Lösung (>95 %) und der Reinheit des WO_3 -Films (>99,9 %). Die Ausrüstung muss hocheffizient filtriert werden (>98 % Rückgewinnungsrate), korrosionsbeständig (pH 1–3) und wenig verschmutzt (Fe<5 ppm), um eine gleichmäßige Abscheidung zu gewährleisten (Dickenabweichung <10 %).

Zu den gängigen Arten von Filtrationsgeräten gehören Vakuumfilter und Druckfilter, wobei Vakuumfilter (Modell SHZ-DIII) für Laboratorien (0,1–10 l/Charge) geeignet sind. Der Aufbau besteht aus einem Brinell-Trichter (Polypropylen PP, Volumen 0,1–5 L), einer Membran (PTFE, Porengröße 0,1–0,45 μm), einer Saugfilterflasche (Glas, Volumen 0,5–10 L), einer Vakuumpumpe (Leistung 0,1–0,5 kW, Endvakuum < 10 Pa) und einem Schlauch (PTFE, Innendurchmesser 5–10 mm). Das Funktionsprinzip basiert auf einem Unterdruck (0,05–0,08 MPa), dem Durchgang des Elektrolyten (Na_2WO_4 , pH 1–3) durch die Membran (Filtrationsrate 1–10 mL/s) und der Partikelrückhaltung (Abscheiderate >99%). PTFE-Membranen (pH 1–14) vermeiden Verunreinigungen (Fe<5 ppm) und das Polieren des Trichters ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$) reduziert die Verschleppung (<1 mg/cm²).

Das Verfahren beginnt mit der Vorbehandlung der Lösung. Der Elektrolyt (0,05–0,2 mol/L Na_2WO_4) wurde 1–2 Stunden stehen gelassen (Fällung <1%), in einen Brinell-Trichter gegossen und mit einem vorgelegten PTFE-Filter (Porengröße 0,45 μm , Reinheit $R_a < 0,5 \mu\text{m}$) versehen. Die Vakuumpumpe (Vakuumgrad 0,05–0,08 MPa) wurde gestartet, 5–20 Minuten lang filtriert und das Filtrat in der Saugfilterflasche aufgefangen (Rückgewinnungsrate >98%). Die Rückstände auf der Membran (<0,1 g/L) wurden mit deionisiertem Wasser (50–100 mL) gewaschen und der Abfall neutralisiert (pH 6–8). Das Filtrat wurde in den Elektrolyseur überführt und die Membran und der Trichter gereinigt (Ethanol, Rest< 1 mg/cm²). Der Prozess erfordert eine Belüftung (200 m³/h) und eine Kontrolle des Säureebels

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ mg/m}^3$). Das Filtrat wurde mit ultraviolett-sichtbarer Spektroskopie (UV-Vis) und Leitfähigkeitsmessgerät detektiert, um Transparenz ($> 95\%$) und Verunreinigungen ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) zu detektieren.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Effektivität der Filtration. Die Porengröße der Membran beträgt 0,1 bis 0,45 μm , und Partikel, die zu groß ($> 1 \mu\text{m}$), zu groß ($> 1 \%$) und zu klein ($< 0,05 \mu\text{m}$) sind, haben eine langsame Rate ($< 1 \text{ ml/s}$). Vakuum 0,05–0,08 MPa, zu hohe ($> 0,09 \text{ MPa}$) Membranbeschädigung (Lebensdauer < 100 -fach), zu niedrige ($< 0,02 \text{ MPa}$) und geringer Wirkungsgrad ($< 50\%$). Die Filtrationszeit beträgt 5–20 Minuten, und der Energieverbrauch ist hoch ($> 0,1 \text{ kWh/L}$), wenn er zu lang ist (> 30 Minuten). Das Waschvolumen beträgt 50–100 ml, zu viel ($> 200 \text{ ml}$) ist teuer ($> 0,1 \text{ \$/l}$), zu wenig ($< 20 \text{ mL}$) und Restverunreinigungen ($\text{Fe} > 10 \text{ ppm}$). Die Membran benötigt PTFE (Lebensdauer > 200 Zyklen) und der Trichter benötigt PP ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Der Wirkungsgrad der Abgasnachbehandlung $> 98 \%$, die Emission $< 1 \text{ mg/m}^3$. Der Vorteil der Filtrationsanlage besteht darin, dass sie hocheffizient ist ($> 99 \%$ Abscheidung) und für kleine Tests (0,1–10 l/Charge) geeignet ist. Geringe Investition (500–2.000 USD/Einheit) und einfache Wartung (ca. 100 USD pro Jahr). Zu den Nachteilen gehören jedoch die langsame Filtration ($< 10 \text{ mL/s}$) und die Ungeeignetheit für die Massenproduktion ($> 10 \text{ L}$). Membranen müssen ausgetauscht werden (10 US-Dollar pro 100–200 Zyklen). Die Filtrationsanlage unterstützt die Reinigung des gelben Wolframelektrolyten und sichert die Qualität der Ablagerungen.

7.3.7 Analyse- und Prüfgeräte

Die Analyse- und Prüfgeräte dienen der Überwachung der Leistung (Dicke, Kristallform, Bandlücke) von Elektrolyten (pH, Konzentration) und WO_3 -Dünnschichten in Echtzeit bei der Herstellung von gelbem Wolfram durch elektrochemische Abscheidung, um die Prozessstabilität (Abscheidungsabweichung $< 10\%$) und die Produktqualität (Reinheit $> 99,9\%$) zu gewährleisten. Das Gerät erfordert eine hohe Genauigkeit (Fehler $< \pm 1 \%$), eine schnelle Reaktion (< 1 Sekunde) und eine lange Lebensdauer (Lebensdauer > 5 Jahre), um photokatalytische (Degradationseffizienz $> 85 \%$) und elektrochrome (Färbefeffizienz $> 50 \text{ cm}^2/\text{C}$) Anwendungen zu unterstützen.

Zu den Analyse- und Prüfgeräten gehören pH-Messgeräte, Ultraviolett-sichtbare Spektrometer (UV-Vis), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenbeugung (XRD) und Potentiostaten. Am Beispiel des Potentiostaten (Modell CHI-660E) besteht sein Aufbau aus einer Elektrodenschnittstelle (Drei-Elektroden-System), einem Potential-/Strom-Regelmodul (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ mV}/\pm 0,1 \mu\text{A}$), einem Datenerfassungssystem (Abtastrate $> 1 \text{ kHz}$) und Software (CV, EIS-Analyse). Weitere Geräte wie REM (Modell JEOL JSM-7800F, Auflösung 1 nm) für die Topographie, XRD (Bruker D8, Winkelgenauigkeit $\pm 0,01^\circ$) für Kristallform, UV-Vis (Shimadzu UV-2600, Wellenlängengenauigkeit $\pm 0,5 \text{ nm}$) für die Bandlückenmessung, pH-Meter (Mettler Toledo, Genauigkeit $\pm 0,01$) für die Elektrolytüberwachung.

Das Verfahren beginnt mit einer Elektrolytuntersuchung. Das pH-Messgerät misst die Lösung (Na_2WO_4 , 0,05–0,2 mol/L), regelt den pH-Wert von 1–3 (Abweichung $< \pm 0,1$) und UV-Vis erfasst die Konzentration (Fehler $< \pm 1 \%$). Während der Abscheidung (2–5 V, 30–120 min) erfasst die Workstation

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

den Strom ($0,1-1 \text{ mA/cm}^2$) und den elektrischen Strom (Coulomb-Wirkungsgrad $>90\%$) und analysiert die Abscheidungskinetik (CV-Kurve, Abtaste 10 mV/s). Nach der Abscheidung wurde die Morphologie der WO_3 -Dünnschicht (FTO-Substrat) mittels REM (Porosität $<10\%$), die Kristallform mittels XRD (monokline, Ebenenabstand $0,38 \text{ nm}$) und die Bandlücke mittels UV-Vis ($2,6-2,8 \text{ eV}$) gemessen. Probenwaschung (Ethanol, Rest $<1 \text{ mg/cm}^2$), Gerätekalibrierung (monatlich, Fehler $<\pm 1\%$). Der Prozess muss in einer sauberen Umgebung (Staub $<1 \text{ mg/m}^3$) stattfinden. Die Versuchsdaten wurden zur Optimierung des Prozesses genutzt (Abscheiderate $0,01-0,1 \text{ }\mu\text{m/min}$).

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend für den Detektionseffekt. Die pH-Genauigkeit $\pm 0,01$ und die Abweichung $>\pm 0,1$ beeinflusst die Abscheidung ($\text{WO}_2 > 0,5\%$). Die UV-Vis-Wellenlängengenauigkeit $\pm 0,5 \text{ nm}$, und der Fehler beträgt \pm Fehleinschätzungskonzentration von 2 nm ($>5\%$). REM-Auflösung $<1 \text{ nm}$, zu gering ($>5 \text{ nm}$), um Nanostrukturen ($20-200 \text{ nm}$) aufzulösen. Die Genauigkeit des XRD-Winkels $\pm 0,01^\circ$ und die Abweichung beträgt $>\pm 0,05^\circ$, wodurch die Kristallform falsch eingeschätzt wird (monokline Ratio $<80\%$). Die Stromgenauigkeit der Workstation $\pm 0,1 \text{ }\mu\text{A}$, und der Fehler $>\pm 1 \text{ }\mu\text{A}$ beeinflusst die kinetische Analyse (Fehler $>10\%$). Die Nachweiszeit beträgt $5-30$ Minuten/Probe, was zu lang (>1 Stunde) und ineffizient (<10 Proben/Stunde) ist. Das Material des Gerätes sollte sauber sein (Glas, Pt, Fe $<1 \text{ ppm}$). Der Vorteil der Analyse- und Prüfgeräte ist die hohe Genauigkeit (Fehler $<\pm 1\%$) und die Unterstützung der Multiparameteranalyse (Morphologie, Kristallform, Leistung). Die Investition ist hoch (10.000 bis $500.000 \text{ US\$}$ /Einheit), aber die Lebensdauer ist lang (>5 Jahre). Zu den Nachteilen gehören jedoch der komplexe Betrieb (Schulung >1 Woche erforderlich) und hohe Wartungskosten (ca. 1.000 US-Dollar pro Einheit und Jahr). Die Probenvorbereitung sollte sauber sein (Staub $<1 \text{ mg/m}^3$). Die Analyse- und Prüfeinrichtung dient der Qualitätssicherung für die Abscheidung von Wolfram und stellt die Leistungsfähigkeit der Schicht sicher.

7.4 Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram durch physikalische Gasphasenabscheidung

Bei der Herstellung von Wolfram oder WO_3 durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) wird Wolfram oder WO_3 in einer Vakuumumgebung abgeschieden, um WO_3 -Dünnschichten (Dicke $10-1000 \text{ nm}$) zu bilden, die in elektrochromen (Färbefizienz $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$), Photokatalyse (Degradationseffizienz $>85\%$) und Sensoren (Nachweisgrenze $<1 \text{ ppm}$) weit verbreitet sind. Die PVD-Methode überträgt Zielatome durch Verdampfen oder Sputtern auf das Substrat und erfordert ein hohes Vakuum ($<10^{-4} \text{ Pa}$), eine präzise Kontrolle (Abscheidungsrate $0,1-10 \text{ nm/s}$) und Stabilität (5000 Stunden Dauerbetrieb) um eine hohe Reinheit ($>99,9\%$), Gleichmäßigkeit (Dickenabweichung $<5\%$) und Polymorphologie (monokline oder amorphe) WO_3 -Schichten zu gewährleisten. Die Kernausrüstung umfasst Verdampfungsquellen, Vakuumsysteme, Substrateheiz- und -kühlgeräte sowie Geräte zur Überwachung der Schichtdicke, und ihre Funktion, Struktur, Betriebspunkte und technischen Eigenschaften werden in diesem Abschnitt detailliert analysiert, kombiniert mit professionellen Daten und industriellen Anwendungen.

7.4.1 Ausrüstung für Verdampfungsquellen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Bei der Herstellung von gelbem Wolfram mittels PVD wird die Verdampfungsquelle verwendet, um das Zielmaterial (z. B. WO_3 -Pulver oder Wolframpartikel) in den verdampften Zustand zu erhitzen und einen Strom von Atomen oder Molekülen zu erzeugen, die auf dem Substrat abgeschieden werden, um einen WO_3 -Dünnschicht zu bilden (Abscheidungsrate 0,1–5 nm/s). Die Ausrüstung muss einen hohen thermischen Wirkungsgrad (>90 %), eine hohe Temperaturbeständigkeit (>2000 °C) und eine geringe Kontamination (Fe, C < 5 ppm) aufweisen, um die Folienqualität zu gewährleisten.

Zu den gängigen Arten von Verdampfungsquellengeräten gehören Widerstandsverdampfungsquellen und Elektronenstrahlverdampfungsquellen, und Elektronenstrahlverdampfungsquellen (Modell EB-500) werden aufgrund ihrer hohen Temperatur und hohen Genauigkeit häufig für die WO_3 -Abscheidung verwendet. Die Struktur besteht aus einem Tiegel (Aluminiumoxid oder Molybdän, Volumen 10–100 cm^3 , Temperaturbeständigkeit >2500°C), einer Elektronenkanone (Leistung 1–10 kW, Strahlstrom 0,1–1 A), einer Wasserkühlung (Durchflussmenge 1–5 l/min, 5–15°C) und einem Ablenkmagnetfeld (Intensität 0,01–0,1 T). Das Funktionsprinzip beruht auf einem Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannung 5–10 kV), der auf das Target trifft, WO_3 (Schmelzpunkt 1473 °C) Sublimation zur Bildung einer Dampfphase, die auf einem Substrat (10–50 cm Abstand) abgeschieden wird. Die Tiegel bestehen aus Aluminiumoxid (Reinheit >99,5 %), um Verunreinigungen zu vermeiden (Al < 5 ppm) und das Wasserkühlungssystem ist vor Überhitzung geschützt (<100 °C). Das Ablenkungsmagnetfeld steuert den Strahlfleck (1–5 mm Durchmesser), um eine gleichmäßige Verdampfung zu gewährleisten (Abscheidungsabweichung < 5%).

Das Verfahren beginnt mit der Vorbereitung des Ziels. WO_3 -Pulver (Reinheit >99,9 %, Korngröße 0,1–1 mm) oder Wolframgranulat (Durchmesser 1–5 mm) wurden in Tiegel geladen (Chargendichte 0,5–1 g/cm^3) und die Tiegel vorgereinigt (Ethanol, Rest < 1 mg/cm^2). Die Vakuumkammer wurde auf < 10^{-4} Pa gepumpt, die Elektronenkanone (Leistung 2–5 kW) aktiviert, das Target vorgewärmt (1000–1200 °C für 5 min) und die Verdampfungstemperatur erhöht (1500–1800 °C). Elektronenstrahl-Scanning-Targets (Frequenz 1–10 Hz) für 10–60 Minuten mit Schichtdicken von 100–500 nm. Schalten Sie nach der Abscheidung die Elektronenkanone aus und kühlen Sie sie auf < 100 °C (10–20 min) ab. Rückgewinnung von Zielrückständen (>90%), Reinigung des Tiegels (Ultraschall, 40 kHz). Der Prozess muss sauber sein (Staub < 0,1 mg/m^3). Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Röntgenbeugung (XRD) wurden die Morphologie (Porosität < 5%) und die Kristallform (monokline, Ebenenabstand 0,38 nm) detektiert.

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend für den Abscheidungseffekt. Die Verdampfungstemperatur beträgt 1500–1800 °C, eine zu hohe (>2000 °C) zersetzt sich ($\text{WO}_2 > 1\%$) und eine zu niedrige (<1400 °C) verdampft langsam (<0,1 nm/s). Die Elektronenstrahlleistung beträgt 2–5 kW, ist zu hoch (>10 kW), zu hoch (Kontamination > 10 ppm), zu niedrig (<1 kW) und geringer Wirkungsgrad (<50 %). Die Tiegelladung beträgt 0,5–1 g/cm^3 , die Verdampfung ist ungleichmäßig (Abweichung >10 %), also zu hoch (>2 g/cm^3). Der Durchmesser des Bündelpunkts beträgt 1–5 mm, ist zu groß (>10 mm) und die Abscheidung ist ungleichmäßig (>10 %). Vakuum < 10^{-4} Pa, zu hohe (> 10^{-3} Pa) Oxidation ($\text{O}_2 > 1$ ppm). Wasserkühlungsstrom 1–5 l/min, zu niedrig (<0,5 l/min) und zu heiß (>150°C). Der Vorteil der Verdampfungsquelle liegt in ihrer hohen Abscheiderate (0,1–5 nm/s) und der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Eignung für hochreines WO_3 (>99,9 %). Die Investition ist moderat (1–50.000 US-Dollar/Einheit), die Lebensdauer ist lang (> 2000 Stunden). Zu den Nachteilen gehört jedoch der hohe Energieverbrauch (1–5 kWh/m²). Die angestrebte Auslastung ist niedrig (<50 %) und erfordert eine häufige Auffüllung (Kosten von 50 USD/kg). Spritzer müssen abgeschirmt werden (Wirkungsgrad < 90%). Die Verdampfungsquelle bietet eine hocheffiziente Dampfphasenquelle für den gelben Wolframfilm.

7.4.2 Vakuum-Systeme

Das Vakuumsystem bietet eine Niederdruckumgebung (<10⁻⁴ Pa) für die Herstellung von gelbem Wolfram durch PVD, reduziert Gaskollisionen (mittlere freie Weglänge >1 m) und gewährleistet einen linearen Transfer von Zielatomen auf das Substrat (Abscheidegrad > 95%). Das System erfordert ein hohes Saugvermögen (>100 L/s) und eine niedrige Leckrate (<10⁻⁸ Pa·m³/s) und Stabilität (Dauerbetrieb >5000 Stunden).

Das Vakuumsystem (Modell VP-1000) besteht aus einer Vakuumkammer (Edelstahl 304, Volumen 0,1–10 m³), einer mechanischen Pumpe (Saugvermögen 10–50 m³/h, Endvakuum 1 Pa), einer Molekularpumpe (Saugvermögen 500–2000 L/s, Endvakuum <10⁻⁶ Pa), einem Ventil (Edelstahl 316L, Dichtzahl >99,9%) und einem Vakuummeter (Thermoelement + Ionisation, Genauigkeit ±1%). Das Funktionsprinzip basiert auf einem mehrstufigen Vakuumieren, wobei mechanische Pumpen auf 1–10 Pa und Molekularpumpen auf <10⁻⁴ Pa fein pumpen, wobei WO_3 -Atome bei niedrigen Drücken abgeschieden werden (Kollisionsrate <1%). Vakuumpolitur der Kammerwand (Ra <0,5 μm) zur Reduzierung der Adsorption (H_2O <1 ppm). Die Kühlfalle (flüssiger Stickstoff, -196 °C) fängt das Restgas (O_2 <0,1 ppm) auf. Zu den Sicherheitseinrichtungen gehören ein Überspannungsschutz (>10⁻² Pa stromlos) und eine Leckratenerkennung (He Leckageerkennung, <10⁻⁸ Pa·m³/s).

Der Prozess beginnt mit der Vakuumvorbereitung. Vakuumreinigung der Kammer (Ethanol, Reste < 1 mg/cm²), Montagetarget und Substrat (FTO-Glas, 10–100 cm²). Schließen Sie das Ventil, starten Sie die mechanische Pumpe (5–10 min, 1 Pa) und schalten Sie die Molekularpumpe (10–20 min, <10⁻⁴ Pa). Überwachung des Vakuummeters (Frequenz 1 Hz) bei <10⁻⁴ Pa (Fluktuation <±10%) während der Abscheidung. Nach der Abscheidung (10–60 Minuten) wird langsam hochreiner Stickstoff (99,999 %, 0,1–1 Pa/min) zugeführt, um den normalen Druck wiederherzustellen. Wartung des Pumpenaggregats (1000 \$ Ölwechselkosten pro 50 Stunden) Der Prozess muss sauber sein (Staub < 0,1 mg/m³). Die Gleichmäßigkeit (Dickenabweichung <5%) wird durch das REM der Folie erkannt.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Wirksamkeit des Vakuums. Vakuum < 10⁻⁴ Pa, zu hohe (>10⁻³ Pa) Oxidation (WO_2 >1%). Saugvermögen 500–2000 l/s, zu niedrig (<100 l/s) und langsames Pumpen (>30 Minuten). Leckrate < 10⁻⁸ Pa·m³/s, zu hohe (>10⁻⁷ Pa·m³/s) Verschmutzung (O_2 >1 ppm). Die Temperatur der Kühlfalle beträgt <-150 °C, und die Abscheideeffizienz ist niedrig (<80 %), wenn sie zu hoch ist (>-100 °C). Die Vakuumkammer besteht aus 304SS (Fe<5 ppm) und die Adsorptionsrate der Innenwand beträgt < 1 ppm. Die Laufzeit beträgt 20–90 Minuten, und der Energieverbrauch ist zu lange (>4 Stunden) hoch (>1 kWh/m³). Der Vorteil des Vakuumsystems ist das Hochvakuum (<10⁻⁴ Pa) und die Unterstützung von hochwertigem WO_3 (Reinheit > 99,9%). Das

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Saugvermögen ist schnell (<30 Minuten) und für Pilotversuche geeignet (0,1–10 m³). Zu den Nachteilen gehört jedoch der hohe Energieverbrauch (0,5–2 kWh/m³). Die Investition ist groß (5 bis 200.000 US-Dollar pro Set) und die Wartung ist komplex (etwa 1.000 US-Dollar pro Jahr). Molekularpumpen müssen regelmäßig gewartet werden (alle 2 Jahre, Kosten 2.000 US-Dollar). Das Vakuumsystem bietet eine saubere Umgebung für die Abscheidung von Wolfram.

7.4.3 Geräte zum Heizen und Kühlen von Substraten

Das Substratheiz- und -kühlgerät regelt die Substrattemperatur (25–400 °C) bei der Herstellung von gelbem Wolfram durch PVD, um die Kristallform (monoklin oder amorph) und die Adhäsion (>5 MPa) der WO₃-Schicht zu optimieren, und kühlt nach der Abscheidung schnell ab (<40 °C), um thermische Spannungen zu vermeiden (Rissrate <2%). Die Ausrüstung muss präzise temperiert sein (Abweichung <±1 °C), effizient wärmeübertragen (>90 %) und vakuumbeständig (<10⁻⁴ Pa).

Das Gerät (Modell HT-200) besteht aus einem Heiztisch (Graphit oder Keramik, Leistung 0,5–5 kW), einer Kühlschlange (Kupfer, Wärmeleitfähigkeit > 300 W/m·K), einem Thermoelement (Typ K, Genauigkeit ± 0,5 °C), einem Thermostat (PID, Genauigkeit ± 1 °C) und einem Wasserkühlsystem (Durchflussmenge 1–5 l/min, 5–15 °C). Das Funktionsprinzip basiert auf einer Widerstandsheizung (25–400 °C) zur Förderung der atomaren Diffusion (Korngröße 20–100 nm) und einer schnellen Abkühlung der wassergekühlten Spule (Abkühlrate 5–20 °C/min). Graphittisch (Wärmeleitfähigkeit 100 W/m·K), hohe Temperaturbeständigkeit (>1000°C), Keramikbeschichtung (Aluminiumoxid, Reinheit > 99,5%) zur Vermeidung von Verunreinigungen (C<5 ppm). Vakuumdicht (Leckrate < 10⁻⁸ Pa·m³/s), um die Stabilität zu gewährleisten.

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung des Untergrunds. FTO-Glas (10–100 cm²) gereinigt (Ultraschall, 40 kHz, 10 min) und auf einem Heiztisch fixiert. Die Vakuumkammer wird auf <10⁻⁴ Pa gepumpt, der Heiztisch auf 100–300 °C (5–10 °C/min) beheizt und die Temperatur während der Abscheidung (10–60 Minuten) konstant gehalten (Abweichung <± 1 °C). Nach der WO₃-Abscheidung (Dicke 100–500 nm) wurde eine Wasserkühlung (Durchflussmenge 2–5 l/min) eingeleitet und auf <40 °C (10–20 Minuten) abgekühlt. Das Thermoelement wird in Echtzeit (1 Hz) überwacht und der Thermostat passt die Leistung an (Fehler <±1%). Reinigung des Geräts (Ethanol, Rest < 1 mg/cm²). Der Prozess muss sauber sein (Staub < 0,1 mg/m³). Die Kristallform (monokline Ratio > 80%) und die Morphologie (Porosität <5%) wurden mittels XRD und REM der dünnen Schichten detektiert.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Folienqualität. Heiztemperatur 100–300 °C, zu hohe (>400 °C) Substratbeschädigung (FTO-Beständigkeit >50 Ω/sq), zu niedrige (<50 °C) hoher amorpher Anteil (>50 %). Die Abkühlgeschwindigkeit beträgt 5–20 °C/min, die Rissbildung (>5 %) ist zu schnell (>30 °C/min) und der niedrige Wirkungsgrad (<80 %) ist zu langsam (<2 °C/min). Die Genauigkeit der Temperaturregelung beträgt ± 1 °C, die Abweichung >± 5 °C, und die Abscheidung ist ungleichmäßig (>10 %). Die Durchflussrate der Wasserkühlung beträgt 2–5 l/min, und die Kühlung ist langsam (>30 Minuten), wenn sie zu niedrig ist (<1 l/min). Der Heiztisch sollte aus Graphit oder Keramik (C<5 ppm) bestehen. Die Laufzeit beträgt 20–90 Minuten, und der Energieverbrauch ist zu lange (> 4

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Stunden) hoch ($>0,5$ kWh/m²). Die Vorteile des Geräts sind eine präzise Temperaturregelung (Abweichung $\leq \pm 1^\circ\text{C}$) und die Unterstützung der Polymorph-Optimierung (monokline $> 80\%$). Die Investition ist moderat (2000-10.000 US-Dollar/Einheit), die Lebensdauer ist lang (> 5000 Stunden). Zu den Nachteilen gehört jedoch der hohe Energieverbrauch ($0,2-0,5$ kWh/m²). Für den Betrieb bei hohen Temperaturen sind Vorsichtsmaßnahmen erforderlich (Kosten 100 USD/Zeit). Für die Wasserkühlung wird reines Wasser (Verunreinigungen < 10 ppm) benötigt. Das Gerät bietet eine Temperaturunterstützung für den Wolframfilm.

7.4.4 Geräte zur Überwachung der Schichtdicke

Das Schichtdickenüberwachungsgerät misst die WO₃-Schichtdicke (10–1000 nm) in Echtzeit bei der Aufbereitung von gelbem Wolfram mit dem PVD-Verfahren und stellt so die Abscheidungsgenauigkeit (Abweichung $<5\%$) und die Leistungskonstanz (elektrochrome Effizienz >50 cm²/C) sicher. Das Gerät muss hochauflösend ($<0,1$ nm), schnell ansprechend (<1 s) und vakuumbeständig ($<10^{-4}$ Pa) sein.

Die gebräuchliche Art von Überwachungsgeräten (Modell QCM-200) ist eine Quarzkristall-Mikrowaage (QCM), die aus einem Quarz (Frequenz 5–10 MHz, Genauigkeit $\pm 0,1$ Hz), einem Oszillator (Leistung 0,1–0,5 W), einem Controller (Digitalanzeige, Genauigkeit $\pm 0,1$ nm) und einem Schirm (Edelstahl 316L, Wärmeleitfähigkeit < 15 W/m·K) besteht. Das Funktionsprinzip basiert auf der Änderung der Kristallfrequenz mit der Masse (Sauerbrey-Gleichung, $1\text{ Hz} \approx 1\text{ ng/cm}^2$), die WO₃-Abscheidung erhöht die Masse, die Frequenz nimmt ab und die Regler wandelt die Dicke um (Dichte 7,16 g/cm³). Quarze (10–20 mm Durchmesser) sind temperaturbeständig (<200 °C) und gegen Überhitzung (<100 °C) abgeschirmt. Die QCM-Genauigkeit $\pm 0,1$ nm und eignet sich damit für die Echtzeitüberwachung (Abscheiderate 0,1–5 nm/s).

Der Prozess beginnt mit der Installation des Geräts. Das QCM wurde in einer Vakuumkammer (5–10 cm vom Substrat entfernt) fixiert und die Kristalle wurden vorgereinigt (Ethanol, Restgehalt < 1 mg/cm²). Vakuumgepumpt auf $<10^{-4}$ Pa und kalibrierte Quarzfrequenz (Fehler $\leq \pm 0,1$ Hz). Während der Abscheidung (10–60 Minuten) erfasst QCM die Dicke in Echtzeit (Frequenz 1 Hz) und regelt die Verdampfungsrate (0,1–5 nm/s). Sobald die Zieldicke (100–500 nm) erreicht ist, wird die Abscheidung gestoppt. Austausch von Kristallen (50 USD/Stück pro 100–200 Zyklen) Export von Controller-Daten zur Überprüfung der Abscheidungsgenauigkeit (Abweichung $<5\%$). Der Prozess muss sauber sein (Staub $< 0,1$ mg/m³). Dünne Schichten wurden mit REM und Ellipsometrie getestet, um die Dicke (Abweichung $<5\%$) und den Brechungsindex (2,0–2,2) zu erfassen.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist für die Überwachung der Wirksamkeit unerlässlich. Die Quarzfrequenz beträgt 5–10 MHz, und die Empfindlichkeit ist schlecht (>1 nm), wenn sie zu niedrig ist (<5 MHz). Die Abscheidungsrate beträgt 0,1 bis 5 nm/s, und der Fehler ist groß ($>10\%$), wenn er zu schnell ist (>10 nm/s). Der Kristall ist 5–10 cm vom Substrat entfernt und das Signal ist schwach ($<80\%$), wenn es zu weit entfernt ist (>20 cm). Die Temperatur der Abschirmung < 100 °C, und wenn sie zu hoch ist (>150 °C), wird der Kristall verstimmt (Fehler $>5\%$). Der Unterdruckgrad $< 10^{-4}$ Pa, und die Störfrequenz (>1 Hz) ist zu hoch ($>10^{-3}$ Pa). Die Überwachungszeit beträgt 10–60 Minuten, und die

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Kristallsättigung (Dicke > 2000 nm) ist zu lang (> 4 Stunden). Die Vorteile der Geräte sind die hohe Genauigkeit ($\pm 0,1$ nm) und die Echtzeitüberwachung (Abweichung <5%). Die Investition ist moderat (5000-20.000 US-Dollar/Einheit) und die Bedienung ist einfach. Zu den Nachteilen gehört jedoch die Notwendigkeit eines häufigen Austauschs von Kristallen (Kosten 50 \$/Stück). Die Abscheidung bei hohen Temperaturen (>200 °C) beeinträchtigt die Genauigkeit (>5 %). QCM bietet eine präzise Dickenkontrolle für Wolframfolien.

7.5 Kernausrüstung zur Herstellung von gelbem Wolfram durch chemische Gasphasenabscheidung

Wolfrangelb (WO_3) wird durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) mit einem Wolframvorläufer wie WF_6 oder $\text{W}(\text{CO})_6$ hergestellt, wird als Gasquelle verwendet und durch chemische Reaktion auf der Substratoberfläche abgeschieden, um WO_3 dünne Schichten oder Nanostrukturen (Dicke 10–1000 nm, Partikelgröße 20–200 nm) zu bilden, die in elektrochromen (Färbeeffizienz >50 cm^2/C) weit verbreitet sind. Photokatalyse (Degradationseffizienz >85%) und Sensoren (Nachweisgrenze <1 ppm). Bei der CVD-Methode wird ein Gasphasenvorläufer mit einer Substratoberfläche umgesetzt, um WO_3 zu erzeugen, und der Prozess erfordert ein Hochvakuum (<100 Pa), eine präzise Temperaturregelung (300–800 °C) und eine Gasflussregelung (< ± 1 % Genauigkeit), um eine hohe Reinheit (>99,9 %), Gleichmäßigkeit (Dickenabweichung <5 %) und Kristallform (monokline oder amorphe) Schicht der Schicht zu gewährleisten. Die Kernausrüstung umfasst die Reaktionskammer, das Gasversorgungssystem, das Heizsystem, das Vakuumsystem und die Abgasbehandlungseinheit, dieser Bereich konzentriert sich auf die Reaktionskammer und das Gasversorgungssystem und analysiert deren Funktion, Struktur, Betriebspunkte und technische Eigenschaften im Detail, kombiniert mit professionellen Daten und industriellen Anwendungen.

7.5.1 Reaktionskammern

Die Reaktionskammer ist die Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram mittels CVD, die verwendet wird, um eine kontrollierte Umgebung für die chemische Reaktion von Vorläufergasen (z. B. WF_6) und reaktiven Gasen (z. B. O_2) auf der Substratoberfläche zu schaffen, um WO_3 -Dünnschichten (Abscheidungsrate 0,1–10 nm/s) abzuschneiden. Es muss beständig gegen hohe Temperaturen (>1000 °C), korrosionsbeständig (HF , H_2) und hohe Dichtheit (Leckrate < 10^{-8} $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) sein, um die Folienqualität (Reinheit >99,9 %) und Prozessstabilität zu gewährleisten.

Die Reaktionskammer (Modell CVD-300) besteht aus einer Kammer (Quarz oder Edelstahl 316 L, Volumen 0,1–10 L), einem Substrathalter (Graphit oder Keramik, Fläche 10–500 cm^2), einem Heizsystem (Infrarot oder resistiv, Leistung 1–10 kW), einem Gasverteiler (Edelstahl 316L, Bohrungsgröße 0,1–1 mm) und einer Abluftöffnung (PTFE oder 316L, 10–50 mm Innendurchmesser). Das Funktionsprinzip basiert auf einer Gasphasenreaktion, bei der $\text{WF}_6 + \text{O}_2$ auf einem Substrat (FTO-Glas, 300–600 °C) reagiert: $\text{WF}_6 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3 + 3\text{F}_2$ zu einer WO_3 -Folie. Die Quarzkammer (Reinheit > 99,9 %) ist beständig gegen hohe Temperaturen (>1200 °C) und Korrosion (HF <1 ppm), und der Gasverteiler sorgt für einen gleichmäßigen Gasfluss (Strömungsfeldabweichung <5 %). Der Basis-Stent

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ist mit Aluminiumoxid (Reinheit >99,5%) beschichtet, um eine Kontamination ($C < 5$ ppm) zu vermeiden. Das Dichtungssystem (O-Ring, Viton) hält ein Vakuum (< 100 Pa) und eine Leckrate von $< 10^{-8}$ Pa·m³/s. aufrecht

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung der Kammer. Kavitätenreinigung (deionisiertes Wasser und Ethanol, Rest < 1 mg/cm²), basale (FTO, 10–100 cm²) Ultraschallreinigung (40 kHz, 10 min), fixiert am Stent. Die Kammer wird auf < 10 Pa evakuiert und auf 300–600 °C (Heizleistung 5–10 °C/min) beheizt. Vorläufer (WF₆, Durchflussraten 10–50 sccm) und O₂ (Durchflussraten 50–200 sccm) werden eingeführt, der Reaktionsdruck beträgt 1–100 Pa, die Abscheidung dauert 10–60 Minuten und die Schichtdicken betragen 100–500 nm. Nach der Abscheidung wird die Luftquelle abgeschaltet, auf < 100 °C (5–10 °C/min) abgekühlt und der atmosphärische Druck durch hochreines N₂ (99,999 %) wiederhergestellt. Kavitätenreinigung (N₂ Spülung + Plasmareinigung, Restgehalt $< 0,1$ mg/cm²). Der Prozess muss sauber sein (Staub $< 0,1$ mg/m³). Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM), der Röntgenbeugung (XRD) und der Ultraviolett-Vis-Spektroskopie (UV-Vis) wurden die Topographie (Porosität $< 5\%$), die Kristallform (monokline, Ebenenabstand 0,38 nm) und die Bandlücke (2,6–2,8 eV) detektiert.

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend für den Abscheidungseffekt. Die Reaktionstemperatur beträgt 300–600 °C, wobei die Temperatur zu hoch (> 800 °C) mit erhöhten Nebenprodukten (WO₂ $> 1\%$) und zu niedrig (< 200 °C) und die langsame Abscheidung ($< 0,1$ nm/s) ist. Drücke 1–100 Pa, zu hohe (> 500 Pa) Gasphasenreaktionen (Partikel > 1 μm), zu niedrige ($< 0,1$ Pa) und geringe Abscheideeffizienz ($< 50\%$). Der Luftdurchsatz WF₆:O₂=1:5–1:10 ist zu hoch ($> 1:2$), F₂-Korrosion (Kavitätenlebensdauer < 1000 Stunden), zu niedrig ($< 1:20$) und unvollständig (WO₃-Ausbeute $< 80\%$). Der Hohlraum sollte aus Quarz (Si < 5 ppm) mit einer Dichtleckrate von $< 10^{-8}$ Pa·m³/s. bestehen. Die Abscheidezeit beträgt 10 bis 60 Minuten, und der Film reißt ($> 5\%$), wenn er zu lang ist (> 2 Stunden). Der Vorteil der Reaktionskammer besteht darin, dass die Umgebung kontrollierbar ist (Ausbeute $> 95\%$) und sie für hochreines WO₃ ($> 99,9\%$) geeignet ist. Die Investition ist moderat (1–100.000 USD/Einheit) zur Unterstützung von Labor und Pilotprojekt (0,1–10 l). Zu den Nachteilen gehört jedoch der hohe Energieverbrauch (0,5–2 kWh/m²). Komplexe Reinigung (0,5 Stunden pro Sitzung, Kosten 50 \$). Das Nebenprodukt (HF) soll behandelt werden (Kosten 20 \$/m³). Die Reaktionskammer bietet eine stabile Reaktionsumgebung für die Abscheidung von gelbem Wolfram.

7.5.2 Gasversorgungssysteme

Das Gasversorgungssystem wird bei der CVD-Aufbereitung von gelbem Wolfram für die präzise Förderung von Vorläufergasen (z. B. WF₆), Reaktionsgasen (z. B. O₂) und Trägergasen (z. B. N₂ oder Ar) verwendet, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der reaktiven Gase (Strömungsabweichung $\leq \pm 1\%$) und stöchiometrische Verhältnisse (WF₆:O₂=1:5–1:10) gewährleistet wird. Das System muss hochpräzise (Durchflussregelung $\pm 0,1$ sccm), Korrosionsbeständigkeit (WF₆, HF-Beständigkeit) und Sicherheit (Leckrate $< 10^{-9}$ Pa·m³/s) sein, um Verunreinigungen (Fe, C < 5 ppm) und Prozessschwankungen (Abscheidungsabweichung $> 5\%$) zu vermeiden.

Das Gasversorgungssystem (Modell GS-500) besteht aus einer Gasflasche (Edelstahl 316 L, Volumen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10–50 L, Druck > 10 MPa), einem Massendurchflussregler (MFC, 1–500 sccm, Genauigkeit $\pm 0,5\%$), einer Rohrleitung (PTFE oder 316L, ID. 2–10 mm), einem Ventil (316L, Dichtung > 99,9%) und einem Druckregler (Genauigkeit $\pm 0,1$ MPa). Das Funktionsprinzip basiert darauf, dass der MFC den Gasfluss präzise regelt, WF₆ (Siedepunkt 17 °C, Reinheit >99,9 %) wird aus dem Zylinder ausgestoßen, mit O₂ (Reinheit > 99,999 %) und N₂ (Trägergas, Reinheit >99,999 %) vermischt und in die Reaktionskammer (Druck 1–100 Pa) geleitet. PTFE-Schläuche (HF-beständig, Korrosionsrate < 0,01 mm/Jahr) sorgen für eine geringe Verschmutzung (Fe < 5 ppm). Zu den Sicherheitseinrichtungen gehören eine Leckageerkennung (He Leckageerkennung, < 10⁻⁹ Pa·m³/s) und ein Notabsperrentil (Reaktion < 0,1 Sekunden).

Der Prozess beginnt mit der Gasaufbereitung. Zylinder (WF₆, O₂, N₂) prüfen den Druck (1–10 MPa) und verbinden sich mit MFC (vorkalibriert, Fehler $\leq \pm 0,5\%$). Reinigung von Rohren und Ventilen (N₂ Spülung, Reste < 0,1 mg/cm²), Systemevakuierung auf < 10 Pa, Lecksuche (< 10⁻⁹ Pa·m³/s). Einstellen WF₆ Durchflussmenge 10–50 sccm, O₂ Durchflussmenge 50–200 sccm, N₂ Durchflussmenge 100–500 sccm, Gesamtdruck 1–100 Pa. Nachdem die Kammer auf 300–600 °C erhitzt wurde, wird das Ventil geöffnet, das Gasgemisch tritt in die Kammer ein und wird 10–60 Minuten lang abgeschieden (Dicke 100–500 nm). Schließen Sie nach der Abscheidung den WF₆ und spülen Sie das Rohr mit N₂ (500 sccm, 5 min). Die Zylinder werden in einem Abzug (500 m³/h) gelagert und die Abgase (HF, F₂) werden von der Lauge absorbiert (Wirkungsgrad > 99%). MFC-Kalibrierung (alle 6 Monate, Kosten 100 USD). Dünne Schichten wurden mittels REM und XRD auf Gleichmäßigkeit (Abweichung < 5%) und Kristallform (monokline Ratio > 80%) getestet.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Effektivität der Gasversorgung. WF₆-Durchflussrate 10–50 sccm, zu hohe (> 100 sccm) Nebenreaktionen (F₂ > 10 ppm), zu niedrige (< 5 sccm), langsame Abscheidung (< 0,1 nm/s). O₂-Durchflussrate 50–200 sccm, zu hoch (> 500 sccm), übermäßige Oxidation (Porosität > 10%), zu niedrig (< 20 sccm), WO₃ unvollständig (Ausbeute < 80%). N₂-Durchflussrate 100–500 sccm, zu hohe (> 1000 sccm) Verdünnungsreaktion (Wirkungsgrad < 70%). Die MFC-Genauigkeit $\pm 0,5\%$, und der Fehler von $\geq \pm 2\%$ führt zu einer ungleichmäßigen Abscheidung (> 10%). Das Rohrmaterial muss PTFE (Fe < 5 ppm), ein Druck von 1–100 Pa und eine Partikelbildung (> 1 µm) aufweisen, wenn es zu hoch ist (> 500 Pa). Der Wirkungsgrad der Abgasnachbehandlung > 99%, die Emission < 1 mg/m³. Die Vorteile des Gasversorgungssystems sind ein präziser Durchfluss (Abweichung $\leq \pm 1\%$) und eine stabile Abscheidung (Ausbeute > 95%). Die Investition ist moderat (50 Millionen – 50.000 US-Dollar/Set) und eignet sich für eine Vielzahl von Vorprodukten (WF₆, W(CO)₆). Zu den Nachteilen gehört jedoch die hohe Toxizität von WF₆ (erfordert Schutz, kostet 200 \$ pro Besuch). Rohre sind anfällig für Korrosion (HF, Lebensdauer < 2 Jahre). Hohe Kosten für die Abgasnachbehandlung (20 \$/m³). Das Gasversorgungssystem sorgt für eine präzise Druckluftsteuerung für die Xanton-Abscheidung.

7.5.3 Heizungsanlagen

Das Heizsystem wird verwendet, um eine Hochtemperaturumgebung (300–800 °C) für die Reaktionskammer und das Substrat bei der Herstellung von gelbem Wolfram durch CVD bereitzustellen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

und die chemische Reaktion von Vorläufern (z. B. WF_6) und reaktiven Gasen (z. B. O_2) auf der Substratoberfläche zur Bildung von WO_3 -Dünnschichten (Abscheidungsrate 0,1–10 nm/s) zu fördern. Das System muss über eine präzise Temperaturregelung (Abweichung $\leq \pm 1$ °C), eine hohe Temperaturbeständigkeit (>1000 °C) und eine effiziente Wärmeübertragung (Wirkungsgrad > 90 %) verfügen, um die Kristallform (monoklines Verhältnis >80 %) und die Haftung (>5 MPa) der Folie zu gewährleisten.

Zu den gängigen Arten von Heizsystemen (Modell HT-CVD-600) gehören die Widerstandsheizung und die Infrarotheizung, die aufgrund ihrer Stabilität und Gleichmäßigkeit weit verbreitet ist. Die Struktur besteht aus einem Heizelement (Silizium-Kohlenstoffstab oder Nichromlegierung mit einer Leistung von 1–10 kW), einem Heizofenkörper (Quarz- oder Aluminiumoxidkeramik, temperaturbeständig >1200 °C), einem Thermoelement (Typ K, Genauigkeit $\pm 0,5$ °C), einem Thermostat (PID, Genauigkeit ± 1 °C) und einer Wärmedämmschicht (Aluminiumsilikat, Dicke 50–100 mm, Wärmeleitfähigkeit $<0,1$ W/m·K). Das Funktionsprinzip basiert auf der elektrothermischen Umwandlung, bei der das Heizelement auf 300–600 °C erhitzt wird und die Wärme durch Strahlung und Konvektion auf das Substrat (FTO-Glas) übertragen wird, wodurch die Reaktion angetrieben wird: $WF_6 + 3/2O_2 \rightarrow WO_3 + 3F_2$. Der Quarzofenkörper (Reinheit $> 99,9$ %) ist korrosionsbeständig (HF-beständig) und die Wärmedämmschicht reduziert den Wärmeverlust (<10 %). Das Thermoelement wird in den Substrathalter eingebettet (< 5 mm vom Substrat entfernt) und die Temperatur wird in Echtzeit überwacht (Frequenz 1 Hz).

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung des Untergrunds. FTO-Glas (10–100 cm^2) mit Ultraschall (40 kHz, 10 min) und fixiert auf einem Intrakavitäten-Stent (Graphit, Reinheit $> 99,5$ %). Die Kammer wird auf <10 Pa evakuiert, das Ventil geschlossen, das Heizsystem aktiviert, die Temperatur auf 300–600 °C (Heizleistung 5–10 °C/min) eingestellt und die Temperatur für 10–20 Minuten vorgeheizt (Abweichung $\leq \pm 1$ °C). WF_6 (10–50 sccm) und O_2 (50–200 sccm) wurden eingebracht und für 10–60 Minuten mit Schichtdicken von 100–500 nm abgeschieden. Nach der Abscheidung wird die Hitze abgeschaltet und auf <100 °C (5–10 °C/min N_2 500 sccm) abgekühlt. Ofenreinigung (N_2 -Spülung, Rest- $<0,1$ mg/ cm^2), Thermoelement-Kalibrierung (monatlich, Fehler $\leq \pm 0,5$ °C). Der Prozess muss sauber sein (Staub $< 0,1$ mg/ m^3). Die dünne Schicht wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) detektiert, um die Kristallform (monokline, Ebenenabstand 0,38 nm) und die Morphologie (Porosität <5 %) zu detektieren.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Qualität der Lagerstätte. Temperaturen 300–600 °C, zu hohe (>800 °C) Nebenprodukte ($WO_2 > 1$ %), zu niedrige (<200 °C), langsame Abscheidung ($<0,1$ nm/s). Die Genauigkeit der Temperaturregelung beträgt ± 1 °C, und die Abweichung von ≥ 5 °C führt zu einer ungleichmäßigen Kristallform (monokline Übersetzung <70 %). Die Heizrate beträgt 5–10 °C/min, die zu schnelle Basalspannung (Riss >5 %) (>20 °C/min) ist zu schnell und der Wirkungsgrad ist gering (<80 %) (<2 °C/min). Heizleistung 1–10 kW, hoher Energieverbrauch (>2 kWh/ m^2) gegenüber hohem Energieverbrauch (>15 kW). Der Ofenkörper besteht aus Quarz (Si <5 ppm) und der Isolationsschichtverlust beträgt <10 %. Die Abscheidezeit beträgt 10–60 Minuten, und der Film ist locker (Porosität >10 %), wenn er zu lang ist (>2 Stunden). Die Vorteile des Heizsystems sind eine

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

präzise Temperaturregelung (Abweichung $\leq \pm 1^\circ\text{C}$) und die Unterstützung von hochwertigem WO_3 (Reinheit $> 99,9\%$). Die Investition ist moderat (5.000–20.000 US-Dollar/Stück) und die Lebensdauer ist lang (> 5.000 Stunden). Zu den Nachteilen gehört jedoch der hohe Energieverbrauch ($0,5\text{--}2\text{ kWh/m}^2$). Für den Betrieb bei hohen Temperaturen sind Vorsichtsmaßnahmen erforderlich (Kosten 100 USD/Zeit). Die Isolierung muss gewartet werden (jährlich, zu einem Preis von 200 US-Dollar). Das Heizsystem bietet eine stabile Hochtemperaturumgebung für die Wolframabscheidung.

7.5.4 Vakuum-Systeme

Das Vakuumsystem sorgt für eine Niederdruckumgebung ($1\text{--}100\text{ Pa}$) bei der CVD-Aufbereitung von Wolfram, reduziert Gasphasenkollisionen (mittlere freie Weglänge $> 10\text{ cm}$) und sorgt für eine effiziente Übertragung von Vorläufergasen auf das Substrat (Abscheidegrad $> 95\%$). Das System erfordert ein hohes Saugvermögen ($> 100\text{ L/s}$) und eine niedrige Leckrate ($< 10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) und Stabilität (5000 Stunden Dauerbetrieb) zur Vermeidung von Oxidation ($\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$) und Kontamination ($\text{Fe} < 5\text{ ppm}$).

Das Vakuumsystem (Modell VS-CVD-500) besteht aus einer Vakuumkammer (316 L Edelstahl, Volumen $0,1\text{--}10\text{ L}$), einer mechanischen Pumpe (Saugvermögen $10\text{--}50\text{ m}^3/\text{h}$, Endvakuum 1 Pa), einer Molekularpumpe (Saugvermögen $500\text{--}2000\text{ L/s}$, Endvakuum $< 10^{-6}\text{ Pa}$), einem Ventil (316 L, Dichtzahl $> 99,9\%$), einem Vakuummeter (Thermoelement + Ionisation, Genauigkeit $\pm 1\%$) und einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff, -196°C). Das Funktionsprinzip basiert auf einem mehrstufigen Vakuumieren, wobei mechanische Pumpen grob auf $1\text{--}10\text{ Pa}$ und molekulare Pumpen fein auf $< 10\text{ Pa}$ pumpen und den Reaktionsdruck ($1\text{--}100\text{ Pa}$) aufrechterhalten. Die 316L-Vakuumkammer (poliertes $\text{Ra} < 0,5\text{ }\mu\text{m}$) reduziert die Adsorption ($\text{H}_2\text{O} < 1\text{ ppm}$) und die Kühlfalle fängt flüchtige Nebenprodukte ($\text{HF} < 1\text{ ppm}$) auf. Zu den Sicherheitsvorrichtungen gehören ein Überspannungsschutz ($> 500\text{ Pa}$ Abschaltung) und eine Leckratenerkennung (He Leckerkennung, $< 10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$).

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung der Kammer. Vakuumreinigung der Kammer (Ethanol, Rest $< 1\text{ mg/cm}^2$), Einbettsubstrat (FTO, $10\text{--}100\text{ cm}^2$). Schließen Sie das Ventil, starten Sie die mechanische Pumpe ($5\text{--}10\text{ min}$, 1 Pa) und schalten Sie die Molekularpumpe ($10\text{--}20\text{ min}$, $< 10\text{ Pa}$). Überwachung des Messgeräts (1 Hz) und Aufrechterhaltung eines Pegels von $1\text{--}100\text{ Pa}$ (Fluktuation $\leq \pm 5\%$) während der Abscheidung ($\text{WF}_6 + \text{O}_2$, $10\text{--}60\text{ min}$). Nach der Abscheidung wurde hochreines N_2 ($99,999\%$, $0,1\text{--}1\text{ Pa/min}$) durchgelassen und der Normaldruck wiederhergestellt. Wartung des Pumpenaggregats (1000 USD Ölwechselkosten pro 50 Stunden) Entleerung der Kühlfalle (20 USD Kosten für flüssigen Stickstoff pro Charge). Der Prozess muss sauber sein (Staub $< 0,1\text{ mg/m}^3$). Die Gleichmäßigkeit (Dickenabweichung $< 5\%$) wird durch das REM der Folie erkannt.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Wirksamkeit des Vakuums. Der Druck betrug $1\text{--}100\text{ Pa}$, zu hoch ($> 500\text{ Pa}$) für die Partikelerzeugung ($> 1\text{ }\mu\text{m}$), zu niedrig ($< 0,1\text{ Pa}$) für eine langsame Abscheidung ($< 0,1\text{ nm/s}$). Saugvermögen $500\text{--}2000\text{ l/s}$, zu niedrig ($< 100\text{ l/s}$) und langsames Pumpen ($> 30\text{ Minuten}$). Leckrate $< 10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$, zu hohe ($> 10^{-7}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) Verschmutzung ($\text{O}_2 > 1\text{ ppm}$). Die Temperatur der Kühlfalle beträgt $< -150^\circ\text{C}$, und die Abscheideeffizienz ist niedrig ($< 80\%$), wenn sie zu hoch ist ($> -100^\circ\text{C}$). Das Vakuumkammermaterial muss 316 l ($\text{Fe} < 5\text{ ppm}$) betragen. Die Laufzeit

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

beträgt 20–90 Minuten und der Energieverbrauch ist hoch (>1 kWh/L) für lange Zeit (>4 Stunden). Der Vorteil des Vakuumsystems ist das Hochvakuum (<10 Pa) und die Unterstützung von hochwertigem WO_3 (Reinheit $>99,9\%$). Das Saugvermögen ist schnell (<30 Minuten) und für mittlere Prüfungen (0,1–10 l) geeignet. Zu den Nachteilen gehört jedoch der hohe Energieverbrauch (0,5–2 kWh/L). Die Investition ist groß (5 bis 200.000 US-Dollar/Set) und die Molekularpumpe ist komplex zu warten (2.000 US-Dollar pro 2 Jahre). Das Vakuumsystem bietet eine saubere Niederdruckumgebung für die Wolframabscheidung.

7.5.5 Abgasnachbehandlungssystem

Das Abgasbehandlungssystem wird verwendet, um Reaktionsnebenprodukte (z. B. HF, F_2) und nicht umgesetzte Vorläufer (WF_6) bei der Herstellung von gelbem Wolfram nach dem CVD-Verfahren abzufangen und zu neutralisieren, um sicherzustellen, dass die Emission den Umweltstandards ($HF < 1$ mg/m³, $F_2 < 0,1$ ppm) entspricht. Das System muss hochabsorbierend ($>99\%$), korrosionsbeständig (HF-, H_2 -beständig) und sicher (Leckrate $< 10^{-9}$ Pa·m³/s) sein, um die Ausrüstung (Korrosionsrate $< 0,01$ mm/Jahr) und die Umwelt zu schützen.

Das Abgasnachbehandlungssystem (Modell EGS-200) besteht aus einem Absorptionsturm (316 L Edelstahl oder PTFE, Volumen 10–100 L), einem Laugenbehälter (NaOH-Lösung, Konzentration 0,1–1 mol/L), einer Sprühpumpe (Durchflussmenge 1–10 l/min, Leistung 0,5–2 kW), einem Aktivkohlefilter (Porengröße 0,1–1 µm, Adsorptionsrate $>95\%$) und einem Abluftkanal (PTFE, Innendurchmesser 10–50 mm). Das Funktionsprinzip basiert auf der chemischen Neutralisation, bei der HF und F_2 durch Sprühen (NaOH, pH 10–12) NaF und H_2O erzeugen: $HF + NaOH \rightarrow NaF + H_2O$, $F_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaF + H_2O + 1/2O_2$. Der Aktivkohlefilter fängt organische Reststoffe ($W(CO)_6 < 1$ ppm) auf. PTFE-Schläuche (HF-beständig) sorgen für eine geringe Verschmutzung ($Fe < 5$ ppm). Zu den Sicherheitsgeräten gehören eine pH-Überwachung (Genauigkeit $\pm 0,1$) und ein Leckagealarm ($HF > 1$ ppm-Auslösung).

Der Vorgang beginnt mit dem Systemstart. Das Laugebecken wurde mit NaOH (0,5 mol/L, 80–90 % Füllung) injiziert und in der Absorptionssäule (deionisiertes Wasser, Rest < 1 mg/cm²) gereinigt. Die Kammer wird abgeschieden ($WF_6 + O_2$, 10–60 min), die Abgase (HF, F_2 , Fördermenge 10–100 l/min) gelangen in den Absorptionsturm und die Sprühpumpe wird betrieben (Fördermenge 2–5 l/min). Nach der Neutralisation wird die Abfallflüssigkeit (pH 6–8) aufgefangen ($NaF < 100$ ppm) und das Gas durch Aktivkohle gefiltert (Austrag < 1 mg/m³). Laugennachschub (10 \$ pro Charge), Ersatz von Aktivkohle (100 \$ pro Stunde, 50 \$ Kosten). Inspektion der Rohrleitungen (wöchentlich, Leckrate $< 10^{-9}$ Pa·m³/s). Der Prozess muss belüftet werden (500–2000 m³/h). Die Qualität der Folie wurde durch REM (Porosität $< 5\%$) verifiziert und die Abfallflüssigkeit mittels ICP-MS ($F^- < 100$ ppm) detektiert.

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend für die Wirksamkeit der Behandlung. NaOH-Konzentration von 0,1–1 mol/L, zu hohe (>2 mol/L) Rohrkorrosion ($>0,1$ mm/Jahr), zu niedrige ($<0,05$ mol/L) und geringe Neutralisationseffizienz ($<90\%$). Sprühflussraten von 2–5 l/min, zu hoch (>10 l/min), verschwenderisch (Kosten $>0,1$ USD/l), zu niedrig (<1 l/min) und unvollständiger Absorption ($HF > 1$ ppm). Das Volumen des Absorptionsturms beträgt 10–100 l, und die Kapazität ist gering (<50 l/min), wenn sie zu klein ist (<5 l). Die Porengröße von Aktivkohle beträgt 0,1–1 µm, und die Adsorptionsrate

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ist niedrig (<80 %), wenn sie zu groß ist (>2 µm). Abgasstrom 10–100 l/min, Überlast (> 200 l/min) (Ausstoß > 1 mg/m³). Das Rohrmaterial muss PTFE (Fe<5 ppm) sein. Der Vorteil des Aufbereitungssystems ist der hohe Wirkungsgrad (>99%) und die Einhaltung von Umweltstandards (HF<1 mg/m³). Die Investition ist moderat (1–50.000 US-Dollar/Einheit), die Lebensdauer ist lang (>5 Jahre). Zu den Nachteilen zählt jedoch der hohe Energieverbrauch (0,1–0,5 kWh/m³). Die Lauge und die Aktivkohle müssen regelmäßig ausgetauscht werden (Kosten 50 \$/Charge). Die HF-Behandlung muss geschützt werden (Kosten 100 USD/Zeit). Das Abgasmachbehandlungssystem bietet Umweltschutz für die Abscheidung von gelbem Wolfram.

7.6 Kernausrüstung für die Herstellung von gelbem Wolfram nach biologischem Template-Verfahren

Yellowsten (WO₃) verwendet natürliche oder synthetische Biomaterialien (z. B. Zellulose, Proteine oder bakterielle Membranen) als Templates im Biotemplate-Verfahren, kombiniert mit Wolframvorläufern (z. B. Na₂WO₄ oder WCl₆) durch Imprägnierung, Abscheidung und Wärmebehandlung, um WO₃-Nanostrukturen mit spezifischen Morphologien (Partikelgröße 20–200 nm, Porengröße 5–100 nm) zu bilden. Diese Methode wird häufig in der Photokatalyse (Degradationseffizienz >85%), elektrochromen (Färbefizienz >50 cm²/C) und Sensoren (Nachweisgrenze <1 ppm) eingesetzt und hat aufgrund ihrer Umweltfreundlichkeit (chemische Dosierung < 50 g/L) und ihrer morphologischen Kontrollierbarkeit (Porosität >50%) Aufmerksamkeit erregt. Das Verfahren erfordert milde Reaktionsbedingungen (Temperatur < 100 °C, pH 4–10), Korrosionsbeständigkeit (Beständigkeit gegen schwache Säuren und Laugen) und eine hohe Gleichmäßigkeit (Konzentrationsabweichung <5 %), um eine hohe Reinheit (>99,9 %) und strukturelle Genauigkeit (Topographieabweichung <10 %) von WO₃ zu gewährleisten. Zur Kernausrüstung gehören Reaktionsgefäße, Heizgeräte und Rührgeräte, und in diesem Bereich werden deren Funktion, Struktur, Betriebspunkte und technische Eigenschaften im Detail analysiert, kombiniert mit professionellen Daten und Laboranwendungen.

7.6.1 Reaktionsgefäße

Das Reaktionsgefäß wird verwendet, um biologische Matrizen (z. B. Zellulosefilterpapier, Porengröße 0,1–10 µm), Vorläuferlösungen (z. B. Na₂WO₄, 0,01–0,1 mol/L) und Reaktionsmedien (Wasser oder Ethanol) bei der Herstellung von gelbem Wolfram nach der biologischen Template-Methode zu transportieren, wobei die Matrizenimprägnierung und die WO₃-Abscheidung (Ausbeute >90%) unterstützt werden. Die Behälter müssen korrosionsbeständig (pH 4–10), hochgradig luftdicht (Leckrate <0,01 mL/min) und gering verschmutzt (Fe, C<5 ppm) sein, um Verunreinigungen zu vermeiden, die die Reinheit von WO₃ beeinträchtigen.

Das Reaktionsgefäß (Modell RC-500) ist typischerweise ein Glasbecherglas oder ein Tank aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und besteht aus einem Behälterkörper (Glas oder PTFE, Volumen 0,1–10 l), einem Verschlussdeckel (Silikon-O-Ring, Druckfestigkeit 0,1 MPa), einem Halter (Edelstahl 316 L oder PTFE, Lagerplatte 10–100 cm²) und einem Probenahmeanschluss (PTFE, 5–10 mm Innendurchmesser). Das Funktionsprinzip basiert auf der Lösungsimprägnierung, bei der das biologische

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Template Wolframat (WO_4^{2-}) in einer Na_2WO_4 -Lösung (pH 4–7) adsorbiert und anschließend durch Ansäuerung (HCl, pH 4–6) oder Wärmebehandlung (200–500°C) WO_3 erzeugt: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Glasbehälter (Reinheit > 99,5%) oder PTFE (pH 1–14 beständig) sorgen für eine geringe Kontamination ($\text{Fe} < 5$ ppm). Der Stent hält die Schablone an Ort und Stelle und sorgt für ein gleichmäßiges Eintauchen (Abweichung des Flüssigkeitsstands <1 mm). Die versiegelte Kappe verhindert eine Verflüchtigung (Ethanolverlust <1%).

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung der Vorlage. Zellulose-Filterpapier (0,1–1 mm dick) oder Bakterienmembran (1–10 μm dick) gereinigt (deionisiertes Wasser, Rest < 1 mg/cm^2) und auf dem Stent fixiert. Na_2WO_4 (Reinheit > 99,5 %) wird in deionisiertem Wasser gelöst (Leitfähigkeit < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,01–0,1 mol/L) und in ein Gefäß (50–80 % Füllung) gegossen. Das Template wurde 1–24 Stunden lang mazeriert (bei 50–200 U/min gerührt), HCl (0,1 mol/l, Tropfrate 0,1–0,5 mL/min) wurde langsam auf pH 4–6 zugegeben und nach 1–4 Stunden Reaktion bildete sich eine H_2WO_4 -Ablagerung. Die Schablone wurde entfernt, mit Wasser (Na^+ , $\text{Cl}^- < 10$ ppm) gewaschen und einer Wärmebehandlung (200–500 °C) unterzogen. Behälterwäsche (Ethanol, Rest < 1 mg/cm^2). Das Verfahren erfordert eine Belüftung (Luftmenge 200–500 m^3/h) und eine Kontrolle des Säurenebels ($\text{HCl} < 1$ mg/m^3). Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Röntgenbeugung (XRD) wurden die Morphologie (Porosität > 50%) und die Kristallform (monokline, Ebenenabstand von 0,38 nm) nachgewiesen.

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend für die Wirksamkeit der Reaktion. Der pH-Wert der Lösung von 4 bis 6 ist zu hoch (>8) für eine geringere Abscheidung (Ausbeute < 70 %) und zu niedrig (<3) für den Abbau der Matrize (Porosität < 30 %). Die Mazerationszeit beträgt 1–24 Stunden, die Schablone ist zu lange (>48 Stunden) gesättigt (verschwendet > 10%) und die ungleichmäßige Abscheidung (Abweichung > 20%) zu kurz (<1 Stunde). Die Füllrate des Behälters beträgt 50–80 %, und die Reaktion ist ungleichmäßig (Konzentrationsabweichung > 10 %), wenn sie zu hoch ist (>90 %). Temperatur 20–60 °C, zu hoch (>80 °C) und Schablonenschädigung (>10 %). Der Behälter sollte aus Glas oder PTFE ($\text{Fe} < 5$ ppm) mit einer Leckrate von < 0,01 mL/min bestehen. Der Vorteil des Reaktors liegt in seiner einfachen Bedienung (Investition von 100–1000 US-Dollar pro Einheit) und seiner Eignung für kleine Versuche (0,1–10 l/Charge). Hohe Reinheit ($\text{Fe} < 5$ ppm) mit Unterstützung für eine Vielzahl von Templates (Cellulose, Protein). Zu den Nachteilen gehören jedoch das begrenzte Fassungsvermögen (<10 l) und die Ungeeignetheit für die Massenproduktion. Schlechte Konsistenz der manuellen Bedienung (Abweichung > 10%). Reinigungszeit (jeweils 0,5 Stunden). Das Reaktionsgefäß bietet eine milde Reaktionsumgebung für die gelbe Wolfram-Biotemplate-Methode.

7.6.2 Heizungsanlagen

Heizgeräte werden zur Steuerung der Reaktionstemperatur (20–60 °C), der Matrizentrocknung (60–100 °C) und der Wärmebehandlung (200–500 °C) bei der Herstellung von gelbem Wolfram nach der biologischen Matrizenmethode verwendet, um die Vorläuferabscheidung (Ausbeute > 90 %) und die WO_3 -Kristallisation (monokline Quote > 80 %) zu fördern. Das Gerät benötigt eine präzise Temperaturregelung (Abweichung $\leq \pm 1$ °C), Korrosionsbeständigkeit (Wasserdampfbeständigkeit) und eine gleichmäßige Erwärmung (Abweichung $\leq \pm 2$ °C), um Schablonenschäden (<10 %) und Filmrisse

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(<2 %) zu vermeiden.

Die Heizgeräte (Modell MFL-1200) bestehen aus einem thermostatischen Wasserbad (Lösungsreaktion) und einem Muffelofen (Wärmebehandlung). Die Konstruktion des Muffelofens besteht aus einem Ofenkörper (Edelstahl 304, Volumen 10–100 L), einem Heizelement (Silizium-Kohlenstoffstab, Leistung 1–5 kW), einem Ofenraum (Aluminiumoxidkeramik, Temperaturbeständigkeit > 1200 °C), einem Thermostat (PID, Genauigkeit ± 1 °C) und einer Wärmedämmung (Aluminiumsilikat, Dicke 50 mm). Das Funktionsprinzip basiert auf einer Widerstandsheizung, bei der der Ofen auf 200–500 °C erhitzt wird, H_2WO_4 in WO_3 : $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$ zerlegt und die Matrize (Cellulose) zu einer porösen Struktur (Porengröße 5–100 nm) gebrannt wird. Aluminiumoxidofen (Reinheit > 99,5 %) zur Vermeidung von Verunreinigungen (Al<5 ppm). Die Wärmedämmung reduziert den Wärmeverlust (<10%). Zu den Sicherheitsvorrichtungen gehören ein Übertemperaturschutz (> 600 °C Ausschaltung) und Belüftungsöffnungen (Durchmesser 10 bis 50 mm).

Der Prozess beginnt mit dem Erhitzen der Lösung. Das Wasserbad wurde auf 20–60 °C (Abweichung $\leq \pm 0,5$ °C) eingestellt, mit Na_2WO_4 -Lösung (0,01–0,1 mol/L) imprägniert und die Matrizenreaktion 1–24 Stunden lang aufrechterhalten. Nachdem die Schablone entfernt wurde, wird sie zum Trocknen in ein Wasserbad (60–80 °C, 2–4 Stunden) gelegt (Feuchtigkeitsgehalt <5 %). Die Trocknungsschablone wird bei 200–500 °C (Heizleistung 2–5 °C/min) in einen Muffelofen gegeben, 1–4 Stunden lang wärmebehandelt, die Schablone gebrannt und WO_3 (spezifische Oberfläche > 50 m²/g) gebildet. Abkühlen auf <100 °C (3–5 °C/min bei N_2 100 sccm). Reinigung des Ofens (Druckluft, Rest< 0,1 mg/cm²). Der Prozess muss belüftet werden (200–500 m³/h). Die Porosität (>50%), polymorph (monoklin) und die spezifische Oberfläche (20–80 m²/g) wurden mittels REM, XRD und BET gemessen.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die WO_3 -Qualität. Die Wärmebehandlungstemperatur beträgt 200–500 °C, zu hoch (>600 °C) wächst das Korn (>500 nm), zu niedrig (<150 °C) ist die Kristallisation unvollständig (amorph > 50%). Die Heizrate beträgt 2–5 °C/min, und die Schablone reißt zu schnell (>10 °C/min) (>5 %). Die Genauigkeit der Temperaturregelung ± 1 °C, die Abweichung beträgt $\geq \pm 5$ °C, und die Morphologie ist ungleichmäßig (Abweichung des Porendurchmessers >20%). Ofenvolumen 10–100 l, zu klein (<5 l) und wenige Chargen (<10 cm²). Die Trocknungstemperatur beträgt 60–80 °C, und die Schablone schrumpft (>10 %), wenn sie zu hoch ist (>100 °C). Der Ofenraum sollte aus Aluminiumoxid (Al<5 ppm) bestehen. Die Vorteile des Heizsystems sind der weite Temperaturbereich (20–500 °C) und die Unterstützung der Kristallisation (Ausbeute > 95%). Die Investition ist moderat (1.000 bis 5.000 US-Dollar pro Einheit) und die Wartung ist einfach (ca. 200 US-Dollar pro Jahr). Zu den Nachteilen gehört jedoch der hohe Energieverbrauch (0,5–2 kWh/kg). Schutz vor hohen Temperaturen (Kosten: 50 \$ pro Zeit). Kleine Öfen sind nicht für die Massenproduktion geeignet (> 100 cm²). Heizgeräte bieten eine wichtige Unterstützung für die Steuerung der Wolframtopographie.

7.6.3 Mischanlagen

Die Rühranlage wird verwendet, um die Vorläuferlösung (Na_2WO_4 , 0,01–0,1 mol/L), das

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Säuerungsmittel (HCl, pH 4–6) und die Matrizensuspension (z. B. Celluloseaufschlammung) bei der Herstellung von gelbem Wolfram nach der biologischen Matrizenmethode zu mischen, wobei eine gleichmäßige Dispergierung der Reaktanten (Konzentrationsabweichung < 5 %) und die Konsistenz der Matrizenimprägnierung (Abscheidungsabweichung < 10 %) gewährleistet wird. Die Ausrüstung muss eine milde Scherung (50–500 U/min), korrosionsbeständig (pH 4–10) und eine geringe Kontamination (Fe, C < 5 ppm) aufweisen, um die biologische Vorlage zu schützen (Beschädigung < 5%).

Die Mischanlage (Modell MS-200) ist in der Regel ein Magnetrührer und besteht aus einem Antriebsmotor (Leistung 0,05–0,5 kW), einem Magnetührstab (PTFE-beschichtet, Länge 20–50 mm), einem Behälter (Glas, Volumen 0,1–10 L) und einem Drehzahlregelmodul (50–1000 U/min, Genauigkeit $\pm 1\%$). Das Funktionsprinzip basiert auf einem Magnetfeld, das den Rührstab in Rotation versetzt, ein Strömungsfeld (Scherrate $1-10 \text{ s}^{-1}$) erzeugt und Na_2WO_4 mit HCl zu H_2WO_4 mischt, das an der Oberfläche der Schablone adsorbiert wird. PTFE-Rührstäbchen (pH 1–14, Reibungskoeffizient < 0,1) zur Vermeidung von Verunreinigungen (Fe < 5 ppm). Glasbehälter (Reinheit > 99,5 %) unterstützen sanfte Reaktionen (pH 4–10). Das Drehzahlregelmodul sorgt für ein gleichmäßiges Strömungsfeld (Reynoldszahl > 100).

Der Prozess beginnt mit der Herstellung der Lösung. Na_2WO_4 (Reinheit > 99,5 %) wird in deionisiertem Wasser gelöst (Leitfähigkeit < $10 \mu\text{S}/\text{cm}$, 0,01–0,1 mol/L) und in ein Glasgefäß (50–80 % Füllung) gegossen. Fügen Sie eine Schablone hinzu (z. B. Zellulose, 0,1–1 g/l), beginnen Sie zu rühren (100–300 U/min) und dispergieren Sie sie 10–20 Minuten lang (Dispersion > 95%). HCl (0,1 mol/L, Infusionsrate 0,1–0,5 mL/min) wurde tropfenweise auf pH 4–6 zugegeben und 1–4 Stunden lang gerührt, um H_2WO_4 zu adsorbieren (Abscheidungsrate > 90%). Die Lösung wurde stehen gelassen oder filtriert, und die Vorlage wurde mit Wasser (Cl < 10 ppm) gewaschen. Rührstab- und Behälterwäsche (Ethanol, Rest < $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$). Der Prozess erfordert eine Belüftung (Luftvolumen $200 \text{ m}^3/\text{h}$) und eine Kontrolle des Säurenebels (HCl < $1 \text{ mg}/\text{m}^3$). Dynamische Lichtstreuung (DLS) und UV-Vis wurden verwendet, um die Homogenität der Lösung (Abweichung < 5%) und die Abscheidungseffizienz (> 90%) zu detektieren.

Die Optimierung kritischer Parameter ist entscheidend für die Qualität der Reaktion. Rührgeschwindigkeit 100–300 U/min, zu hohe (> 500 U/min), Schablonenbeschädigung (> 10%), zu niedrige (< 50 U/min), ungleichmäßige Durchmischung (Abweichung > 10%). pH 4–6, zu hohe (> 8) geringere Ablagerung (< 70 %), zu geringe (< 3) Matrizendegradation (> 10 %). Die Temperatur der Lösung beträgt 20–40 °C, und die Schablone wird denaturiert (> 5 %), wenn sie zu hoch ist (> 60 °C). Die Länge des Rührstabs beträgt 20–50 mm, und das Strömungsfeld ist schwach (Dispersion < 90 %), wenn es zu kurz ist (< 10 mm). Die Füllrate der Behälter beträgt 50–80 %, die Überfüllung (> 90 %) den Überlauf (Verlust > 1 %). Das Material ist PTFE (Fe < 5 ppm). Die Vorteile der Rührzeit sind eine homogene Durchmischung (Dispergierung > 95%), eine schonende Handhabung (Schablonenbeschädigung < 5%). Geringe Investition (200–1000 USD/Einheit), geeignet für Tests in kleinem Maßstab (0,1–10 l). Zu den Nachteilen gehört jedoch ein höherer Energieverbrauch (0,05–0,1 kWh/L). Das große Fassungsvermögen (> 10 l) erfordert mechanisches Mischen (Investition > 2.000 USD). Die manuelle Reinigung ist zeitaufwändig. Die Rühranlage bietet eine homogene Umgebung für die Reaktion der gelben Wolframschablone.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.6.4 Temperiergeräte

Temperiergeräte werden verwendet, um die Temperatur (20–60 °C), die Matrizentrocknung (60–100 °C) und die Wärmebehandlung (200–500 °C) der Reaktionslösung bei der Herstellung von Gelbwolfram nach der biologischen Matrizenmethode präzise zu steuern, um die Vorläuferabscheidung (Ausbeute >90%), die Matrizentrocknung (Feuchtigkeitsgehalt <5%) und die WO₃-Kristallisation (monokline Ratio >80%) zu fördern. Das Gerät muss eine hochpräzise Temperaturregelung (Abweichung <± 1 °C), Korrosionsbeständigkeit (Beständigkeit gegen Wasserdampf und schwache Säure) und eine gleichmäßige Erwärmung (Abweichung <±2 °C) bieten, um Schablonenschäden (<5 %) und Filmrisse (<2 %) zu vermeiden.

Zu den Temperiergeräten gehören ein thermostatisches Wasserbad (Reaktion und Trocknung, Modell HH-4) und ein Muffelofen (Wärmebehandlung, Modell MFL-1200). Die thermostatische Wasserbadstruktur besteht aus einer Spüle (Edelstahl 304, Volumen 5–50 L), einem Heizrohr (Nichrom, Leistung 0,5–2 kW), einer Umwälzpumpe (Durchflussmenge 1–5 l/min), einem Thermostat (PID, Genauigkeit ± 0,5 °C) und einer Sicherheitsvorrichtung (Übertemperaturschutz, Abschaltung > 85 °C). Die Konstruktion des Muffelofens besteht aus einer Ofenkammer (Aluminiumoxidkeramik, Volumen 10–100 L, Temperaturbeständigkeit > 1200 °C), einem Heizelement (Silizium-Kohlenstoffstab, Leistung 1–5 kW), einem Thermoelement (Typ K, Genauigkeit ± 0,5 °C), einem Thermostat (PID, Genauigkeit ± 1 °C) und einer Wärmedämmung (Aluminiumsilikat, Dicke 50 mm). Das Funktionsprinzip basiert auf der elektrothermischen Umwandlung und der hohen Wärmekapazität des Wasserbads durch das Wasser (4,18 kJ/kg·K). Der Muffelofen, der bei 20–100 °C gehalten wird, wird durch Strahlung auf 200–500 °C erhitzt, wodurch die Zersetzung von H₂WO₄ vorangetrieben wird: H₂WO₄ → WO₃ + H₂O. Edelstahl 304 (Korrosionsrate < 0,01 mm/Jahr) und Aluminiumoxid sorgen für eine geringe Kontamination (Fe, Al < 5 ppm).

Das Verfahren beginnt mit einer Lösungsreaktion. Deionisiertes Wasser (Leitfähigkeit < 10 µS/cm, Füllgrad 80–90 %) wurde in das Wasserbad injiziert, auf 20–60 °C eingestellt und 10–20 Minuten vorgewärmt (Abweichung <± 0,5 °C). Das Reaktionsgefäß (mit Na₂WO₄, 0,01–0,1 mol/L und Matrizen) wurde in ein Wasserbad gestellt und 1–24 Stunden lang eingetaucht (bei 100–300 U/min gerührt). Die Schablone wurde entfernt und zum Trocknen in ein Wasserbad (60–80 °C, 2–4 Stunden) gelegt (Feuchtigkeitsgehalt <5 %). Die getrocknete Schablone wird bei 200–500 °C (2–5 °C/min) in einen Muffelofen überführt und 1–4 Stunden lang wärmebehandelt, um die Schablone (Zellulose) abzubrennen und ein poröses WO₃ (Porengröße 5–100 nm) zu bilden. Abkühlen auf <100 °C (3–5 °C/min bei N₂ 100 sccm). Reinigung der Anlagen (Wasserbadablauf, Druckluft des Muffelofens, Restluft <0,1 mg/cm²). Der Prozess muss belüftet werden (200–500 m³/h). Die Porosität (>50%), polymorph (monoklin) und die spezifische Oberfläche (20–80 m²/g) wurden mittels REM, XRD und BET gemessen.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die WO₃-Qualität. Die Reaktionstemperatur beträgt 20–60 °C, zu hoch (>80 °C) für die Matrizendenaturierung (>5%), zu niedrig (<10 °C) für eine langsame Abscheidung (> 24 Stunden). Die Trocknungstemperatur beträgt 60–80 °C, und die Schablone

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

schrumpft (>10 %), wenn sie zu hoch ist (>100 °C). Die Wärmebehandlungstemperatur beträgt 200–500 °C, ist zu hoch (>600 °C) mit großem Kornwachstum (>500 nm), zu niedrig (<150 °C) und hoher amorpher Anteil (>50%). Die Genauigkeit der Temperaturregelung $\pm 0,5$ °C (Wasserbad)/ ± 1 °C (Muffelofen), und die Abweichung beträgt ± 2 °C, und die Morphologie ist ungleichmäßig (Abweichung des Porendurchmessers >20%). Die Heizrate beträgt 2–5 °C/min, und die Rissbildung (>5 %) ist zu schnell (>10 °C/min). Benötigt werden Spül- und Ofenmaterial 304SS oder Aluminiumoxid (Fe <5 ppm). Der Vorteil der Temperiergeräte ist die präzise Temperierung (Abweichung $\leq \pm 1$ °C) und die Unterstützung von mehrstufigen Prozessen (> 95% Ausbeute). Die Investition ist moderat (500–5.000 US-Dollar/Einheit) und die Wartung ist einfach (ca. 100–200 US-Dollar pro Jahr). Zu den Nachteilen gehört jedoch der hohe Energieverbrauch (0,1–2 kWh/kg). Der Muffelofen ist nicht für sehr große Proben (>500 cm²) geeignet. Wasserbäder müssen regelmäßig entkalkt werden. Temperiergeräte bieten eine wichtige Unterstützung bei der Optimierung der Wolframtopographie und der Kristallform.

7.6.5 Filtrationsanlagen

Die Filtrationsanlage wird verwendet, um H₂WO₄-Ablagerungen oder WO₃-Vorläufer und Reaktionslösungen auf der Matrize bei der Herstellung von gelbem Wolfram nach der biologischen Matrizenmethode zu trennen, Restlösungen (NaCl, HCl <10 ppm) und ungebundene Vorläufer (Na₂WO₄ <1%) zu entfernen und die Reinheit der Matrize (Verunreinigungen <5 ppm) und die WO₃-Qualität (Reinheit >99,9%) sicherzustellen. Die Ausrüstung muss hocheffizient (Rückgewinnung > 98 %), korrosionsbeständig (pH 4–10) und wenig verschmutzt (Fe <5 ppm) sein, um die Bildung poröser Strukturen zu unterstützen (Porosität >50 %).

Bei einer Filtrationsanlage (Modell SHZ-DIII) handelt es sich in der Regel um einen Vakuumfilter, der aus einem Brinell-Trichter (Polypropylen, PP oder Glas, Volumen 0,1–5 l), einer Membran (PTFE oder Zellulose, Porengröße 0,1–1 µm), einer Saugfilterflasche (Glas, Volumen 0,5–10 l), einer Vakuumpumpe (Leistung 0,1–0,5 kW, Endvakuum <10 Pa) und einem Verbindungsschlauch (PTFE, 5–10 mm Innendurchmesser) besteht. Das Funktionsprinzip basiert auf einem Unterdruck (0,05–0,08 MPa), die Lösung wird durch eine Filtermembran (Filtrationsrate 1–10 mL/s), eine Matrize (Zellulosemembran) und ihr Sediment (H₂WO₄) aufgefangen und die Flüssigkeit wird in einem Saugfilterkolben aufgefangen. PTFE-Membranen (pH 1–14) vermeiden Verunreinigungen (Fe <5 ppm) und Glastrichter (Reinheit > 99,5 %) sorgen für Sauberkeit (C <5 ppm).

Der Prozess beginnt, nachdem die Vorlage reagiert wurde. Eine Suspension mit Template (Cellulose, 0,1–1 g) und H₂WO₄ (pH 4–6) wurde in einen Brinell-Trichter gegossen und mit einer PTFE-Membran (Porengröße 0,45 µm, Reinheit Ra <0,5 µm) vorbeschichtet. Die Vakuumpumpe (Vakuumgrad 0,05–0,08 MPa) wurde gestartet, 5–20 Minuten lang filtriert und das Filtrat aufgefangen (Rückgewinnungsrate > 98%). Der Schablonenkuchen (1–5 mm Dicke) wurde 3–5 Mal mit deionisiertem Wasser (50–200 mL, Leitfähigkeit <10 µS/cm) gewaschen, um Na⁺ und Cl⁻ (<10 ppm) zu entfernen. Nach 2–5 Minuten Saugen und Filtrieren sinkt der Feuchtigkeitsgehalt des Kuchens auf 20–30 %. Die Schablone wurde in die Trocknung (60–80 °C) überführt und mit Membran und Trichter (Ethanol, Rest < 1 mg/cm²) gereinigt. Neutralisation von Abfällen (pH 6–8). Der Prozess erfordert eine Belüftung (Luftmenge 200 m³/h) und

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

eine Staubkontrolle ($<1 \text{ mg/m}^3$). Die Reinheit ($>99,9\%$) und Morphologie (Porosität $>50\%$) wurden mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nachgewiesen.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für die Effektivität der Filtration. Die Porengröße der Membran betrug $0,1\text{--}1 \mu\text{m}$, das Template ging verloren ($>2 \%$) und war zu groß ($>2 \mu\text{m}$), und der Filter war langsam ($<1 \text{ mL/s}$) und zu klein ($<0,05 \mu\text{m}$). Vakuum $0,05\text{--}0,08 \text{ MPa}$, zu hohe ($>0,09 \text{ MPa}$) Membranbeschädigung (Lebensdauer <100 -fach), zu niedrige ($<0,02 \text{ MPa}$) und geringer Wirkungsgrad ($<50\%$). Die Kuchendicke beträgt $1\text{--}5 \text{ mm}$, und die Überdicke ($>10 \text{ mm}$) hat einen hohen Feuchtigkeitsgehalt ($>40 \%$). Waschvolumen $50\text{--}200 \text{ ml}$, zu viel ($>500 \text{ ml}$) ist teuer ($>0,1 \text{ USD/L}$) und zu wenig ($<20 \text{ mL}$) Verunreinigungsrückstände ($\text{Cl}^- >20 \text{ ppm}$). Die Membran benötigt PTFE (Lebensdauer >200 Zyklen) und der Trichter benötigt PP oder Glas ($\text{Fe} <5 \text{ ppm}$). Der Vorteil der Filtrationsausrüstung ist der hohe Wirkungsgrad der Abscheidung (Rückgewinnungsrate $>98\%$), der für kleine Versuche ($0,1\text{--}10 \text{ L/Charge}$) geeignet ist. Geringe Investition und einfache Wartung. Zu seinen Nachteilen gehört jedoch eine langsame Filtrationsrate ($<10 \text{ mL/s}$), die es für die Massenproduktion ($>10 \text{ L}$) ungeeignet macht. Die Membran muss ausgetauscht werden. Die Filtrationsanlage bietet eine hochreine Unterstützung für die Trennung der Wolframschablone.

7.6.6 Trocknungsanlagen

Die Trocknungsanlage dient dazu, Wasser (Feuchtigkeitsgehalt $<5\%$) und Lösungsmittel (Ethanol $<0,1\%$) aus dem Template und dessen Ablagerungen (H_2WO_4) bei der Aufbereitung von gelbem Wolfram nach der Biotemplate-Methode zu entfernen, die trockene Probe für die anschließende Wärmebehandlung ($200\text{--}500^\circ\text{C}$) vorzubereiten, die Matrizenstruktur zu schützen (Porosität $>50\%$) und die WO_3 -Topographie (Porengröße $5\text{--}100 \text{ nm}$) zu gewährleisten. Die Ausrüstung muss schonend getrocknet ($60\text{--}100^\circ\text{C}$), gleichmäßig erhitzt (Abweichung $<\pm 2^\circ\text{C}$) und wenig verschmutzt ($\text{Fe} <5 \text{ ppm}$) sein, um ein Schrumpfen der Schablone ($<10 \%$) und Rissbildung im Sediment ($<2 \%$) zu vermeiden.

Die Trocknungsanlage (Modell DGG-9070) ist in der Regel ein Vakuumtrockenschrank, der aus einer Kammer (Edelstahl 304, Volumen $10\text{--}100 \text{ L}$), einem Heizrohr (Nichrom, Leistung $0,5\text{--}2 \text{ kW}$), einer Vakuumpumpe (Saugvermögen $1\text{--}10 \text{ l/s}$, Endvakuum $<100 \text{ Pa}$), einer Wanne (Aluminiumoxid, Reinheit $>99,5\%$), einem Thermostat (PID, Genauigkeit $\pm 1^\circ\text{C}$) und einem Ventilator (Luftmenge $100\text{--}500 \text{ m}^3/\text{h}$) besteht. Das Funktionsprinzip basiert auf der Niedertemperatur-Vakuumtrocknung, bei der das Heizrohr auf $60\text{--}100^\circ\text{C}$ erhitzt wird und das Vakuum den Siedepunkt (Wasser $<50^\circ\text{C}$) senkt und die Verdampfung von Wasser beschleunigt ($0,1\text{--}1 \text{ g/min}$). Die Aluminiumoxid-Wannen verhindern Verunreinigungen ($\text{Al} <5 \text{ ppm}$) und der Lüfter sorgt für eine gleichmäßige Temperatur (Abweichung $<\pm 2^\circ\text{C}$). Zu den Sicherheitsvorrichtungen gehören ein Übertemperaturschutz ($>120^\circ\text{C}$ stromlos) und ein Vakuum-Überdruckventil ($>0,1 \text{ MPa}$).

Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung der Vorlage. Die filtrierte Schablone (mit H_2WO_4 , Feuchtigkeitsgehalt $20\text{--}30 \%$) wird in eine Aluminiumoxidwanne (Dicke $<5 \text{ mm}$) eingelegt und vorgereinigt (Ethanol, Restgehalt $<0,1 \text{ mg/cm}^2$). Der Trockenofen wurde auf $<100 \text{ Pa}$ evakuiert, auf $60\text{--}80^\circ\text{C}$ (Heizleistung $2\text{--}5^\circ\text{C/min}$) eingestellt und $4\text{--}12$ Stunden lang getrocknet.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Feuchtigkeitsgehalt < 5 %). Der Ventilator arbeitet (200–300 m³/h) und behält die Gleichmäßigkeit bei (Abweichung <± 2 °C). Nach dem Trocknen wird die Schablone auf <40 °C (N₂ 100 sccm) abgekühlt und in einen Muffelofen (200–500 °C) überführt. Reinigung der Kammer (Druckluft, Rest < 0,1 mg/cm²). Der Prozess erfordert eine Belüftung (Luftmenge 200 m³/h) und eine Staubkontrolle (<1 mg/m³). Die Morphologie (Porosität >50%) und die spezifische Oberfläche (20–80 m²/g) wurden mittels REM und BET bestimmt.

Die Optimierung wichtiger Parameter ist entscheidend für das Trocknungsergebnis. Die Trocknungstemperatur beträgt 60–80 °C, zu hoch (>100 °C) für die Schablonenschrumpfung (>10%), zu niedrig (< 40 °C) für längere Zeit (> 24 Stunden). Das Vakuumniveau < 100 Pa, ein zu hoher (>500 Pa) Feuchtigkeitsrückstand (>10%). Die Dicke der Palette beträgt < 5 mm, die Dicke ist zu dick (>10 mm) und die Trocknung ist ungleichmäßig (Feuchtigkeitsgehalt > 10%). Die Genauigkeit der Temperaturregelung beträgt ± 1 °C und die Abweichung >±5 °C Topographieschädigung (Abweichung des Porendurchmessers >20 %). Der Ventilator hat ein Luftvolumen von 200–300 m³/h und eine Temperaturabweichung von >±5°C, wenn diese zu gering ist (<100 m³/h). Das Palettenmaterial muss aus Aluminiumoxid (Al <5 ppm) bestehen. Die Vorteile der Trocknungsanlage sind die schonende Trocknung (Schablonenschädigung <5%) und die Unterstützung von WO₃ mit hoher Porosität (>50%). Moderate Investition und einfache Wartung. Zu den Nachteilen gehört jedoch ein höherer Energieverbrauch (0,1–0,5 kWh/kg). Aufgrund der langen Trocknungszeit (4–12 Stunden) ist es für große Chargen (>1 kg/Charge) ungeeignet. Die Trocknungsanlage unterstützt zuverlässig bei der Vorbehandlung von Wolframschalungen.

7.7 Ausrüstung zur Charakterisierung

Charakterisierungsgeräte für gelbes Wolfram (WO₃) werden verwendet, um seine physikalischen und chemischen Eigenschaften zu analysieren, einschließlich Kristallform, Morphologie, Mikrostruktur und optische Eigenschaften, um sicherzustellen, dass das Material die Anforderungen von Anwendungen wie Photokatalyse (Degradationseffizienz >85 %), elektrochrome (Färbefeffizienz >50 cm²/C) und Sensoren (Nachweisgrenze <1 ppm) erfüllt. Charakterisierungsgeräte erfordern eine hohe Genauigkeit (<±1 % Fehler), eine hohe Auflösung (<1 nm) und Stabilität (5000 Stunden Dauerbetrieb) um die Reinheit (>99,9 %), die Partikelgröße (20–200 nm), die Porosität (>50 %) und die Bandlücke (2,6–2,8 eV) von WO₃ zu überprüfen.

7.7.1 Röntgendiffraktometer

Die Röntgenbeugung (XRD) wird verwendet, um die Kristallstruktur, die Phasenzusammensetzung und die Korngröße (20–200 nm) von WO₃ zu analysieren, um seine Kristallform (z. B. monokline, Ebenenabstand 0,38 nm) und sein Verhältnis (>80 %) zu bestätigen, um die Leistungsstabilität des Materials zu bewerten (photokatalytischer Wirkungsgrad >85 %). Das Gerät benötigt eine hohe Winkelauflösung (<±0,01°) und ein starkes Signal (Zählrate > 10⁴ cps).

Die XRD-Struktur (Modell Bruker D8 Advance) besteht aus einer Röntgenröhre (Cu K α , Wellenlänge

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1,5406 Å, Leistung 1–4 kW), einem Probenstisch (Drehzahl 0–60 U/min), einem Detektor (LynxEye, Winkelauflösung $\pm 0,01^\circ$), einem Monochromator (Graphit, $K\beta$ -Eliminierung) und einem Datenverarbeitungssystem (DIFFRAC. EVA-Software). Das Funktionsprinzip basiert auf der Bragg-Beugung ($2d \sin\theta = n\lambda$), die WO_3 -Kristallebene reflektiert Röntgenstrahlen, der Detektor zeichnet die Beugungsspitzen auf (z.B. $2\theta = 23,1^\circ$, (002) Ebene) und die Kristallform und Korngröße werden analysiert (Scherrer-Formel, $D = K\lambda/\beta\cos\theta$). Durch die Drehung des Tisches werden Orientierungseffekte reduziert (Abweichung $< 5\%$). Der Monochromator verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis ($> 100:1$).

Der Prozess beginnt mit der Probenvorbereitung. WO_3 Pulver (0,1–1 g) oder Folie (1–10 cm^2), gemahlen (Partikelgröße $< 10 \mu m$) oder flach ($R_a < 0,5 \mu m$) auf einem Probenstisch (siliziumbasiert, Reinheit $> 99,9\%$). Kalibrieren Sie das Gerät (Standard-Si, 2θ Abweichung $< \pm 0,01^\circ$) und stellen Sie den Scanbereich 10–80° ein (Schrittweite $0,02^\circ$, Geschwindigkeit 0,1–1°/min). Scannen Sie 1–2 Stunden lang und zeichnen Sie das Beugungsmuster auf. Die Software analysiert die Peakposition (Fehler $< \pm 0,01^\circ$), die Intensität ($> 10^3$ cps) und die Breite auf halber Höhe ($\beta < 0,2^\circ$), um die Kristallform (monokline Ratio $> 80\%$) und die Korngröße (20–200 nm) zu bestimmen. Probenwäsche (Ethanol, Rest $< 0,1 mg/cm^2$), Geräewartung (Kalibrierung pro Monat, Kosten 50 USD). Der Prozess muss sauber sein (Staub $< 0,1 mg/m^3$). Die Daten wurden mit der JCPDS-Karte (83-0950) verglichen, um die Reinheit von WO_3 ($> 99,9\%$) zu verifizieren.

Die Optimierung kritischer Parameter ist entscheidend für die Qualität der Analyse. Die Scanschrittgröße beträgt $0,02^\circ$, was zu groß ist ($> 0,1^\circ$) und eine geringe Auflösung aufweist (Peak-Überlappung $> 10\%$). Die Scangeschwindigkeit beträgt 0,1–1°/min, und das Signal-Rausch-Verhältnis ($< 50:1$) ist niedrig ($> 2^\circ/min$) und zu schnell ($2^\circ/min$). Die Probendicke beträgt 0,1–1 mm, ist zu dünn ($< 0,05 mm$) und das Signal ist schwach ($< 10^3$ cps). Röntgenleistung 1–4 kW, zu hohe ($> 5 kW$) Probenschädigung ($> 1\%$) Der Tisch wurde von 0 bis 60 U/min gedreht und der Orientierungsfehler ($> 10\%$) war zu gering ($< 10 U/min$). Für Monochromatoren wird Graphit ($K\beta < 1\%$) benötigt. Der Vorteil der XRD besteht darin, dass es sich um eine zerstörungsfreie Prüfung und eine genaue Analyse der Kristallform handelt (Fehler $\pm 0,01^\circ$). Die Investition ist hoch (10 bis 500.000 US-Dollar pro Einheit), aber die Lebensdauer ist lang (> 10 Jahre). Zu den Nachteilen gehören jedoch lange Untersuchungszeiten (1–2 Stunden/Probe). Die Probe muss homogen sein (eine Abweichung $> 10\%$ beeinflusst die Genauigkeit). XRD ermöglicht eine zuverlässige Charakterisierung der WO_3 -Kristallstruktur.

7.7.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde verwendet, um die Oberflächenmorphologie, die Partikelgröße (20–200 nm) und die Porosität ($> 50\%$) von WO_3 zu beobachten, um den Einfluss seiner Mikrostruktur auf die Photokatalyse (spezifische Oberfläche $> 50 m^2/g$) und die Sensorleistung zu bewerten. Das Gerät erfordert eine hohe Auflösung ($< 1 nm$) und eine große Tiefenschärfe ($> 1 \mu m$).

Die REM-Struktur (Modell JEOL JSM-7800F) besteht aus einer Elektronenkanone (Feldemission, Beschleunigungsspannung 0,5–30 kV), einem Linsensystem (elektromagnetische Linse, Auflösung 0,8 nm), einer Probenkammer (Vakuum $< 10^{-4} Pa$), einem Detektor (Sekundärelektron SE, Rückstreuung BSE)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

und einem Bildverarbeitungssystem (Auflösung 1024×1024). Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass ein Elektronenstrahl die Probe abtastet, Sekundärelektronen anregt und der Detektor ein topographisches Bild erzeugt (Vergrößerung 10^2 – 10^6). Das Probenkammervakuum vermeidet Elektronenstreuung ($<10^{-4}$ Pa). Der Feldwerfer bietet eine hohe Helligkeit ($>10^9$ A/m²·sr) und gewährleistet eine Auflösung (<1 nm).

Das Verfahren beginnt mit der Probenvorbereitung. WO₃-Pulver (0,01–0,1 g), dispergiert in Ethanol (0,1–1 mg/ml) und tropfenbeschichtet auf Siliziumwafern (1×1 cm²) oder gefilmt (1–10 cm²) für die direkte Fixierung. Leitfähige Behandlung der Probe (Vergoldung, Dicke 5–10 nm, Kosten 10 USD). Vakuum auf $<10^{-4}$ Pa, Beschleunigungsspannung auf 5–15 kV einstellen (Topographie), 10–30 Minuten scannen und Bilder aufnehmen (Auflösung <1 nm). Analysieren Sie die Partikelgröße (20–200 nm mit <10 % Abweichung), die Porosität (>50 %) und die Oberflächengleichmäßigkeit (<5 % Abweichung). Es wurden Proben entnommen und gewaschen (Ethanol, Restgehalt $<0,1$ mg/cm²). Instrumentenkalibrierung (pro Monat, Standardmuster, Kosten 50 USD). Der Prozess muss sauber sein (Staub $<0,1$ mg/m³). Die Bilder wurden mit der Software ImageJ analysiert (Partikelgrößenverteilung <10 %).

Die Optimierung von Schlüsselparametern ist für die Topographieanalyse unerlässlich. Die Beschleunigungsspannung beträgt 5–15 kV, eine zu hohe (>20 kV) Probenschädigung (>5 %), eine zu niedrige (<2 kV) und eine geringe Auflösung (>5 nm). Das Vakuumniveau $<10^{-4}$ Pa, zu hoch ($>10^{-3}$ Pa) und das Bild ist verschwommen (>10 %). Die Dicke der Vergoldung beträgt 5–10 nm, und die Dicke (>20 nm) maskiert die Topographie (>10 %). Die Scanzeit beträgt 10 bis 30 Minuten, und das Signal-Rausch-Verhältnis ist niedrig ($<50:1$), wenn es zu kurz ist (<5 Minuten). Die Oberfläche der Probe sollte flach sein (Ra $<0,5$ μm). Die Vorteile des REM sind die hohe Auflösung (<1 nm) und die intuitive Topographie (Porosität >50 %). Die Investition ist hoch (20-1 Mio. US-Dollar/Stück) und die Lebensdauer ist lang (>10 Jahre). Zu den Nachteilen gehört jedoch, dass die Probe elektrisch behandelt werden muss (Kosten 10 USD/Probe). Der Erfassungsbereich ist begrenzt (<1 cm²). REM ermöglicht eine genaue Charakterisierung der WO₃-Topographie.

7.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde verwendet, um die innere Mikrostruktur, den Gitterabstand (0,38 nm) und die Defekte (z. B. Versetzungen <1 %) von WO₃ zu analysieren, um seine Nanometergröße (20–200 nm) und Kristallform (monoklines Verhältnis >80 %) zu überprüfen. Das Gerät erfordert Funktionen für ultrahohe Auflösung ($<0,1$ nm) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS).

Die TEM-Struktur (Modell FEI Tecnai G2 F20) besteht aus einer Elektronenkanone (Feldfeuerung, Beschleunigungsspannung 80–200 kV), einem Linsensystem (Auflösung 0,1 nm), einem Probentisch (doppelte Neigung $\pm 45^\circ$), einem Detektor (CCD, Auflösung 4096×4096), einem Vakuumsystem ($<10^{-5}$ Pa) und einem EELS-Modul (Energieauflösung $<0,5$ eV). Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass der Elektronenstrahl eine dünne Probe (Dicke <100 nm) durchdringt, um ein Beugungsmuster (Kristallform) und ein hochauflösendes Bild (Gitter) zu erzeugen. Das Vakuumsystem vermeidet Elektronenstreuung

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(<10⁻⁵ Pa). EELS-Analyse der elementaren Zusammensetzung (W:O-Verhältnis ≈1:3).

Das Verfahren beginnt mit der Probenvorbereitung. WO₃-Pulver (0,01–0,1 mg) wurde in Ethanol (0,1 mg/ml) dispergiert und auf ein Kupfernetz (Porengröße 0,1–1 μm, Kosten 20 USD/Tablette) getropft. Dünnschicht (< 100 nm) mit Ionenverdünnung (Ar⁺, 5 kV, Kosten 50 \$). Vakuum auf <10⁻⁵ Pa, Beschleunigungsspannung auf 100–200 kV einstellen, Bild für 5–30 Minuten aufnehmen und hochauflösende Bilder (Gitterabstand 0,38 nm) und selektive Elektronenbeugung (SAED) aufnehmen. EELS wurde verwendet, um den W- und O-Gehalt zu ermitteln (Fehler <±1%). Die Probe wurde entnommen und das Kupfergewebe wiedergewonnen (>90%). Instrumentenkalibrierung (pro Woche, Standard-Au, Kosten 100 \$). Der Prozess muss sauber sein (Staub< 0,1 mg/m³). Es wurden Daten zur Korngröße (20–200 nm, Abweichung <5%) und Defekten (<1%) durchgeführt.

Die Optimierung von Schlüsselparametern ist für die Strukturanalyse unerlässlich. Beschleunigungsspannung 100–200 kV, zu hohe (>300 kV) Probenzerstörung (>5%), zu niedrige (<50 kV), niedrige Auflösung (>0,5 nm). Die Probendicke < 100 nm, und das Bild ist verschwommen (>10 %), wenn es zu dick ist (>200 nm). Das Vakuumniveau liegt bei < 10⁻⁵ Pa, und die Elektronenstreuung (>5%) ist zu hoch (>10⁻⁴ Pa). Die Bildgebungszeit beträgt 5 bis 30 Minuten, und das Signal-Rausch-Verhältnis ist niedrig (<50:1), wenn es zu kurz ist (<2 Minuten). Porengröße des Kupfergewebes 0,1–1 μm, übermäßiger (>2 μm) Probenverlust (>10 %). Die Vorteile von TEM sind die ultrahohe Auflösung (<0,1 nm) und die klare innere Struktur (Gitterabweichung <1%). Die Investition ist extrem hoch (50-2 Millionen US-Dollar/Einheit) und die Lebensdauer ist lang (> 10 Jahre). Zu den Nachteilen gehört jedoch die komplexe Probenvorbereitung (50 USD pro Probe für > 1 Stunde). Der Nachweisbereich ist klein (<1 μm²). TEM ermöglicht eine detaillierte Charakterisierung der WO₃-Mikrostruktur.

7.7.4 UV-Vis-Spektralphotometer

Ultraviolett-sichtbare Spektralphotometer (UV-Vis) werden verwendet, um die optischen Eigenschaften von WO₃ zu messen, einschließlich der Bandlücke (2,6–2,8 eV), des Absorptionskoeffizienten (>10⁴ cm⁻¹) und der Durchlässigkeit (>80 %), um seine photokatalytische (Bandlücke ist für sichtbares Licht geeignet) und elektrochrome Leistung zu bewerten. Das Gerät erfordert eine hohe Wellenlängengenauigkeit (<±0,5 nm) und einen weiten Spektralbereich (200–1100 nm).

Die UV-Vis-Struktur (Modell Shimadzu UV-2600) besteht aus einer Lichtquelle (Deuterium + Halogen, 200–1100 nm), einem Monochromator (Gitter, Wellenlängenauflösung 0,1 nm), einer Probenzelle (Quarz, Dicke 1–10 mm), einem Detektor (PMT+InGaAs, Empfindlichkeit >10⁻⁴ Abs) und einem Datenverarbeitungssystem (UVProbe-Software). Das Funktionsprinzip basiert auf dem Lambert-Beale-Gesetz ($A = \epsilon lc$), WO₃ dünne Schichten oder Dispersionen absorbieren Licht, die Absorption wird aufgezeichnet (0–2 Abs) und die Bandlücke wird berechnet (Tauc-Formel, $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$). Quarzpool (Reinheit>99,9%) zur Vermeidung von Kontaminationen (Si<1 ppm).

Der Prozess beginnt mit der Probenvorbereitung. WO₃ dünne Schicht (1–10 cm², Dicke 10–1000 nm), die in einer Quarzzone fixiert ist, oder Pulver (0,1–1 mg/ml), dispergiert in Wasser (Leitfähigkeit<10

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$\mu\text{S}/\text{cm}$). Kalibrieren Sie das Gerät (Basislinienkorrektur, Fehler $\leq \pm 0,1 \%$) bei einer eingestellten Wellenlänge von 200–800 nm (Schritte von 0,5 nm, Geschwindigkeit 100–1000 nm/min). Scannen Sie 5–10 Minuten lang und zeichnen Sie das Absorptionsspektrum auf. Die Software analysiert die Bandlücke (2,6–2,8 eV, Fehler $\leq \pm 0,01$ eV) und den Transmissionsgrad ($>80\%$). Probenwäsche (Ethanol, Rest $< 0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$), Wiederverwendung von Quarzzellen (> 1000 Zyklen). Gerätewartung (pro Monat, Kalibrierung der Lichtquelle, Kosten 50 \$) Der Prozess muss sauber sein (Staub $< 0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$). Daten zur Überprüfung der photokatalytischen Leistung (Absorptionsgrenze < 450 nm).

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist für die optische Analyse von entscheidender Bedeutung. Der Wellenlängenschritt beträgt 0,5 nm und der Bandlückenfehler ($>0,1$ eV) ist zu groß (>2 nm). Die Scangeschwindigkeit beträgt 100–1000 nm/min, und das Signal-Rausch-Verhältnis ist niedrig ($<50:1$), wenn es zu schnell ist (>2000 nm/min). Die Probenkonzentrationen betragen 0,1–1 mg/ml und die Streuung ($>10\%$) war zu hoch (>5 mg/ml). Die Leistung der Lichtquelle ist stabil (schwankt $\leq \pm 1\%$). Die Dicke der Quarzzelle beträgt 1–10 mm, und die Absorptionsabweichung ($>5\%$) ist zu dick (>20 mm). Die Vorteile von UV-Vis sind die schnelle Detektion (< 10 Minuten) und die hohe Bandlückengenauigkeit ($\leq \pm 0,01$ eV). Die Investition ist moderat (1–50.000 US-Dollar/Einheit) und die Bedienung ist einfach. Zu den Nachteilen gehört jedoch die begrenzte Nachweisdicke. Flüssige Proben müssen homogen sein (eine Abweichung $> 10 \%$ beeinträchtigt die Genauigkeit). UV-Vis ermöglicht eine effiziente Charakterisierung der optischen Leistung von WO_3 .

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities (wt% , max.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 8 Forschung zum Nachweisprinzip von gelbem Wolfram/gelbem Wolframoxid

Als Funktionsmaterial muss Wolfram (WO_3) aufgrund seiner Anwendungen in der Photokatalyse (Degradationseffizienz $>85\%$), elektrochromen (Färbefeffizienz $>50\text{ cm}^2/\text{C}$) und Sensoren (Nachweisgrenze $<1\text{ ppm}$) genau auf seine chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur und optischen Eigenschaften getestet werden, um eine hohe Reinheit ($>99,9\%$), spezifische Morphologie (Partikelgröße $20\text{--}200\text{ nm}$, Porosität $>50\%$) und Bandlücke ($2,6\text{--}2,8\text{ eV}$). Die Untersuchung der Nachweisprinzipien umfasst eine Vielzahl von Methoden, unter denen die Spektroskopie aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit ($<1\text{ ppm}$), ihrer Zerstörungsfreiheit und ihres schnellen Ansprechverhaltens ($<1\text{ Minute}$) zum Mainstream geworden ist. Dieses Kapitel konzentriert sich auf die Anwendung der Spektroskopie bei der Detektion von gelbem Wolfram und analysiert die Prinzipien, Geräte, Abläufe, Vor- und Nachteile der Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) und der Raman-Spektroskopie, kombiniert mit professionellen Daten und Laborpraxis.

8.1 Wolframdetektion - Spektroskopie

Die Spektroskopie dient der Detektion der elementaren Zusammensetzung, der Kristallstruktur, des Schwingungsmodus und der elektronischen Struktur von WO_3 durch seine Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen (Röntgen, sichtbares Licht, Infrarot usw.) und eignet sich für Pulver ($0,1\text{--}1\text{ g}$), dünne Schichten (Dicke $10\text{--}1000\text{ nm}$) und Nanostrukturen (Partikelgröße $20\text{--}200\text{ nm}$). Die Methode erfordert eine hohe Auflösung ($<0,1\text{ eV}$), eine niedrige Nachweisgrenze ($<1\text{ ppm}$) und Robustheit (Wiederholgenauigkeit $>99\%$), um die chemische Reinheit ($\text{W}:\text{O}\text{-Verhältnis} \approx 1:3$) und die physikalischen Eigenschaften (monokline $>80\%$) zu überprüfen. Die spektroskopische Analyse umfasst die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA), die Raman-Spektroskopie, die Ultraviolett-sichtbare

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Spektroskopie (UV-Vis) usw., und dieser Abschnitt konzentriert sich auf die Anwendung der RFA- und Raman-Spektroskopie bei der Detektion von gelbem Wolfram.

8.1.1 Wolframdetektion - Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) regt WO_3 -Proben mit hochenergetischer Röntgenstrahlung an, Elektronenübergänge in den inneren Schichten der Atome erzeugen charakteristische Fluoreszenz, detektieren den Gehalt an W, O und anderen Verunreinigungselementen (Fe, Na < 5 ppm) und bewerten die chemische Zusammensetzung und Reinheit (> 99,9 %). Die $L\alpha$ -Linie des W-Atoms (ca. 8,4 keV) ist das Hauptdetektionsziel, und die $K\alpha$ -Linie des O-Atoms (ca. 0,52 keV) wird zur Unterstützung der Analyse verwendet. Die Methode basiert auf dem proportionalen Verhältnis zwischen Fluoreszenzintensität und Elementkonzentration ($I = k \cdot C$) in Kombination mit der Standardkurvenquantifizierung (Fehler $\leq \pm 1\%$).

Verwandte Geräte für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die RFA-Ausrüstung (Modell Bruker S8 TIGER) besteht aus einer Röntgenröhre (Rh-Target, Leistung 1–4 kW, Energie 10–50 keV), einer Probenkammer (Vakuum oder He-Atmosphäre, Volumen 10–100 cm^3), einem Kristallteiler (LiF, Energieauflösung < 0,1 keV), einem Detektor (Proportionalzähler oder Siliziumdrift SDD, Empfindlichkeit $> 10^4$ cps) und einem Datenverarbeitungssystem (SPECTRAplus-Software). Das Vakuumsystem (< 10 Pa) reduziert die Luftaufnahme (O-Signalverstärkung > 50%). Der SDD-Detektor erhöht die Nachweisgrenze für niedrige Z-Elemente (O) (< 100 ppm).

Verfahren zur Röntgenfluoreszenzspektroskopie

- 1. Probenvorbereitung:** WO_3 -Pulver (0,5–2 g) wird in dünne Bleche (2–5 cm Durchmesser, 0,1–1 mm Dicke, Druck 10 MPa) oder dünne Folien (1–10 cm^2) gepresst, die direkt auf dem Probentisch platziert werden (Polypropylensubstrat, Reinheit > 99,9 %). Die Probenoberfläche ist flach ($Ra < 0,5 \mu m$), um Signalstreuung (> 5%) zu vermeiden.
- 2. Gerätekalibrierung:** Verwenden Sie eine Standardprobe (reines WO_3 , W > 99,99 %), um die Peaks W $L\alpha$ (8,4 keV) und O $K\alpha$ (0,52 keV) zu kalibrieren (Fehler $\leq \pm 0,01$ keV). Die Leistung der Röntgenröhre ist auf 2 kW eingestellt und der Strom beträgt 50 mA.
- 3. Messung:** Die Probe wird in die Probenkammer gegeben, auf < 10 Pa vakuumiert und der Scanenergiebereich beträgt 0,5–20 keV (0,01 keV-Schritte, Zeit 10–30 sec/point). Es wurden Fluoreszenzspektren aufgezeichnet und die Intensität von W, O und Verunreinigungen (Fe, Na) analysiert.
- 4. Datenanalyse:** Die Software passte die Peakfläche an (Fehler $\leq \pm 1\%$) an und in Kombination mit der Standardkurve wurde der Gehalt berechnet (W $\approx 72,2$ Gew.%, O $\approx 27,8$ Gew.-%). Es wurden Verunreinigungen nachgewiesen (Fe < 5 ppm, Na < 10 ppm).
- 5. Weiterverarbeitung:** Probenentnahme, Waschen (Ethanol, Rest < 0,1 mg/cm^2). Gerätewartung (Kalibrierung pro Monat, Kosten 100 \$) Der Prozess muss sauber sein (Staub < 0,1 mg/m^3).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Optimierung von Schlüsselparametern für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie

- **Röntgenenergie:** 10 – 50 keV, zu hohes (>60 keV) Substrat 2 (>10%), zu niedriges (<5 keV) O-Signal schwach (<10³ cps).
- **Probendicke:** 0,1–1 mm, zu dünn (<0,05 mm) mit unzureichendem Signal (<10³ cps), zu dick (>2 mm), selbstabsorbierend (>5%).
- **Messzeit:** 10–30 Sekunden/Punkt, zu kurz (<5 Sekunden) und geringes Signal-Rausch-Verhältnis (<50:1).
- **Vakuumgrad:** <10 Pa, zu hohe (>100 Pa) O Erfassungshöhenbegrenzung (>500 ppm).
- **Empfindlichkeit des Detektors:** >10⁴ cps, Fehler >5% unter 10³ cps.

Vor- und Nachteile der Röntgenfluoreszenzspektroskopie

- **Vorteile:** Zerstörungsfreie Prüfung, schnell (<5 min/Probe), hohe Empfindlichkeit (W>99,9%, Verunreinigungen <5 ppm). Geeignet für Pulver und Folien (Ausbeute > 95%).
- **Nachteile:** hohe Investition (10 bis 500.000 US-Dollar/Einheit). Die Nachweisgrenze des leichten Elements (O) ist begrenzt (>100 ppm). Die Probe muss flach sein (Ra>1 µm Fehler >10%).
- **Anwendung:** RFA ermöglicht eine genaue Charakterisierung der elementaren Zusammensetzung des gelben Wolframs für die Qualitätskontrolle (Reinheit > 99,9%).

8.1.2 Wolframdetektion - Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie regt die molekulare Schwingung WO₃ per Laser an, um ihre charakteristischen Schwingungsmoden (z. B. W-O-W-Teleskopschwingung, ca. 807 cm⁻¹) zu detektieren und analysiert die Kristallstruktur (monoklist, hexagonal), das Kristallformverhältnis (monokin >80 %) und die Defekte (z. B. Sauerstofffehlstellung <1 %). Die Methode basiert auf der Raman-Streuung ($\Delta\nu = \nu_0 - \nu_s$), die O-W-O-Biegungs- (270 cm⁻¹) und W=O-Dehnungspeaks (807 cm⁻¹) von WO₃ werden für qualitative Polymorphe verwendet, und die amorphen Peaks werden verbreitert (> 50 cm⁻¹ bei halber Höhe). Hohe Empfindlichkeit (<1 ppm) ohne Probenzerstörung.

Das Raman-Spektrometer (Modell Horiba LabRAM HR Evolution), die mit der Raman-Spektroskopie verbundene Ausrüstung, besteht aus einem Laser (532 nm oder 785 nm, Leistung 1–100 mW), einem Mikroskop (Objektiv 10×–100 ×, Auflösung <1 µm) und einem Gitter (1800 g/mm, Wellenzahlauflösung < 0,5 cm⁻¹), Detektor (CCD, Empfindlichkeit >10⁴ cps) und Datenverarbeitungssystem (LabSpec-Software). Der 532-nm-Laser ist für WO₃ (Bandgap 2,6–2,8 eV) geeignet, und 785 nm reduziert die Fluoreszenzinterferenz (<10 %). Mikroskopie für die Mikroanalytik (<1 µm²).

Funktionsweise der Raman-Spektroskopie

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1. **Probenvorbereitung:** WO₃-Pulver (0,01–0,1 g), abgeflacht (Ra<0,5 μm) oder dünne Schicht (1–10 cm²) auf einem Objektträger (Reinheit>99,9 %). Es ist keine leitfähige Behandlung erforderlich, um die Oberfläche sauber zu halten (C<1 ppm).
2. **Gerätekalibrierung:** Die Wellenzahlen (Fehler <± 0,5 cm⁻¹) wurden mit Standardsilizium (520,7 cm⁻¹) kalibriert. Stellen Sie die Wellenlänge des Lasers auf 532 nm und die Leistung auf 5–10 mW ein (vermeiden Sie Verbrennungen der Probe, <1%).
3. **Messungen:** Fokusprobe (Objektiv 50 ×, Tiefe < 1 μm), Scanbereich 100–1000 cm⁻¹ (0,5 cm⁻¹ Schritte, Akkumulationszeit 10–60 Sekunden). Es wurden Raman-Spektren aufgezeichnet und charakteristische Peaks (270, 715, 807 cm⁻¹) detektiert.
4. **Datenanalyse:** Software-Baseline-Korrektur (Fehler <±1%), Anpassung der Peakposition (Fehler <±0,5 cm⁻¹) und Breite auf halber Höhe (<20 cm⁻¹). Bestätigung von Polymorphen (monokline, 807 cm⁻¹ Intensität>10³ cps) und Defekten (extra Peak<1%)
5. **Weiterverarbeitung:** Probenentnahme, Waschen (Ethanol, Rest< 0,1 mg/cm²). Wartung des Lasers. Der Prozess muss sauber sein (Staub< 0,1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern für die Raman-Spektroskopie

- **Laserleistung:** 5–10 mW, zu hohe (>50 mW) thermische Schädigung der Probe (>5%), zu niedriges (<1 mW), schwaches Signal (<10³ cps).
- **Wellenzahlbereich:** 100–1000 cm⁻¹, zu schmale (<500 cm⁻¹) verpasste Peaks (>10 %).
- **Akkumulationszeit:** 10–60 Sekunden, zu kurz (<5 Sekunden), geringes Signal-Rausch-Verhältnis (<50:1).
- **Objektivvergrößerung:** 50×–100 ×, zu niedrige (<10×) und niedrige Auflösung (>5 μm).
- **Gitterdichte:** 1800 g/mm, weniger als 600 g/mm Auflösungsunterschied (>2 cm⁻¹).

Vor- und Nachteile der Raman-Spektroskopie

- **Vorteile:** zerstörungsfrei, schnell (<1 min/Punkt), Mikroanalytik (<1 μm²). Hohe Empfindlichkeit (<5% Abweichung der Kristallform) sowohl für kristallines als auch für amorphes WO₃.
- **Nachteile:** hohe Investition (10 bis 500.000 US-Dollar/Einheit). Die Fluoreszenzinterferenz muss für den Laser optimiert werden. Die Oberflächenrauheit (Ra>1 μm) reduziert das Signal (>10%).
- **Anwendung:** Die Raman-Spektroskopie ermöglicht die effiziente Charakterisierung von Wolframkristallformen und die Defektanalyse von Nanostrukturen (Partikelgröße 20–200 nm).

8.2 Wolframdetektion - Elektrochemische Analyse

Die elektrochemische Analyse misst die elektrochemischen Eigenschaften (z. B. Kapazität, elektrochrome Effizienz) und Oberflächenaktivität (spezifische Oberfläche > 50 m²/g) von WO₃ im Elektrolyten durch die Redoxreaktion von WO₃ im Elektrolyten und eignet sich für dünne Schichten (Dicke 10–1000 nm) und Nanostrukturen (Partikelgröße 20–200 nm). Das Verfahren basiert auf dem

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Strom-Potential-Verhalten der Elektrodenoberfläche, was eine hohe Empfindlichkeit (Strom $\pm 0,1 \mu\text{A}$), einen weiten Potentialbereich (-2 bis 2 V) und Stabilität (Wiederholgenauigkeit $> 99\%$) erfordert. Die elektrochemische Analyse umfasst Voltammetrie (CV), elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) usw., und dieser Abschnitt konzentriert sich auf die Anwendung der Voltammetrie bei der Detektion von gelbem Wolfram.

8.2.1 Gelbwolfram-Detektion-Vulkanammetrie

Die zyklische Voltammetrie (CV) wurde verwendet, um das Redoxverhalten, die kapazitive Leistung und die elektrochromen Eigenschaften zu analysieren, indem ein Zykluspotential an die WO_3 -Elektrode angelegt wurde, um die Stromantwort aufzuzeichnen. WO_3 reagiert in sauren (z.B. H_2SO_4 , 0,1 mol/L) oder neutralen Elektrolyten (z.B. Na_2SO_4 , 0,5 mol/L): $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$ ($0 < x < 1$) mit Farbwechsel (gelb \leftrightarrow , blau). Die CV-Kurven zeigen die Oxidationsspitzen (ca. 0,2–0,5 V vs. Ag/AgCl) und Reduktionsspitzen (ca. -0,2 bis -0,5 V), den Spitzenstrom (i_p) vs. die Sweep-Geschwindigkeit (V) ($i_p \propto V^{1/2}$), die die Diffusionskontrolle widerspiegeln, und die Peakbereichsintegration zur Berechnung der Ladekapazität ($> 100 \text{ mC/cm}^2$). Es wurden Methoden zur Bewertung des elektrochromen Wirkungsgrads ($\eta = \Delta\text{OD}/Q$, $> 50 \text{ cm}^2/\text{C}$) und der Zyklusfestigkeit (> 1000 Zyklen, Dämpfung $< 10\%$) verwendet.

Geräte für die Voltammetrie

Der Potentiostat (Modell CHI-660E) besteht aus einem Potentiometer/Stromsteuermodul (potentiometrisch $\pm 0,001 \text{ V}$, Strom $\pm 0,1 \mu\text{A}$), einem Drei-Elektroden-System (Arbeitselektrode: WO_3 Dünnschicht, Referenzelektrode: Ag/AgCl, Gegenelektrode: Pt), Elektrolysezelle (Glas oder PTFE, Volumen 50–200 mL), Datenerfassungssystem (Abtastrate $> 1 \text{ kHz}$) und Analysesoftware (CHI). Die Zelle unterstützt die N_2 -Spülung ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$). Die Workstation bietet einen weiten Potentialbereich (-2 bis 2 V) und mehrere Modi (CV, EIS, Potentiostat).

Der Operationsprozess der Voltammetrie

- Probenvorbereitung:** WO_3 -Dünnschicht (1–10 cm^2 , Dicke 10–1000 nm) wurde auf FTO-Glas abgeschieden (Widerstand 10–20 Ω/sq) und gereinigt (Ethanol, Rest $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$) oder WO_3 -Pulver (0,1–1 mg) gemischt mit Ruß, PVDF (8:1:1) beschichtet auf Kohlepapier (Fläche 1 cm^2).
- Elektrolytaufbereitung:** 0,1 mol/L H_2SO_4 (pH 1–2, Leitfähigkeit $> 10 \text{ mS/cm}$) oder 0,5 mol/L Na_2SO_4 (pH 6–7), deionisiertes Wasser (Leitfähigkeit $< 10 \mu\text{S/cm}$). Spülen Sie 5 Minuten lang mit N_2 ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$).
- Gerätekalibrierung:** Kalibrieren Sie die Ag/AgCl-Referenzelektrode (Potential 0,197 V vs. SHE, Fehler $\leq \pm 2 \text{ mV}$). Stellen Sie das Potentialfenster von -0,8 bis 0,8 V und die Sweep-Geschwindigkeit von 10 bis 100 mV/s ein.
- Messung:** Drei Elektroden werden in der Zelle (5–10 mm Abstand) mit WO_3 als Arbeitselektrode platziert. Lassen Sie den CV 5–10 Zyklen lang laufen und zeichnen Sie die Strom-Potential-Kurve auf (Spitzenstrom 0,1–1 mA/ cm^2). Analysiert wurden die Oxidations-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

/Reduktionspeaks (Fehler $\leq \pm 10$ mV), die Peakfläche (Ladung > 100 mC/cm²) und die Zyklenstabilität (Dämpfung < 5 %).

5. **Anschließende Behandlung:** Elektrodenwasserwäsche ($\text{Cl}^- < 10$ ppm), Reinigung der Elektrolysezelle (Rest $< 0,1$ mg/cm²). Die Daten wurden mit Software ausgestattet (Kapazitätsfehler $\leq \pm 1\%$). Der Prozess erfordert eine Belüftung (200 m³/h), um den Säurenebel zu kontrollieren.

Optimierung von Schlüsselparametern der Voltammetrie

- **Potentialfenster:** -0,8 bis 0,8 V, zu breite ($\geq \pm 1$ V) Elektrodendegradation ($> 10\%$), zu schmale ($\leq \pm 0,5$ V), verpasste Spitze ($> 20\%$).
- **Sweep-Geschwindigkeit:** 10–100 mV/s, zu schnelle (> 500 mV/s), Peak-Shape-Distortion ($> 10\%$), zu langsam (< 5 mV/s) und geringer Wirkungsgrad (> 1 Stunde).
- **Elektrolytkonzentration:** 0,1–0,5 mol/L, zu hoch (> 1 mol/L) korrodiert die Elektrode ($> 5\%$), zu niedrig ($< 0,05$ mol/L) und schwacher Strom ($< 0,1$ mA/cm²).
- **Elektrodenfläche:** 1–10 cm², zu hoher (> 20 cm²) ungleichmäßiger Strom ($> 10\%$).
- **N₂Purge:** O₂ < 1 ppm, zu hohe (> 10 ppm) oxidative Interferenz ($> 5\%$).

Vor- und Nachteile der Voltammetrie

- **Vorteile:** Hohe Empfindlichkeit (Strom $\pm 0,1$ μA) zur direkten Bewertung der elektrochemischen Leistung (Kapazität > 100 mF/cm²). Schnell (< 10 min/Probe), geeignet für elektrochrome ($\eta > 50$ cm²/C).
- **Nachteile:** Leitfähiges Substrat (FTO, Kosten 10 \$/cm²) ist erforderlich. Korrosivität des Elektrolyten (H₂SO₄ muss geschützt werden, Kosten 50 \$/Zeit). Die Probenvorbereitung ist aufwendig (> 1 h).
- **Anwendung:** Die Voltammetrie ermöglicht die genaue Charakterisierung der elektrochemischen Leistung von WO₃ (Zyklusfestigkeit > 1000 Zyklen) für Sensoren und elektrochrome Bauelemente.

8.3 Andere Methoden zum Nachweis von gelbem Wolfram

Die Prüfung von gelbem Wolfram umfasst auch die thermogravimetrische Analyse (TGA), die Analyse der spezifischen Oberfläche (BET), die Infrarotspektroskopie (FTIR) und andere Methoden zur Analyse der thermischen Stabilität, der Oberflächeneigenschaften und der chemischen Bindung. Dieser Abschnitt befasst sich mit der Anwendung der thermogravimetrischen Analyse bei der Detektion von gelbem Wolfram.

8.3.1 Wolframdetektion - Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) werden die thermische Stabilität, der Feuchtigkeitsgehalt (< 1 Gew.-%), organische Rückstände ($< 0,1$ Gew.-%) und das Zersetzungsverhalten von WO₃-Proben

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

analysiert, indem die Massenänderung von WO₃-Proben unter kontrollierter Atmosphäre (N₂, Luft) und einem Heizprogramm (25–1000 °C) gemessen wird. WO₃ verliert bei < 100 °C (0,5–2 Gew.-%) Adsorptionswasser, bei 100–300 °C (<1 Gew.-%) kristallines Wasser und kann sich bei >800 °C (W₂O₅<1 %) verflüchtigen. Das Verfahren basierte auf der Masse-Temperatur-Kurve (dm/dT) zur Detektion der thermischen Zersetzungstemperatur (Fehler <±1°C) und des Rückstands (Reinheit>99,9%).

Geräte für die thermogravimetrische Analyse

Die TGA-Ausrüstung (Modell TA Instruments Q500) besteht aus einer Mikrowaage (Genauigkeit ± 0,1 µg, Kapazität 0,1–100 mg), einem Ofen (Aluminiumoxidkeramik, Temperatur 25–1200 °C, Heizrate 0,1–50 °C/min), einem Gasregelsystem (N₂ oder Luft, Durchflussrate 10–100 mL/min), einem Thermoelement (Typ K, Genauigkeit ±,5 °C) und einem Datenverarbeitungssystem (TA Universal Analysis). Aluminiumoxidtiegel (Volumen 10–100 µl, Reinheit > 99,5 %) zur Vermeidung von Kontaminationen (Al<5 ppm). N₂-Atmosphäre (O₂<1 ppm) verhindert Oxidation.

So verwenden Sie die thermogravimetrische Analyse

1. **Probenvorbereitung:** WO₃ Pulver (5–20 mg, Partikelgröße 20–200 nm) oder Filmfragmente (<10 mg) in einem Tiegel (vorkauterisiert bei 500°C, Reste < 0,1 µg). Die Proben werden getrocknet (60 °C, 2 h, Feuchtigkeitsgehalt <1%).
2. **Gerätekalibrierung:** Kalibrierwaage (Standardgewichte, Fehler <± 0,1 µg) und Temperatur (Standard In, 156,6 °C, Fehler <± 0,5 °C). Stellen Sie die N₂-Flussrate auf 50 ml/min (O₂<1 ppm) ein.
3. **Messungen:** Der Tiegel wurde auf eine Waage gestellt, um 25–1000 °C erwärmt (Rate 5–20 °C/min) und eine Masse-Temperatur-Kurve aufgezeichnet (mit einer Genauigkeit von ±0,1 µg). Analysiert wurden Feuchtigkeit (< 100 °C, <2 Gew.-%), organische Substanz (100–300 °C, <0,1 Gew.-%) und Zersetzung (>800 °C, <1 Gew.-%).
4. **Datenanalyse:** Die Software berechnet den Massenverlust (Fehler <±0,1%) und die Zersetzungstemperatur (Fehler <± 1 °C). Überprüfen Sie die WO₃-Stabilität (kein signifikanter Verlust bei >800 °C).
5. **Nachbehandlung:** Tiegelreinigung (Ultraschall, 40 kHz, Rest< 0,1 µg). Gerätewartung (alle 3 Monate, Kosten 100 \$) Der Prozess muss sauber sein (Staub< 0,1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern der thermogravimetrischen Analyse

- **Heizrate:** 5–20 °C/min, zu schnelle (>50 °C/min) Massenschwankungen (>0,1 %), zu langsam (<2 °C/min) und geringer Wirkungsgrad (>2 Stunden).
- **Probenqualität:** 5–20 mg, zu wenig (<1 mg), schwaches Signal (<10 µg), zu viel (>50 mg) und ungleichmäßige Hitze (>5%).
- **Gasdurchflussrate:** 10 – 100 mL/min, zu geringe (<5 mL/min) Oxidation (>1%), zu hohe (>200 mL/min) Probe verstreut (>0,1%).
- **Temperaturbereich:** 25–1000°C, zu schmal (<500°C), fehlende Zersetzung (>10%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Tiegelmaterial:** Aluminiumoxid (Al<5 ppm), andere Materialien (z. B. Pt) sind teurer (> 100 \$/Stück).

Vor- und Nachteile der thermogravimetrischen Analyse

- **Vorteile:** Hohe Empfindlichkeit ($\pm 0,1 \mu\text{g}$), genaue Erfassung der thermischen Stabilität ($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$) und Feuchtigkeit ($< 2 \text{ Gew.-%}$) Geeignet für Pulver und Folien (Ausbeute $> 95\%$).
- **Nachteile:** hohe Investition (5 bis 200.000 US-Dollar pro Einheit). Das Muster ist destruktiv (kann nicht wiederverwendet werden). Lange Nachweiszeit (1–2 Stunden/Probe).
- **Anwendung:** TGA bietet eine zuverlässige Charakterisierung der thermischen Stabilität von WO_3 (Zersetzung $< 1 \text{ Gew.-%}$) und Reinheitsanalyse zur photokatalytischen Materialoptimierung.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 9 Anwendungsgebiete von gelbem Wolfram/gelbem Wolframoxid

Wolfram (WO_3) ist eine wichtige Wolframverbindung, die aufgrund ihrer hohen Reinheit (>99,9 %), ihrer einheitlichen Partikelgröße (0,1–10 μm) und ihrer chemischen Stabilität (Säure- und Alkalibeständigkeit, pH 1–14) häufig in Wolframprodukten, Katalysatoren, elektrochromen Geräten, photokatalytischen Materialien und Sensoren verwendet wird. In Wolframprodukten wird Wolframgelb als Vorprodukt verwendet, das durch Reduktion, Sintern und Verarbeitung in Hochleistungs-Wolframpulver, Wolframdraht und Wolframband (Reinheit > 99,95 %) umgewandelt wird, was den Anforderungen der Beleuchtung (Lebensdauer > 2000 Stunden), der Elektronik (Leitfähigkeit > 15 % IACS) und der Luft- und Raumfahrt (Dichte > 19 g/cm^3) entspricht.

9.1 Anwendung von gelbem Wolfram in Wolframprodukten

Wolframgelb (WO_3) ist der Kernrohstoff für die Herstellung von Wolframprodukten, der durch Wasserstoffreduktion (H_2 , Reinheit 99,999 %) in Wolframpulver (Partikelgröße > 0,5–5 μm) umgewandelt und dann gesintert, gezogen oder geschmiedet wird, um Wolframdraht (Durchmesser 10–500 μm) oder Wolframstab (Länge 0,1–1 m) herzustellen, der in Hartmetall (Härte > 90 HRA) weit verbreitet ist. Filament (Zugfestigkeit > 2000 MPa) und Hochtemperaturkomponenten (Temperaturbeständigkeit > 2500°C). Die hohe Oxidationsstufe (W^{6+}) und die homogenen Partikel (0,1–10 μm) des gelben Wolframs ermöglichen eine effiziente Reduktion und Verarbeitung, und der Prozess erfordert eine strenge Kontrolle der Temperatur (600–3000 °C), der Atmosphäre ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) und der Verunreinigungen (Fe, C < 50 ppm), um die Produktleistung (Dichte > 19 g/cm^3 , Leitfähigkeit > 15 % IACS) zu gewährleisten. In diesem Abschnitt werden die spezifischen Anwendungen von gelbem Wolfram bei der Wolframpulvervorbereitung, der Wolframdrahtherstellung und der Herstellung von Wolframstab

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ausführlich erläutert.

9.1.1 Anwendung von gelbem Wolfram bei der Herstellung von Wolframpulver

Wolframmetall wird durch Wasserstoff zu Wolframmetallpulver (Partikelgröße 0,5–5 µm, Reinheit > 99,95 %) reduziert, das für Wolframcarbid (Härte > 90 HRA), thermisches Spritzen (Haftfestigkeit > 50 MPa) und elektronische Bauteile (Leitfähigkeit > 15 % IACS) verwendet wird. Bei dem Verfahren wird ein röhrenförmiger Reduktionsofen (Modell RF-1200, Edelstahl 316L, Volumen 10–100 L) verwendet, wobei gelbes Wolfram (WO_3 , Reinheit >99,9 %) als Rohstoff verwendet und in einer H_2 -Atmosphäre Schritt für Schritt reduziert wird: $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2,9}$ (600–700 °C), $\text{WO}_{2,9} \rightarrow \text{W}$ (800–1000 °C). Zur Ausstattung gehören ein Heizelement (Silizium-Kohlestäbe, 5–20 kW), ein Gasverteiler (0,1–1 mm Öffnung), ein Thermostat (PID, Genauigkeit $\pm 1^\circ\text{C}$) und ein Abgasnachbehandlungssystem (Wasserwäsche + Lauge, Rückgewinnung >95%). Zu den Analysegeräten gehören ein Laser-Partikelgrößenanalysator (Genauigkeit $\pm 1\%$) und ein Sauerstoffanalysator (Nachweisgrenze < 10 ppm).

Der Betriebsprozess von Wolframpulver, das aus gelbem Wolfram hergestellt wird

Nach dem Sieben (200 mesh, Restfeuchte <1 %) und der Trocknung (100 °C, 2 Stunden, Feuchtigkeitsgehalt <0,1 %) wurde gelbes Wolfram (0,1–100 kg, Korngröße 0,1–10 µm) gleichmäßig auf Aluminiumoxidschiffchen (Reinheit >99,5 %, Dicke 1–5 mm, Chargierdichte 0,5–1 g/cm³) verteilt und in den Ofen gegeben. Der Ofenkörper wurde auf <10 Pa, H_2 (Durchflussmenge 10–50 l/min, Reinheit >99,999 %) evakuiert, auf 600–700 °C bei 5–10 °C/min erhitzt, 1–2 Stunden inkubiert, dann auf 800–1000 °C erhöht, 2–4 Stunden isoliert, Gesamtreduktionszeit von 4–8 Stunden und ergibt eine Ausbeute von >95 %. Abgekühlt auf <100 °C (H_2 -Atmosphäre, 5–10 °C/min) wurde Wolframpulver entfernt und gesiebt (100–400 mesh, Partikelgröße 0,5–5 µm). Die Partikelgröße (Abweichung < $\pm 10\%$), der O-Gehalt (<0,1 Gew.-%) und die Verunreinigungen (Fe, Na <50 ppm) wurden mit einem Laser-Partikelgrößenanalysator und ICP-MS detektiert. Der Ofenkörper wurde mit N_2 (Rest < 0,1 mg/cm²) gespült, das Abgas gewaschen und zurückgewonnen (>95%) und der gesamte Prozess belüftet (Luftmenge 500 m³/h, Staub < 1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern für die Herstellung von Wolframpulver aus gelbem Wolfram

Die Reduktionstemperatur wurde auf 600–1000 °C geregelt, wobei ein zu hoher (>1100 °C) zu Kornwachstum (>10 µm) und ein zu niedriger (<500 °C) Rest- WO_2 (>1 %) führte. Der H_2 -Durchfluss wird bei 10–50 l/min gehalten, ein zu hoher (>100 l/min) verschwendet Gas (>10 %) und ein zu niedriger (<5 l/min) verlängert die Reduktionszeit (>12 Stunden). Die Chargendicke wurde auf 1–5 mm festgelegt, und die Überdicke (>10 mm) führte zu einer ungleichmäßigen Reduzierung (O >0,2 Gew.-%). Die Aufheizrate ist auf 5–10 °C/min optimiert, und zu schnell (>20 °C/min) führt zu einer Pulveragglomeration (>5 %). Aluminiumoxid wird verwendet, um Umweltverschmutzung zu vermeiden, und die Abgasnachbehandlung muss eine Rückgewinnungsrate von >95 % (Emission < 1 mg/m³) gewährleisten.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Vor- und Nachteile von Wolframpulver, das aus gelbem Wolfram hergestellt wird

Zu den Vorteilen von Wolframpulver, das aus gelbem Wolfram hergestellt wird, gehören eine hohe Zerkleinerungseffizienz (Ausbeute >95 %), eine hervorragende Reinheit (>99,95 %) und eine kontrollierbare Partikelgröße (0,5 bis 5 μm), ein ausgereifter Prozess, der für die Massenproduktion geeignet ist (10 bis 100 kg/Charge) und die Erfüllung der Anforderungen von Wolframkarbid und Sprühen (Marktgröße > 500 Millionen US-Dollar pro Jahr). Die Nachteile von Wolframpulver, das aus gelbem Wolfram hergestellt wird, sind, dass der Energieverbrauch hoch ist (1–5 kWh/kg), die Verwendung von H_2 streng sicher gehandhabt werden muss (Leckage < 1 ppm) und das feine Pulver (<0,5 μm) leicht zu agglomerieren ist (>5%), was sich auf die Gleichmäßigkeit auswirkt.

9.1.2 Anwendung von gelbem Wolfram bei der Herstellung von Wolframdraht

Wolfram wird zu Wolframpulver (Partikelgröße 0,5–5 μm) reduziert und durch Pressen, Sintern, Schmieden und Drahtziehen zu Wolframfilament (Durchmesser 10–500 μm) verarbeitet, das in Glühlampen (Lebensdauer > 2000 Stunden), Elektronenemission (Emissionsgrad >90 %) und Heizelementen (Temperaturbeständigkeit > 2000 °C) verwendet wird. Der Sinterofen (Modell SF-3000, Graphittherd, Volumen 10–50 L) wird in einer H_2 -Atmosphäre (5–20 L/min) betrieben und auf 2500–3000°C beheizt. Die Drahtziehmaschine (Modell DM-500) ist mit einer Diamantmatrize (Apertur 10–500 μm), einem Schmiersystem (Graphitemulsion, Durchflussmenge 0,1–0,5 l/min) und einem Glühofen (Widerstandsheizung, 1000–1500 °C) ausgestattet. Zur Analyseausrüstung gehören eine Universalprüfmaschine (Genauigkeit ± 1 MPa) und REM (Oberflächenrauheit $\text{Ra} < 0,1 \mu\text{m}$).

Der Betriebsprozess der Wolframherstellung von Wolframfilament

Aus gelbem Wolfram hergestelltes Wolframpulver (0,1–1 kg, $\text{O} < 0,1$ Gew.-%) wird gesiebt (200 mesh, Rest < 1 %) und zu Streifen (10 MPa, Dichte > 10 g/cm³) gepresst. Die Bänder werden in einen Sinterofen gelegt und bei 10–20 °C/min für 1–20 Stunden mit H_2 (5–20 l/min, Reinheit >>99,999 %) auf 2500–3000 °C erhitzt und 1–2 Stunden lang isoliert, um Wolframknüppel (Dichte 19 g/cm³) herzustellen. Wolframknüppel werden rotationsgeschmiedet (1500–1800 °C) zu Stäben (1–5 mm Durchmesser) und auf Drahtziehmaschinen gezogen (Matrizen 10–500 μm , Geschwindigkeiten 0,1–1 m/s, Graphitemulsion 0,1–0,5 g/m²). Wolframfilament wird alle 4–6 Ziehzyklen (10–1500 °C, 10–30 Sekunden) hergestellt, mit einem Gesamtziehzyklus von 10–50 Mal. Die Messung der Zugfestigkeit (>2000 MPa), der Oberflächenrauheit ($\text{Ra} < 0,1 \mu\text{m}$) und der elektrischen Leitfähigkeit (>15 % IACS) erfolgte mit einer universellen Prüfmaschine, der Vier-Sonden-Methode und REM. Wolframfilamentreinigung (deionisiertes Wasser, Rest < 0,1 mg/cm²), Ofenentkarbonisierung (N_2 purge, C < 50 ppm), Lüftung (Luftmenge 1000 m³/h).

Optimierung von Schlüsselparametern für die Wolframproduktion von Wolframfilamenten

Die Sintertemperatur wird auf 2500–3000 °C geregelt, wobei eine zu hohe (> 3100 °C) zu große Körner

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(>50 μm), eine zu niedrige (<2400 $^{\circ}\text{C}$) und eine unzureichende Dichte (<18 g/cm^3) zur Folge hat. Die H_2 -Durchflussrate wurde auf 5–20 l/min eingestellt, und ein zu niedriger (<2 l/min) führte zur Oxidation ($\text{O}>0,2$ Gew.-%). Die Ziehgeschwindigkeit wurde auf 0,1–1 m/s optimiert und die Drahtbruchrate (>5 %) um zu schnell (>2 m/s) erhöht. Die Glühtemperatur wird bei 1000–1500 $^{\circ}\text{C}$ gehalten, und wenn sie zu hoch ist (>1600 $^{\circ}\text{C}$), verringert sich die Duktilität (<1 %). Die Schmierstoffmenge wird auf 0,1–0,5 g/m^2 geregelt, zu wenig (<0,05 g/m^2) führt zu Kratzern auf der Oberfläche ($\text{Ra}>0,2$ μm). Die Form ist aus Diamant gefertigt (Lebensdauer > 1000 Stunden), um sicherzustellen, dass die Abweichung des Lochdurchmessers <5% beträgt.

Vor- und Nachteile der Wolframdrahtherstellung aus gelbem Wolfram

Das aus gelbem Wolfram hergestellte Wolframfilament hat eine hohe Festigkeit (> 2000 MPa) und eine lange Lebensdauer (> 2000 Stunden), einen kontrollierbaren Prozess, geeignet für die Feinbearbeitung (Durchmesser < 10 μm) und erfüllt die Anforderungen von Glühlampen (Helligkeit > 10 lm/W) und Vakuumröhren (Emissionsgrad > 90%) (Ausbeute > 90%). Der extrem hohe Energieverbrauch (10–50 kWh/kg), hohe Ziehwerkzeugkosten und zusätzliche Investitionen in das H_2 -Sicherheitsmanagement schränken jedoch die kostengünstige Produktion ein.

9.1.3 Verwendung von gelbem Wolfram bei der Herstellung von Wolframstangen

Wolfram wird zu Wolframpulver (Korngröße 0,5–5 μm) reduziert und zu Wolframstreifen (Breite 10–100 mm, Länge 0,1–1 m) gepresst, gesintert und geschmiedet für den Einsatz in Gegengewichten > der Luftfahrt (Dichte 19 g/cm^3), Hochtemperaturöfen (temperaturbeständig > 2500 $^{\circ}\text{C}$) und medizinischen Abschirmungen (Absorptionsrate >95 %). Der Sinterofen (Typ SF-3000, Volumen 50–200 L) ist mit einer Schmiedemaschine (Typ HF-500, hydraulischer Druck 10–50 MPa, Graphitform) gekoppelt und eine Poliermaschine (Leistung 1–5 kW, Schleifscheibe 1000–2000 mesh) optimiert die Oberfläche ($\text{Ra}<0,5$ μm). Zur Analyseausrüstung gehören ein Dichtemessgerät (Genauigkeit $\pm 0,01$ g/cm^3) und ein Härteprüfer (Genauigkeit ± 1 HRA).

Der Betriebsprozess von Wolframstab, der aus gelbem Wolfram hergestellt wird

Wolframpulver (1–10 kg, Reinheit>99,95 %) wurde getrocknet (100 $^{\circ}\text{C}$, Feuchtigkeitsgehalt <0,1 %) und anschließend zu einem Knüppel (20 MPa, Dichte > 10 g/cm^3) gepresst. Der Rohling wird in einen Sinterofen gelegt und unter Passieren von H_2 (10–50 l/min, Reinheit >99,999 %) 2–4 Stunden lang bei 10–20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 2500–3000 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt und 2–4 Stunden lang isoliert, um Wolframbarren (Dichte > 19 g/cm^3) herzustellen. Die Wolframblöcke werden auf 1500–2000 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt und zu Bändern geschmiedet (Druck 10–50 MPa, Verformungsrate 10–20 %/Zeit) oder gewalzt (1200–1800 $^{\circ}\text{C}$, Geschwindigkeit 0,1–0,5 m/s). Wolframbandpolitur (Schleifscheibe 1000–2000 mesh, $\text{Ra} <0,5$ μm), Reinigung (deionisiertes Wasser, Rest < 0,1 mg/cm^2). Die Dichte (>19,2 g/cm^3), die Härte (>70 HRA) und die Korngröße (<50 μm) wurden mit einem Dichtemessgerät, einem Härteprüfer und REM gemessen. Ofenreinigung (N_2 Spülung, $\text{C}<50$ ppm), Abgasrückgewinnung (>95%), Lüftungskontrollstaub (1000 m^3/h , <1 mg/m^3).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Optimierung von Schlüsselparametern bei der Herstellung von Wolframstab aus gelbem Wolfram

Die Sintertemperatur wurde auf 2500–3000 °C eingestellt, was zu niedrig (<2400 °C) war, was zu einer hohen Porosität (>1%), einer zu hohen (>3100 °C) und zu großen Körnern (>50 µm) führte. Die Schmiedetemperatur wird auf 1500–2000 °C geregelt, und eine zu hohe Temperatur (>2100 °C) führt zu Rissen an der Korngrenze (>2 %). Der Schmiededruck wird auf 10–50 MPa optimiert, und wenn er zu niedrig ist (<5 MPa), ist die Verformung unzureichend (<10%). Die Polierschleifscheibe hat eine Dicke von 1000–2000 Mesh, und die Oberflächenrauheit des Überkorns (<500 Mesh) beträgt Ra>1 µm. Die H₂-Reinheit wird bei > 99,999 % (O₂<1 ppm) gehalten und eine Oxidation (O>0,1 Gew.-%) vermieden. Die Zieldichte > 19,2 g/cm³, was weniger als 19 g/cm³ (< 2000 MPa) entspricht.

Vor- und Nachteile der Wolframbandproduktion von Wolframwolfram

Die aus gelbem Wolfram hergestellten Wolframstreifen haben eine hohe Dichte (>19,2 g/cm³), eine hohe Temperaturbeständigkeit (>2500 °C), einen stabilen Prozess, eignen sich für großformatige Bearbeitungen (Länge >1 m) und erfüllen die Anforderungen an das Gegengewicht in der Luftfahrt (Massenabweichung <±1 %) und die Hochtemperaturelektrode (Lebensdauer > 5000 Stunden) (Ausbeute > 90 %). Ein extrem hoher Energieverbrauch (20–100 kWh/kg), hohe Anlageninvestitionen und lange Zykluszeiten (>24 Stunden/Charge) erhöhen jedoch die Produktionskosten.

9.1.4 Anwendung von gelbem Wolfram in einer Wolfram-Kupfer-Legierung

Wolframpulver (Partikelgröße 0,5–5 µm, Reinheit > 99,95 %) wird durch Wasserstoffreduktion erzeugt, das mit Kupferpulver gemischt und gesintert wird, um eine Wolfram-Kupfer-Legierung (W-Cu, W-Gehalt 50–90 Gew.-%) herzustellen, die für Elektroden (Leitfähigkeit > 30 % IACS), Kühlkörper (Wärmeleitfähigkeit > 200 W/m·K) und elektrische Kontakte (Lichtbogenwiderstand > 10.000 mal) verwendet wird. Die geringen Verunreinigungen (Fe<50 ppm) und die homogenen Körner des gelben Wolframs sorgen für eine hohe Dichte (>98 % theoretische Dichte) und Leistungsstabilität (Zugfestigkeit > 500 MPa) der Legierung. Die Aufbereitung des Wolframpulvers erfolgt in einem Röhrenreduktionsofen (Modell RF-1200, Volumen 10–100 L) und die Legierung erfolgt in einem Sinterofen (Modell SF-2000, Volumen 10–50 L). Zur Ausstattung gehören ein Mischer (50–200 U/min), eine Presse (10–50 MPa), ein Sinterofen (Heizelement Graphit, 10–30 kW) und analytische Instrumente wie ein Leitfähigkeitsmessgerät (Genauigkeit ±1 % IACS) und REM (Auflösung < 1 µm).

Der Betriebsprozess von Wolfram zur Herstellung einer Wolfram-Kupfer-Legierung

Nach der Siebung (200 Mesh, Restfeuchte < 1 %) und der Trocknung (100 °C, 2 Stunden, Feuchtigkeitsgehalt < 0,1 %) wurde gelbes Wolfram (Reinheit 0,1 kg> 99,5 mm) in eine Aluminiumoxid-Schale (Reinheit>99,5 %, Dicke 1–5 mm) gegeben, in einem Reduktionsofen auf <10 Pa vakuumiert und durch H₂ (10–50 l/min, Reinheit>9999%) und auf 600– bei 5–10°C/min erhitzt. Wolframpulver (0,5–5 µm Partikelgröße, Ausbeute >95 %) wurde bei 700 °C (1–2 Stunden inkubiert) und dann auf 800–1000 °C (2–4 Stunden inkubiert) hergestellt. Wolframpulver wurde mit hochreinem Kupferpulver

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Cu>99,9%, Partikelgröße 1–10 µm, W:Cu=50:50 bis 90:10 Gew.-%) in einem Mischer (50–200 U/min, 2–4 Stunden, Homogenitätsabweichung <5%) vermischt. Das gemischte Pulver wird zu einem Knüppel (10–50 MPa, Dichte >8 g/cm³) gepresst und in einer H₂-Atmosphäre (1000–1400 °C, 5–10 °C/min, 1–3 Stunden haltend) zu einer Wolfram-Kupfer-Legierung (Dichte > 14 g/cm³) gesintert. Gemessen wurden die Legierungspolitur (Schleifscheibe 1000 mesh, Ra < 0,5 µm), die elektrische Leitfähigkeit (>30 % IACS), die Wärmeleitfähigkeit (>200 W/m·K) und das Gefüge (Körnung < 10 µm). Ofenreinigung (N₂-Spülung, Restgehalt <0,1 mg/cm²), Abgasrückgewinnung (>95%), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, <1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern für die Wolframherstellung von Wolfram-Kupfer-Legierungen

Die Reduktionstemperatur wird bei 600–1000 °C gehalten, bei zu hohem (> 1100 °C) ist das Korn zu groß (>10 µm) und zu niedrig (<500 °C) Rest-WO₂ (>1%). Die H₂-Durchflussrate wird auf 10–50 l/min geregelt, und die Reduzierung erfolgt langsam (>12 Stunden), wenn sie zu niedrig ist (<5 l/min). Die Mischzeit beträgt 2–4 Stunden, ist zu kurz (<1 Stunde) und ungleichmäßig (Abweichung >10%). Die Sintertemperatur beträgt 1000–1400 °C, die Kupferverflüchtigung ist zu hoch (>1500 °C) (>5 %), zu niedrig (<900 °C) und die Dichte niedrig (<95 %). Der Pressdruck beträgt 10–50 MPa, und der Grünkörper ist locker (Porosität >5 %), wenn er zu niedrig ist (<5 MPa). Aluminiumoxid (Al<50 ppm) wird verwendet, um eine Kontamination zu vermeiden.

Vor- und Nachteile der Wolfram-Kupfer-Legierung, die aus gelbem Wolfram hergestellt wird

Die Vorteile der aus gelbem Wolfram hergestellten Wolfram-Kupfer-Legierung sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit (>30 % IACS) und Wärmeleitfähigkeit (>200 W/m·K), eine Dichte nahe dem theoretischen Wert (>98 %), geeignet für elektrische Kontakte und Kühlkörper (Lebensdauer > 10.000 Mal). Prozessflexibilität mit einstellbarem W:Cu-Verhältnis (50:50 bis 90:10). Zu den Nachteilen gehören ein hoher Energieverbrauch beim Sintern (5–20 kWh/kg), eine kontrollierte Kupferverflüchtigung (10 % Kostensteigerung) und hohe Anforderungen an die Mischgleichmäßigkeit (Abweichung >5 % reduzierte Leistung). Die aus gelbem Wolfram hergestellte Wolfram-Kupfer-Legierung erfüllt die Anforderungen der Elektronik und Luftfahrt.

9.1.5 Anwendung von gelbem Wolfram in einer Wolfram-Nickel-Eisen-Legierung

Wolfram wird durch Reduktion von Wolframpulver hergestellt, das mit Nickel (Ni) und Eisen (Fe) - Pulver gemischt und gesintert wird, um eine Wolfram-Nickel-Eisen-Legierung (W-Ni-Fe, W-Gehalt 85–95 Gew.-%) herzustellen, die für Gegengewichte in der Luftfahrt (Dichte > 17 g/cm³), Strahlenschutz (Absorptionsrate > 90 %) und Militär (Durchdringung > 100 mm Stahl) verwendet wird.

Die hohe Reinheit (>99,9 %) und die feinen Partikel (0,1–10 µm) des Wolframs sorgen für eine hohe Dichte (>17,5 g/cm³) und mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit > 800 MPa) der Legierung. Dabei kommen ein Reduktionsofen (Modell RF-1200) und ein Vakuum-Sinterofen (Modell VF-1500, Volumen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10–50 L) zum Einsatz. Zur Ausstattung gehören ein Mischer (50–200 U/min), eine Presse (20–100 MPa), eine Vakuumpumpe (Saugvermögen >100 l/s, $<10^{-3}$ Pa) und Analysegeräte wie ein Dichtemessgerät ($\pm 0,01$ g/cm³) und ein Härteprüfer (± 1 HRA).

Der Betriebsprozess von Wolfram zur Herstellung einer Wolfram-Nickel-Eisen-Legierung

Nach der Siebung (200 Mesh, Restfeuchte < 1 %) und der Trocknung (100 °C, Feuchtigkeitsgehalt $< 0,1$ %) wurde Wolframpulver (0,5–5 µm, Ausbeute > 95 %) hergestellt, indem es in eine Aluminiumoxid-Schale (Dicke 1–5 mm) gegeben wurde, H₂ (10–50 l/min) in einen Reduktionsofen und dann auf 800–1000 °C (2–4 Stunden Haltbarkeit) geleitet wurde. Wolframpulver wurde gemischt mit Nickelpulver (Ni $> 99,9$ %, 1–10 µm), Eisenpulver (Fe $> 99,9$ %, 1–10 µm, W:Ni:Fe=90:7:3 bis 95:3,5:1,5 Gew.-%) (50–200 U/min, 2–4 h, Abweichung < 5 %). Das gemischte Pulver wird gepresst (20–100 MPa, Dichte > 8 g/cm³) und in einem Vakuumofen ($< 10^{-3}$ Pa) (1300–1500 °C, 5–10°C/min, 1–2 Stunden haltend) zu einer Legierung (Dichte $> 17,5$ g/cm³) gesintert. Gemessen wurden die Legierungspolitur (Schleifscheibe 1000 mesh, Ra $< 0,5$ µm), die Dichte ($> 17,5$ g/cm³), die Härte (> 30 HRA) und das Gefüge (Körnung < 20 µm). Ofenreinigung (N₂-Spülung, Reststaub $< 0,1$ mg/cm²), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern bei der Herstellung von Wolfram-Nickel-Eisen-Legierungen aus gelbem Wolfram

Die Reduktionstemperatur beträgt 600–1000 °C, bei zu hoher Temperatur (> 1100 °C) ist das Korn zu groß (> 10 µm). Die Mischzeit beträgt 2–4 Stunden, ist zu kurz (< 1 Stunde) und ungleichmäßig (Abweichung $> 10\%$). Die Sintertemperatur beträgt 1300–1500 °C, eine zu hohe (> 1600 °C) Ni/Fe-Verflüchtigung ($> 5\%$), eine zu niedrige (< 1200 °C) und eine geringe Dichte (< 17 g/cm³). Der Vakuumgrad liegt bei $< 10^{-3}$ Pa, und die Oxidation (O $> 0,1$ Gew.-%) ist zu hoch ($> 10^{-2}$ Pa). Der Pressdruck beträgt 20–100 MPa, und der Grünkörper ist locker (Porosität $> 5\%$), wenn er zu niedrig ist (< 10 MPa). H₂-Reinheit $> 99,999$ % (O₂ < 1 ppm) zur Vermeidung von Verunreinigungen.

Vor- und Nachteile von Wolfram bei der Herstellung von Wolfram-Nickel-Eisen-Legierungen

Die aus gelbem Wolfram hergestellte Wolfram-Nickel-Legierung hat eine hohe Dichte ($> 17,5$ g/cm³), eine ausgezeichnete Festigkeit (> 800 MPa), eignet sich für Gegengewicht und Abschirmung (Absorptionsrate $> 90\%$), einen stabilen Prozess und ein einstellbares Ni:Fe-Verhältnis (7:3 bis 3,5:1,5). Zu den Nachteilen gehören der hohe Energieverbrauch (10–30 kWh/kg) beim Vakuumsintern, die präzise Steuerung der Ni/Fe-Verflüchtigung und die geringere Zähigkeit der Legierung als bei reinem Wolfram (Bruchzähigkeit < 10 MPa·m^{1/2}). Gelb-Wolfram-Legierungen erfüllen die Anforderungen der Luft- und Raumfahrt sowie der Militärindustrie.

9.1.6 Anwendung von gelbem Wolfram in Hartmetall

Wolframgelb wird zu Wolframpulver reduziert, das mit Wolframkarbid (WC) und Kobalt (Co) gemischt

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

und gesintert wird, um Hartmetall (WC-Co, W-Gehalt >80 Gew.-%) herzustellen, das in Schneidwerkzeugen (Härte > 90 HRA), Formen (Verschleißfestigkeit > 10⁶-fach) und Bergbaubohrern (Schlagzähigkeit > 10 J/cm²) verwendet wird. Die feinen Partikel des Wolframkarbids (0,1–10 µm) sorgen für die Homogenität des Wolframkarbids (Korngröße 0,5–2 µm) und die Legierungseigenschaften (Biegefestigkeit > 2000 MPa). Zum Einsatz kommen ein Reduktionsofen (Modell RF-1200), eine Kugelmühle (100–300 U/min) und ein Vakuum-Sinterofen (Modell VF-1500). Zur Ausstattung gehören eine Presse (20–100 MPa), eine Vakuumpumpe (<10⁻³ Pa) und analytische Instrumente wie ein Härteprüfer (±1 HRA) und REM (Auflösung < 1 µm).

Der Betriebsprozess der Wolframgelbwolframherstellung von Hartmetall

Nach der Siebung (200 mesh, Restgehalt < 1 %) und der Trocknung (100 °C, Feuchtigkeitsgehalt < 0,1 %) wurde Wolframpulver (0,5–5 µm, Ausbeute >95 %) hergestellt, indem H₂ (10–50 l/min) in einen Reduktionsofen gegeben und auf 600–700 °C (1–2 Stunden Halten) und dann auf 800–1000 °C (2–4 Stunden Halten) erhitzt wurde. Wolframpulver wurde mit Graphitpulver (C>99,9 %, 1–10 µm) (W:C≈94:6 Gew.-%) vermischt und in einem Graphitofen (1600–2000 °C, H₂-Atmosphäre) zu WC (Korngröße 0,5–2 µm) karbonisiert. WC mit Kobaltpulver (Co>99,9 %, 1–5 µm, WC:Co=80:20 bis 95:5 Gew.-%) in einer Kugelmühle-Nassmühle (Ethanol, 100–300 U/min, 6–12 h, Gleichmäßigkeitsabweichung <5 %). Die Aufschlämmung wird getrocknet (80 °C, Feuchtigkeitsgehalt < 0,1 %), gepresst (20–100 MPa, Dichte >8 g/cm³) und in einem Vakuumofen (<10⁻³ Pa) (1350–1450 °C, 5–10 °C/min, 1–2 Stunden haltend) zu Hartmetall (Dichte > 14 g/cm³) gesintert. Getestet wurden die Legierungspolitur (Schleifscheibe 2000 mesh, Ra < 0,5 µm), die Härte (>90 HRA), die Biegefestigkeit (>2000 MPa) und die Korngröße (<2 µm). Ofenreinigung (N₂-Spülung, Reststaub <0,1 mg/cm²), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern bei der Herstellung von Hartmetall

Die Reduktionstemperatur beträgt 600–1000 °C, bei zu hoher Temperatur (>1100 °C) ist das Korn zu groß (>10 µm). Die Karbonisierungstemperatur beträgt 1600–2000 °C, und die Karbonisierung ist unvollständig (WC<95 %), wenn sie zu niedrig ist (<1500 °C). Die Schleifzeit der Kugel beträgt 6–12 Stunden und ist zu kurz (<4 Stunden) und ungleichmäßig (Abweichung>10%). Die Sintertemperatur beträgt 1350–1450 °C, zu hoch (>1500 °C) für das Kornwachstum (>5 µm), zu niedrig (<1300 °C) und geringe Dichte (<95%). Der Vakuumgrad liegt bei < 10⁻³ Pa, und die Oxidation (O>0,1 Gew.-%) ist zu hoch (>10⁻² Pa). Pressdruck 20–100 MPa, zu niedrig (<10 MPa) und hohe Porosität.

Vor- und Nachteile von Wolfram bei der Herstellung von Wolframkarbid

Wolframkarbid, das aus gelbem Wolfram hergestellt wird, hat eine hohe Härte (>90 HRA), eine hohe Verschleißfestigkeit (>10⁶-fache), eignet sich zum Schneiden und Mining (Lebensdauer > 1 Jahr), einen kontrollierbaren Prozess, ein flexibles WC:Co-Verhältnis (80:20 bis 95:5). Zu den Nachteilen gehören der hohe Energieverbrauch (10–30 kWh/kg), die hohen Kobaltkosten (20 US\$/kg >) und die präzise Steuerung des Nassschleifens und Sinterns (Abweichung > 5 % zur Verringerung der Festigkeit).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Hartmetall, hergestellt aus gelbem Wolfram, erfüllt die Anforderungen der Werkzeugindustrie.

9.2 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der Umwelt

Als Halbleiter mit großer Bandlücke erzeugt Wolfram (WO_3) unter Anregung durch ultraviolettes oder sichtbares Licht Elektron-Loch-Paare (Lebensdauer >1 ns), katalysiert die Oxidation organischer Schadstoffe (z. B. VOCs, NO_x) oder die Reduktion von Schwermetallionen (z. B. Cr^{6+}) und ermöglicht die Luftreinigung (VOC-Abbaurate >85 %) und die Abwasserbehandlung (CSB-Entfernungsrate >90 %). Seine hohe spezifische Oberfläche (>50 m^2/g) und Oberflächenaktivität (Adsorptionsrate >80 %) erhöhen die Effizienz der Schadstoffentfernung. Der Prozess erfordert die Steuerung der Lichtquellenintensität (>10 mW/cm^2), der Katalysatormorphologie (Porengröße 5–100 nm) und der Reaktionsbedingungen (pH 4–10, Temperatur 20–60 °C), um die katalytische Effizienz (Quantenausbeute >5 %) und Stabilität (100 Zyklen $>s$, Aktivitätsverlust <10 % nach 100 Zyklen) zu gewährleisten.

9.2.1 Anwendung von gelbem Wolfram in der Luftreinigung

Gelbwolfram baut flüchtige organische Verbindungen (VOCs wie Toluol, Formaldehyd in einer Konzentration von <100 ppm), Stickoxide (NO_x , <10 ppm) und Bakterien (Sterilisationsrate >99 %) in der Luft durch photokatalytische Oxidation ab und wird zur Reinigung der Innenraumluft (PM_{2,5}-Abscheiderate >80 %) und zur industriellen Abgasreinigung (Emission <1 mg/m^3) verwendet. Die Bandlücke (2,6–2,8 eV) des gelben Wolframs macht es effizient, reaktive Sauerstoffspezies (ROS) unter ultraviolettem Licht (<400 nm) oder dotiertem sichtbarem Licht (400–700 nm) herzustellen. OH , O_2^- , Abbauverunreinigungen (Toluolmineralisierungsrate >85 %). Als Katalysator wird ein photokatalytischer Reaktor (Modell PCR-500) unter Verwendung einer WO_3 -Dünnschicht (Dicke 10–1000 nm) oder Nanopulver (Partikelgröße 20–200 nm) verwendet. Zur Ausstattung gehören eine Lichtquelle (UV-Lampe oder LED, Leistung 10–100 W), eine Reaktionskammer (Quarz, Volumen 0,1–10 l), ein Luftstromkontrollsystem (Durchflussrate 10–100 l/min) und analytische Instrumente wie Gaschromatographie (GC, Nachweisgrenze $<0,1$ ppm) und Koloniezähler (Genauigkeit ± 1 %).

Wolfram in der Luftreinigung

Gelbste Nanopulver (0,1–1 g, Reinheit $>99,9$ %) werden durch Sprühen oder Imprägnieren auf einen Träger (Glasfaser, Fläche 10–100 cm^2 , Porosität >50 %) aufgebracht, oder WO_3 -Dünnschichten (abgeschieden auf FTO-Glas, 10–1000 nm). Der Katalysator wurde gereinigt (Ethanol, Reste $<0,1$ mg/cm^2) und in die Reaktionskammer (Quarz, Reinheit $>99,5$ %) gestellt und abgedichtet (Luftleckrate $<0,01$ l/min). Verschmutzte Luft (Toluol 10–100 ppm, NO_x <10 ppm, Luftfeuchtigkeit 30–70%) wird eingeleitet und der Luftstrom reguliert (10–100 L/min, Verweilzeit 1–10 Sekunden). Die Degradationsrate betrug >85 %, wenn die UV-Lampe (365 nm, 10–50 mW/cm^2) oder sichtbare LED (450 nm, 20–100 mW/cm^2) 1–4 Stunden lang eingeschaltet war. Die Konzentration der Kontaminanten wurde durch GC überwacht (Fehler $\leq \pm 1$ %) und die Sterilisationsrate wurde mit dem Koloniezähler (>99 %) ermittelt. Regeneration des Katalysators (Trocknung bei 100°C, 2 h, Wiederherstellung der Aktivität >95 %), Reinigung der Reaktionskammer (deionisiertes Wasser, Rest $<0,1$ mg/cm^2). Der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Prozess muss belüftet (500 m³/h) und staubkontrolliert (<1 mg/m³) werden.

Optimierung der Schlüsselparameter von Wolfram in der Luftreinigung

Die Intensität der Lichtquelle wird auf 10–50 mW/cm² geregelt, wobei eine zu hohe (>100 mW/cm²) zu Photokorrosion führt (Aktivitätsverlust >10 %) und eine zu niedrige (<5 mW/cm²) langsam abgebaut wird (<50 %). WO₃ hat eine Partikelgröße von 20–200 nm und ist zu groß (>500 nm) mit einer geringen spezifischen Oberfläche (<20 m²/g). Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 10–100 l/min, und die Kontaktzeit ist kurz (<70 %), wenn sie zu schnell ist (>200 l/min). Luftfeuchtigkeit 30–70%, zu hoch (>90%), Oberflächenadsorptionskonkurrenz (Wirkungsgrad <60%), zu niedrig (<20%)· Weniger OH-Produktion. Die Reaktionszeit beträgt 1–4 Stunden, und der Abbau ist unvollständig (<50%), wenn er zu kurz ist (<0,5 Stunden). Die Porosität des Trägers > 50 %, weniger als 30 % Verstopfung (Wirkungsgrad <70 %).

Vor- und Nachteile von Wolframgelb in der Luftreinigung

Zu den Vorteilen von gelbem Wolfram in der Luftreinigung gehören eine hohe Degradationseffizienz (VOCs >85 %, NO_x >80 %), eine hervorragende Sterilisationswirkung (>99 %) und eine Zyklensfestigkeit (> 100 Zyklen, Verlust <10 %), wodurch es für Innen- und Industrieanwendungen geeignet ist. Die Dotierung (z. B. Ti, N) kann auf sichtbares Licht hochskaliert werden (Effizienzsteigerung von 20 %). Der Nachteil ist, dass das Nanopulver aufgrund der Abhängigkeit von UV-Licht leicht agglomeriert wird (>5%) und regelmäßig regeneriert werden muss. Die Wolfram-Photokatalyse erfüllt die Anforderungen der Luftreinigung (PM_{2,5}-Entfernungsrate >80%).

9.2.2 Anwendung von gelbem Wolfram in der Abwasserbehandlung

Gelbwolfram wird für Industrieabwässer (CSB-Entfernungsrate >90 %) und häusliche Abwasserbehandlung (TOC<10 mg/L) durch photokatalytische Oxidation und Abbau organischer Schadstoffe (z. B. Farbstoffe, Phenole, Konzentration <100 mg/L), Reduktion von Schwermetallen (z. B. Cr⁶⁺, <10 mg/L) oder Sterilisation (E. coli-Entfernungsrate >99%) verwendet. Hohes Oxidationspotenzial (+2,7 V vs. NHE) katalysiert durch WO₃ zur Erzeugung von ·OH (Konzentration > 1 μmol/L), mineralisierte organische Substanz (Farbstoffabbaurate >90%), reduziert Cr⁶⁺ zu Cr³⁺ (Umwandlungsrate > 95%). Als Katalysator wird ein photokatalytischer Reaktor (Modell PWR-1000) unter Verwendung von WO₃-Nanopulvern (20–200 nm) oder Verbundwerkstoffen (z. B. WO₃/TiO₂) verwendet. Zur Ausstattung gehören eine Lichtquelle (UV-Lampe, 50–200 W), ein Rührer (100–500 U/min), eine Reaktionszelle (Glas, Volumen 0,5–10 l) und analytische Instrumente wie TOC-Analysator (Nachweisgrenze < 0,1 mg/l) und ICP-MS.

Der Betriebsprozess von Wolfram in der Abwasseraufbereitung

Yellowische Pulver (0,1–2 g, Reinheit>99,9 %) wird in deionisiertem Wasser (0,1–1 g/L, Leitfähigkeit<10 μS/cm) dispergiert oder auf einem Träger (Aktivkohle, 10–100 cm²) getragen. Der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Katalysator wurde mit Ultraschall gereinigt (40 kHz, 10 min, Restgehalt $<0,1 \text{ mg/cm}^2$) und in den Reaktionsbehälter gegeben (Glas, Reinheit $>99,5\%$). Abwasser injizieren (Farbstoffe wie Methylenblau $10\text{--}100 \text{ mg/L}$, $\text{Cr}^{6+} < 10 \text{ mg/L}$, pH 4–7, $500 \text{ mL--}10 \text{ L}$), rühren ($100\text{--}500 \text{ U/min}$, Homogenitätsabweichung $<5\%$). Die Degradationsrate betrug $>90\%$, wenn die UV-Lampe (365 nm , $10\text{--}100 \text{ mW/cm}^2$) eingeschaltet wurde, und die Reaktion dauerte 1–6 Stunden. Der TOC-Analysator überwachte CSB ($<20 \text{ mg/L}$), ICP-MS erkannte Cr^{6+} ($<0,1 \text{ mg/L}$) und der Koloniezähler überprüfte die Sterilisationsrate ($>99\%$). Katalysatorfiltration (PTFE-Membran, $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, Rückgewinnung $>98\%$), Regeneration (Trocknung bei 100°C , 2 h, Wiederherstellung der Aktivität $>95\%$). Reinigung des Reaktorbehälters (entionisiertes Wasser, Restwasser $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$), Belüftung zur Staubbekämpfung ($500 \text{ m}^3/\text{h}$, $< 1 \text{ mg/m}^3$).

Optimierung von Schlüsselparametern von Wolfram in der Abwasseraufbereitung

Die Intensität der Lichtquelle beträgt $10\text{--}100 \text{ mW/cm}^2$, und der Katalysator wird deaktiviert ($>10\%$), wenn er zu hoch ist ($>200 \text{ mW/cm}^2$), und die Degradationsrate ist niedrig ($<60\%$), wenn sie zu niedrig ist ($<5 \text{ mW/cm}^2$). WO_3 -Konzentration von $0,1\text{--}1 \text{ g/L}$, zu hohe ($>2 \text{ g/L}$) Lichtabschirmung ($<70\%$ Wirkungsgrad), zu niedrige ($<0,05 \text{ g/L}$) und unzureichende Aktivität ($<50\%$). pH 4–7, zu hoch (>9). Die OH-Erzeugung ist gering ($<0,5 \text{ }\mu\text{mol/L}$), und der Katalysator löst sich auf ($>1\%$), wenn er zu niedrig ist (<3). Rührgeschwindigkeit $100\text{--}500 \text{ U/min}$, zu geringe ($<50 \text{ U/min}$) Abscheidung (Abweichung $>10\%$). Die Reaktionszeit beträgt 1–6 Stunden, und der Abbau ist unvollständig ($<50\%$), wenn er zu kurz ist ($<0,5$ Stunden). Die spezifische Oberfläche des Trägers $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$, und die Adsorptionsrate ist niedrig ($<60\%$) unter $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Vor- und Nachteile von Wolfram in der Abwasseraufbereitung

Zu den Vorteilen von gelbem Wolfram in der Abwasseraufbereitung gehören eine hohe Abbaurrate (organische $> 90\%$, $\text{Cr}^{6+} > 95\%$), eine hervorragende Sterilisationswirkung ($>99\%$) und Umweltfreundlichkeit (keine Sekundärverschmutzung), geeignet für industrielle Abwässer (CSB $< 20 \text{ mg/L}$) und Trinkwasseraufbereitung (TOC $< 10 \text{ mg/L}$). Komposit- WO_3 (z. B. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$) verbessert die Reaktion auf sichtbares Licht (30 % effizienter). Die Nachteile sind, dass der photokatalytische Wirkungsgrad durch die Lichtquelle begrenzt ist (die Kosten für UV-Lampen $> 100 \text{ \$/Einheit}$), die Katalysatorrückgewinnung komplex ist (die Filtrationskosten betragen $> 20 \text{ \$/Charge}$) und der Wirkungsgrad von neutralen oder alkalischen Gewässern gering ist ($<70\%$). Die Wolfram-Photokatalyse deckt den Bedarf an Abwasseraufbereitung (Markt > 50 Millionen US-Dollar/Jahr).

9.3 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der intelligenten Materialien

Die Verwendung von gelbem Wolfram (WO_3) in intelligenten Materialien beruht auf seinen halbleitenden Eigenschaften (Bandlücke $2,6\text{--}2,8 \text{ eV}$) und seinen reversiblen Redoxeeigenschaften ($\text{W}^{6+}\text{W}^5 \leftrightarrow \text{W}^{6+}$). In elektrochromen Bauelementen steuert WO_3 die Ioneninterkalation/-extraktion (z. B. H^+ , Li^+) durch ein elektrisches Feld, um eine Farbumschaltung zu erreichen (transparent \leftrightarrow blau, 70 % $>$ Änderung des Transmissionsgrads). Bei Gassensoren reagiert die WO_3 -Oberfläche mit einem Zielgas (z. B. NO_2 , H_2S),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

um den Widerstand (Empfindlichkeit >100) für die Umweltüberwachung (Nachweisgrenze <1 ppm) zu ändern. Der Prozess erfordert die Kontrolle der Schichtdicke (10–1000 nm), der Morphologie (Porosität >50 %) und der Dotierung (Ti, Ni <5 Gew.-%), um die Leistung zu gewährleisten (Reaktionszeit < 10 Sekunden, Zyklusstabilität > 1000 Zyklen).

9.3.1 Anwendung von gelbem Wolfram in elektrochromen Geräten

Wolfrangelb wird als Kern der Farbwechselschicht in elektrochromen Geräten verwendet, bei denen die ionische Interkalation (z. B. $\text{Li}^+:\text{WO}_3 + x\text{Li}^+ + xe^-$) durch das Anlegen eines elektrischen Feldes ($\pm 3\text{ V}$) initiiert wird. $\leftrightarrow \text{Li}_x\text{WO}_3$) zur Einstellung des Lichtdurchlässigkeitsgrads (400–800 nm, Variation >70 %) für intelligente Fenster (Energieeinsparung >20 %), Autospiegel (blendfrei >80 %) und Displays (Kontrastverhältnis > 100:1). Eine hohe Färbefizienz (>50 cm^2/C) und Zyklusfestigkeit (> 1000 Zyklen, Dämpfung < 10%) von WO_3 -Schichten (Dicke 10–1000 nm) sind entscheidend. WO_3 -Dünnschichten werden durch Magnetron-Sputtern (Typ MS-600) oder Sol-Gel-Verfahren hergestellt, einschließlich eines Sputterers (Leistung 100–500 W), eines Glühofens (300–500 °C), eines elektrochemischen Testsystems (potentiometrisch $\pm 0,001\text{ V}$) und analytischer Instrumente wie eines UV-Vis-Spektralphotometers.

Wolfram in elektrochromen Geräteanwendungen

Gelbwolframpulver (0,1–1 g, Reinheit >99,9 % Reinheit) oder Wolframtarget (Reinheit >99,95 %, Durchmesser 50–100 mm) wird für das Magnetron-Sputtern verwendet, um WO_3 -Dünnschichten (Target-Basisabstand 50–100 mm, $\text{Ar}:\text{O}_2=4:1$, Druck 0,1–1 Pa, Abscheidezeit 10–60 Minuten, Dicke 10–1000 nm) auf FTO-Glas (Widerstand 10–20 Ω/sq , Fläche 10–1000 cm^2). Folienglühen (300–500 °C, Luft, 1–2 Stunden, Kristallisation >80%). Alternativ wird der WO_3 -Vorläufer (z. B. WCl_6 , 0,1 mol/L) in Ethanol gelöst, in FTO-Glas geschleudert (2000–4000 U/min, 30 Sekunden), getrocknet (100 °C, 1 h) und durch das Sol-Gel-Verfahren gegläht (300–500 °C, 1–2 h). Dünnschichtreinigung (deionisiertes Wasser, Rest <0,1 mg/cm^2) und Montage in ein Gerät ($\text{WO}_3|\text{Elektrolyt}|\text{Gegenelektrode}$, Elektrolyt wie z.B. LiClO_4/PC , 1 mol/L). In elektrochemischen Tests (-3 bis 3 V, Sweep-Geschwindigkeit 10–100 mV/s) wurde die Änderung des Transmissionsgrads (>70 %) und der Tönungseffizienz (>50 cm^2/C) gemessen. Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer (400–800 nm) detektiert und die Morphologie (Porosität >50%) mit REM beobachtet. Reinigung der Ausrüstung (Ethanol, Reststaub < 0,1 mg/cm^2), Belüftungskontrollstaub (500 m^3/h , <1 mg/m^3).

Optimierung von Schlüsselparametern von Wolfram in elektrochromen Bauelementanwendungen

Die Schichtdicke wird bei 10–1000 nm geregelt, und die Reaktionszeit ist lang (>30 Sekunden) für überdicke (>2000 nm) und geringe (<50 %) Änderung der Durchlässigkeit (50 %) für zu dünne (<5 nm). Die Glühtemperatur beträgt 300–500 °C, das Kornwachstum (>500 nm) ist zu hoch (>600 °C) und der Anteil amorpher Zustände ist hoch, wenn er zu niedrig ist. Der Sputterdruck beträgt 0,1–1 Pa, und die Schicht ist porös (Porosität >70%), wenn sie zu hoch ist (>2 Pa). Die Elektrolytkonzentration beträgt 1 mol/L, was zu niedrig ist (<0,5 mol/L) und die Ionenübertragung ist langsam. Beim Anlegen eines

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

elektrischen Feldes $\pm 1-3$ V, zu hoch (>5 V), wird die Folie abgebaut ($>10\%$). Sweep-Geschwindigkeit $10-100$ mV/s, zu schnelle (>200 mV/s) Spitzenverzerrung ($>10\%$).

Vor- und Nachteile von Wolfram in elektrochromen Bauelementanwendungen

Zu den Vorteilen von Wolfram in elektrochromen Geräten gehören eine hohe Tönungseffizienz (>50 cm²/C), eine große Variation der Lichtdurchlässigkeit ($>70\%$) und eine Zyklensfestigkeit (>1000 Zyklen, Dämpfung $<10\%$), geeignet für intelligente Fenster (Energieeinsparung $>20\%$) und Displays (Ansprechzeit <1 Sekunde). Dotierungen (z. B. Ni, Ti) verbessern die Reaktion auf sichtbares Licht (20% Effizienzsteigerung). Die Nachteile sind, dass die Vorbereitungskosten hoch sind, die Reaktionszeit langsamer ist als bei organischen Materialien ($>0,5$ Sekunden) und der Elektrolytaustritt abgedichtet werden muss. Wolfram-Elektrochromie erfüllt die Anforderungen intelligenter Gebäude.

9.3.2 Anwendung von Wolfram in Gassensoren

Als gasempfindlicher Werkstoff besitzt Wolfram einen variablen Widerstand (Empfindlichkeit >100) durch Adsorption von Zielgasen (z. B. NO₂, H₂S, NH₃ in einer Konzentration von $0,1-100$ ppm) auf der Oberfläche und wird für die Umweltüberwachung (Nachweisgrenze <1 ppm), die Arbeitssicherheit (Ansprechzeit <10 Sekunden) und die medizinische Diagnostik (Atemanalyse, NH₃ <1 ppm) eingesetzt. Die hohe spezifische Oberfläche (>50 m²/g) der WO₃-Nanostrukturen (Partikelgröße $20-200$ nm, Porosität $>50\%$) verbessert die Gasadsorption ($>80\%$). Die empfindliche WO₃-Schicht wird durch thermische Verdampfung (Typ TE-300) oder hydrothermal durch Verdampfung ($50-200$ W), Glühofen ($300-600$ °C), Gasprüfsystem (Durchflussrate $10-100$ mL/min) und analytische Instrumente wie Multimeter (Widerstand $\pm 0,1$ Ω) und GC-MS (Nachweisgrenze $<0,1$ ppm) hergestellt.

Der Betriebsprozess von Wolframgelb in Gassensorenanwendungen

Gelbwolframpulver ($0,1-1$ g, Reinheit $>99,9\%$) wurde im hydrothermalen Verfahren (WCl₆, $0,1$ mol/L, 180 °C, $12-24$ h) hergestellt oder thermisch auf Al₂O₃-Substraten ($1-10$ cm² mit Pt-Elektroden, $0,1-1$ mm Abstand) verdampft. Das hydrothermale Produkt wurde zentrifugiert (5000 U/min, 10 min, Rückgewinnung $>98\%$), getrocknet (80 °C, 2 h) und auf ein Substrat ($1-10$ μm Dicke) aufgetragen. Folienglühen ($300-600$ °C, Luft, $1-2$ Stunden, Kristallisation $>80\%$). Reinigung des Untergrunds (Ethanol, Restgehalt $<0,1$ mg/cm²) und Platzierung in einer Gasprüfkammer (Quarz, Volumen $0,1-1$ L). Ein Zielgas (NO₂ $0,1-10$ ppm, N₂ Gleichgewichtsgas, Durchfluss $10-100$ mL/min, Luftfeuchtigkeit $30-70\%$) wurde eingebracht, das Substrat wurde erhitzt ($100-400$ °C) und die Widerstandsänderung gemessen (Sensitivität = $\Delta R/R_0 > 100$). Die GC-MS überprüfte die Gaskonzentration (Fehler $<\pm 1\%$) und das REM die Morphologie (Porosität $>50\%$). Reinigung der Prüfkammer (N₂-Spülung, Restgehalt $<0,1$ ppm), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, <1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern des Wolframgelbs in Gassensorenanwendungen

Die WO₃-Partikelgröße wird bei $20-200$ nm geregelt, und die spezifische Oberfläche (<20 m²/g) ist

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gering (>500 nm). Die Betriebstemperatur beträgt $100\text{--}400$ °C, die Basisliniendrift ist zu hoch (>500 °C) (>10 %) und das Ansprechverhalten ist schwach (Empfindlichkeit <10) und zu niedrig (<50 °C). Gasfluss $10\text{--}100$ mL/min, zu schnell (>200 mL/min) und unzureichende Adsorption ($<50\%$). Die Schichtdicke beträgt 1 bis 10 μm , und die Reaktion ist langsam (>30 Sekunden) bei Überdicke (>20 μm). Die Glühtemperatur beträgt $300\text{--}600$ °C, bei zu hoher Temperatur (>700 °C) wächst das Korn (>500 nm). Eine Luftfeuchtigkeit von $30\text{--}70$ %, eine zu hohe Luftfeuchtigkeit (>90 %) stört das Signal (>20 %).

Vor- und Nachteile von Wolframgelb in Gassensorenwendungen

Zu den Vorteilen von Wolframgelb in Gassensoren gehören die hohe Empfindlichkeit (>100 , $\text{NO}_2 < 1$ ppm), die schnelle Reaktion (< 10 Sekunden) und die Selektivität (Querempfindlichkeit < 10 %), wodurch es für die Umweltüberwachung geeignet ist. Dotierung (z. B. Pd, Au) verbessert die Selektivität (30 % Steigerung). Die Nachteile sind der hohe Energieverbrauch (>1 W/Sensor) für den Hochtemperaturbetrieb, die Kompensation von Feuchtigkeitsstörungen und die komplexe Aufbereitung von Nanomaterialien. Wolfram-Gassensoren erfüllen industrielle und medizinische Anforderungen.

9.4 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der elektronischen Information

Wolfram (WO_3) ist ein n-Typ-Halbleiter, der als Kanalmaterial in Feldeffekttransistoren verwendet wird, um den Ladungsträgertransport (Elektronenkonzentration $>10^{16}$ cm^{-3}) zu modulieren und hohe Schaltverhältnisse ($>10^5$) und einen geringen Stromverbrauch (Unterschwelhub <100 mV/dec) zu erreichen. In Speicherbausteinen ermöglicht WO_3 die Datenspeicherung (Schreibgeschwindigkeit < 100 ns) durch resistives Schalten (Zustandsverhältnis zwischen hoher/niedriger Impedanz $>10^2$) oder Ionenmigration. Der Prozess erfordert eine kontrollierte Schichtdicke ($5\text{--}100$ nm), Kristallinität (>80 %) und Dotierung (N, F <5 Gew.-%), um die Leistung des Geräts zu gewährleisten (Ansprechzeit <1 μs und Lebensdauer $>10^8$ -mal). In diesem Abschnitt werden die spezifischen Anwendungen von Wolfram in Feldeffekttransistoren und Speicherbauelementen im Detail untersucht.

9.4.1 Anwendung von Wolfram in Feldeffekttransistoren

Wolfram wird mit seiner hohen Elektronenbeweglichkeit (>10 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) und seiner einstellbaren Bandlücke ($2,6\text{--}2,8$ eV) als Kanalmaterial in Feldeffekttransistoren (FETs) für einen effizienten Ladungsträgertransport verwendet, eignet sich für Logikschaltungen mit geringem Stromverbrauch (Stromverbrauch <1 pJ/Schalter), Displaytreiber (Schaltverhältnis $>10^5$) und Sensorschnittstellen (Empfindlichkeit >100). Die WO_3 -Folie ($5\text{--}100$ nm dick) bietet ein hohes Ein/Aus-Verhältnis ($>10^5$), indem sie den Widerstand ($10^3\text{--}10^7$ Ω) durch ein elektrisches Feld steuert. WO_3 -Dünnschichten werden durch Atomlagenabscheidung (ALD, Typ ALD-200) oder Magnetron-Sputtern (Typ MS-600) mit einem ALD-Reaktor (Abscheidungsrate $0,1\text{--}1$ Å/Zyklus), einem Sputtergerät (Leistung $100\text{--}500$ W), einem Glühofen ($300\text{--}600$ °C), einem Halbleiterparameteranalysator (Strom $\pm 0,1$ nA) und analytischen Instrumenten wie XPS (Energieauflösung $<0,5$ eV) hergestellt.

Der Betriebsprozess von Wolfram in Feldeffekttransistoranwendungen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Wolframvorläufer (z. B. WF_6 , Reinheit >99,9 %) werden für ALD verwendet, um WO_3 -Dünnschichten (Temperatur 150–300 °C, Druck 0,1–1 Torr, 100–1000 nm Dicke, Dicke 5–100 nm) auf Si/SiO₂-Substraten (SiO₂-Dicke 100–300 nm, Fläche 1–100 cm²) abzuscheiden. oder durch Magnetron-Sputtern unter Verwendung eines WO_3 -Targets (Reinheit >99,95 %, Durchmesser 50–100 mm), abgeschieden in Ar:O₂ (4:1, 0,1–1 Pa) (Leistung 100–300 W, Zeit 10–30 min). Dünnschichtglühen (300–600°C, N₂ Atmosphäre, 1–2 Stunden, Kristallisation >80%). Substratwäsche (Ethanol + deionisiertes Wasser, Rest < 0,1 mg/cm²). Die Source/Drainage-Elektrode (Au/Ti, 50 nm) und das Gate (Al, 100 nm) wurden photolithographisch abgeschieden (Auflösung < 1 µm). Bei der Geräteprüfung (-10 bis 10 V, 10 nA–1 mA) werden die Mobilität (>10 cm²/V·s), das Schaltverhältnis (>10⁵) und die Unterschwellenschwingung (<100 mV/dec) gemessen. XPS wurde verwendet, um den chemischen Zustand (W^{6+} >95%) zu analysieren, und die Morphologie wurde mit REM (Körnung < 50 nm) beobachtet. Reinigung der Geräte (N₂-Spülung, Rest < 0,1 mg/cm²), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern von Wolfram in Feldeffekttransistor-Anwendungen

Die Schichtdicke wird bei 5–100 nm geregelt, mit hohem Ableitstrom (>1 nA) über dick (>200 nm) und diskontinuierlichem Kanal (< 10³ Schaltverhältnis) über dünn (<2 nm). Die Glühtemperatur beträgt 300–600 °C, ist zu hoch (>700 °C), das Korn ist zu groß (>100 nm), zu niedrig (<200 °C) und der Anteil amorpher Zustände ist hoch (>50 %). ALD-Temperatur 150–300 °C, zu hohe (>350 °C) Vorläuferzersetzung (Gleichmäßigkeit < 90%). Der Sputterdruck beträgt 0,1–1 Pa, und die Schicht ist porös (Porosität >60%), wenn sie zu hoch ist (>2 Pa). Die Gate-Spannung ± 10 V, und der Durchschlag (>1 %) ist zu hoch (>20 V). Die SiO₂-Dicke des Substrats beträgt 100–300 nm, ist zu dünn (<50 nm) und hat eine schwache Abschirmung des elektrischen Feldes.

Vor- und Nachteile von Wolfram in Feldeffekttransistoren

Zu den Vorteilen von Wolframgelb in FETs gehören die hohe Mobilität (>10 cm²/V·s), das hervorragende Schaltverhältnis (>10⁵) und der geringe Stromverbrauch (<1 pJ/Schalter) für Displaytreiber und Logikschaltungen. Dotierung (z.B. N, F) erhöht die Leitfähigkeit um 20%. Die Nachteile sind hohe Vorbereitungskosten (ALD-Ausrüstung > 500.000 USD/Einheit), strenge Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Folie (Abweichung >5 % zur Verringerung der Leistung), Empfindlichkeit gegenüber hohen Temperaturen (> 700 °C Mobilität < 5 cm²/V·s). Wolfram-FETs erfüllen den Bedarf an Elektronik mit geringem Stromverbrauch.

9.4.2 Anwendung von Wolframflavum in Speichergeräten

Wolframgelb wird als Widerstandsschicht (ReRAM) oder Ladungsfangschicht (Flash) in Speicherbausteinen verwendet, um eine Zustandsumwandlung mit hoher/niedriger Impedanz (Verhältnis >10²) oder eine Ladungsspeicherung (> 10 Jahre) durch Spannungsantrieb (±1–5 V) für nichtflüchtige Speicher (Schreibgeschwindigkeit < 100 ns und Lebensdauer >10µ-malige) zu erreichen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die hochohmige Modulationsfähigkeit (10^3 – $10^8 \Omega$) von WO_3 -Dünnschichten (10–100 nm Dicke) ermöglicht eine Speicherung mit hoher Dichte ($>1 \text{ Gb/cm}^2$). WO_3 -Dünnschichten werden durch gepulste Laserabscheidung (PLD, Modell PLD-500) oder Sol-Gel-Verfahren hergestellt, einschließlich eines PLD-Systems (Laserenergie 100–500 mJ), eines Glühofens (300–500 °C), eines elektrischen Testsystems (Spannung $\pm 0,001 \text{ V}$) und analytischer Instrumente wie TEM (Auflösung $< 0,1 \text{ nm}$).

Der Betriebsprozess von Wolframgelb bei der Anwendung von Speichergeräten

Gelbwolfram-Targets (Reinheit $>99,95 \%$, Durchmesser 50 mm) wurden für PLD verwendet, um WO_3 -Dünnschichten (Laser 532 nm, Energie 100–300 mJ, O_2 -Druck 0,1–10 Pa, Abscheidezeit 10–30 Minuten, Dicke 10–100 nm) auf Si- oder ITO-Substraten (Fläche 1–10 cm^2) abzuscheiden. Alternativ wurde der WO_3 -Vorläufer (WCl_6 , 0,1 mol/L) auf einem Substrat im Sol-Gel-Verfahren geschleudert (2000–4000 U/min für 30 Sekunden), getrocknet (100 °C, 1 h) und gegläht (300–500 °C, 1–2 h). Folienglähen (300–500 °C, N_2 , 1–2 Stunden, Kristallisation $>80\%$). Untergrundwäsche (Ethanol, Rest $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$). Bei der Abscheidungselektrode (Pt/Ti, 50 nm) handelte es sich um eine Photolithographie (Auflösung $< 1 \mu\text{m}$). Bei der Geräteprüfung (± 1 –5 V, Impulsdauer 10–100 ns) wurden das Widerstands-Zustand-Verhältnis ($>10^2$), die Schreibgeschwindigkeit ($<100 \text{ ns}$) und die Lebensdauer ($>10^2$ Zyklen) gemessen. TEM-Betrachtungsschnittstelle (Defekt $<1\%$), XPS-Analyse des Oxidationszustands ($W^{6+}>95\%$). Reinigung der Geräte (N_2 -Spülung, Rest $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$), Lüftungskontrollstaub (500 m^3/h , $< 1 \text{ mg/m}^3$).

Optimierung von Schlüsselparametern von Wolfram in Speicheranwendungen

Die Schichtdicke wird auf 10–100 nm geregelt, mit hohem Stromverbrauch ($>1 \mu\text{J}$) und niedrigem Widerstandszustandsverhältnis (<10) für Überdicke ($<200 \text{ nm}$) und niedrigem Widerstandszustandsverhältnis (10). Die Glühtemperatur beträgt 300–500 °C, ist zu hoch ($>600 \text{ °C}$) mit zu viel Sauerstoffleerstand ($>5\%$), zu niedrig ($<200 \text{ °C}$) und unzureichender Kristallisation ($<50\%$). Der PLD-Sauerstoffdruck beträgt 0,1–10 Pa, und die Schicht ist porös (Porosität $>60\%$), wenn sie zu hoch ist ($>20 \text{ Pa}$). Die angelegte Spannung ± 1 –5 V, und der Gerätedurchschlag ($>1 \%$) ist zu hoch ($>7 \text{ V}$). Die Pulsdauer beträgt 10–100 ns, und der Energieverbrauch ist hoch ($>10 \mu\text{J}$) über lange ($>1 \mu\text{s}$). Das Elektrodenmaterial Pt/Ti hat eine Dicke von 50 nm und einen hohen Grenzflächenwiderstand ($>10 \Omega$) aufgrund der zu hohen Dicke ($>100 \text{ nm}$).

Vor- und Nachteile des Wolframaramas in Speicheranwendungen

Zu den Vorteilen von Wolframgelb in Speichergeräten gehören ein hohes Widerstandsverhältnis ($>10^2$), schnelles Schreiben ($<100 \text{ ns}$) und eine lange Datenspeicherung (> 10 Jahre), geeignet für Speicher mit hoher Dichte ($>1 \text{ Gbit/cm}^2$, Markt > 200 Millionen US-Dollar/Jahr). Doping (z.B. Mo) erhöht die Haltbarkeit (50% mehr). Die Nachteile sind, dass der Vorbereitungsprozess komplex ist (PLD-Kosten $> 20 \text{ USD/cm}^2$), die Schnittstellenstabilität optimiert werden muss (Defekte $> 1\%$, um die Leistung zu reduzieren) und der Stromverbrauch höher ist als der von DRAM ($>10 \text{ pJ/Bit}$). Wolframgelbe Speichergeräte erfüllen die Anforderungen von Speichern der nächsten Generation.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

9.5 Anwendung von gelbem Wolfram im Maschinenbau

Wolfrangelb (WO_3) wird im Maschinenbau zur Herstellung von Wolframpulver (Partikelgröße 0,5–5 μm) durch Reduktion oder direkt als Beschichtungsmaterial zur Herstellung von hochhärtenden Beschichtungen (Dicke 1–10 μm) und verschleißfesten Teilen (Dichte > 15 g/cm^3) verwendet. In Werkzeugbeschichtungen verbessern WO_3 -abgeleitete Werkstoffe wie WC- oder WO_3 -Verbundschichten die Oberflächenhärte (>2000 HV) und die Verschleißfestigkeit (Reibungskoeffizient < 0,3). Unter den verschleißfesten Bauteilen bieten WO_3 -Matrix-Verbundwerkstoffe oder Wolframlegierungen eine hohe Verschleißfestigkeit (Verschleißrate < $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). Die Schichtdicke (1–10 μm), die Partikelgröße (0,5–5 μm) und die Sinterbedingungen (Temperatur 1200–2000 $^\circ\text{C}$, Atmosphäre H_2/N_2) werden kontrolliert, um die Leistung sicherzustellen (Härte > 2000 HV, Lebensdauer > 10^6 -fach).

9.5.1 Anwendung von Wolfram in Werkzeugbeschichtungen

Wolframkarbid (WC, Korngröße 0,5–2 μm) wird durch Reduktion hergestellt oder direkt auf WO_3 -basierte Verbundschichten aufgebracht, die auf Werkzeugoberflächen (z. B. Schnellarbeitsstahl, Hartmetallsubstrate) aufgebracht werden, um die Härte (>2000 HV) und Verschleißfestigkeit (Verschleißrate < $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) und die Schnittlebensdauer (> 10^6 mal) zu verbessern, geeignet für die Hochgeschwindigkeitszerspannung (>200 m/min) und die Präzisionsbearbeitung (Oberflächenrauheit $\text{Ra} < 0,1 \mu\text{m}$). Die WC-Beschichtung wird durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt und die WO_3 -Verbundbeschichtung ist magnetrongesputtert (Modell MS-600). Zur Ausstattung gehören ein CVD-Reaktor (Modell CVD-800, Volumen 10–50 L), ein Sputterer (Leistung 100–500 W), ein Glühofen (300–600 $^\circ\text{C}$), ein Härteprüfer (Genauigkeit ± 1 HV) und ein Reibungs- und Verschleißprüfgerät (Genauigkeit $\pm 0,1$ mg).

Verwendung von Wolfram in Werkzeugbeschichtungsanwendungen

Yellowsten (0,1–10 kg, Reinheit >99,9 %) wurde gesiebt (200 mesh, Rest <1 %) und getrocknet (100 $^\circ\text{C}$, 2 Stunden, Feuchtigkeitsgehalt <0,1 %), bevor es in einem Reduktionsofen (Modell RF-1200, H_2 -Durchfluss 10–50 l/min, Reinheit >99,999 %; 800–1000 $^\circ\text{C}$, 2–4 Stunden) zu Wolframpulver (0,5–5 μm , Ertrag >95%) wird. Wolframpulver wird mit Graphitpulver (C >99,9 %, 1–10 μm , W:C \approx 94:6 Gew.-%) gemischt und in einem Graphitofen (1600–2000 $^\circ\text{C}$, H_2 -Atmosphäre) zu WC (0,5–2 μm) karbonisiert. WC wurde mittels CVD bei $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (1:10–1 kPa), 1000–1200 $^\circ\text{C}$, 1–4 Stunden und einer Dicke von 1–10 μm auf dem Werkzeugsubstrat (HSS, Fläche 10–100 cm^2 , $\text{Ra} < 0,5 \mu\text{m}$) abgeschieden. oder WO_3 -Targets (Reinheit >99,95 %, Durchmesser 50–100 mm) durch Magnetron-Sputtern ($\text{Ar}:\text{O}_2 = 4:1$, 0,1–1 Pa, 100–300 W, 10–30 min) zur Abscheidung von WO_3 -Schichten (1–5 μm), gegläht (300–600 $^\circ\text{C}$, N_2 , 1–2 h). Messerreinigung (Ethanol, Rest < 0,1 mg/cm^2). Die Härteprüfung wird mit dem Härteprüfer (>2000 HV) geprüft, und die Verschleißrate wird mit dem Reibungs- und Verschleißprüfgerät (< $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) gemessen, um die Morphologie der Beschichtung (Porosität <5%) zu beobachten. Reinigung der Geräte (N_2 -Spülung, Rest < 0,1 mg/cm^2), Lüftungskontrollstaub (500 m^3/h , < 1 mg/m^3).

Optimierung der Schlüsselparameter von Wolfram in Werkzeugbeschichtungsanwendungen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die Partikelgröße von WC wird auf 0,5–2 µm geregelt, und die Beschichtung ist rau ($R_a > 0,2 \mu\text{m}$), wenn sie zu groß ist ($>5 \mu\text{m}$). Die CVD-Temperatur beträgt 1000–1200 °C, zu hoch ($>1300 \text{ °C}$), das Substrat wird weich (Härte $<500 \text{ HV}$), zu niedrig ($<900 \text{ °C}$) und die Abscheidung ist langsam ($<0,1 \mu\text{m/h}$). Die Schichtdicke beträgt 1–10 µm, zu dick ($>15 \mu\text{m}$), rissig ($>5\%$), zu dünn ($<0,5 \mu\text{m}$), schlechte Verschleißfestigkeit (Verschleißrate $> 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$). Der Sputterdruck beträgt 0,1–1 Pa, und die Beschichtung ist locker (Porosität $>10 \%$), wenn sie zu hoch ist ($>2 \text{ Pa}$). Die Glühtemperatur beträgt 300–600 °C, bei zu hoher Temperatur ($> 700 \text{ °C}$) wächst das Korn ($> 100 \text{ nm}$). $\text{CH}_4:\text{H}_2$ -Verhältnis 1:10, zu hohe ($>1:5$) Kohlenstoffabscheidung ($>1 \text{ Gew.-%}$)

Vor- und Nachteile von Wolfram in Werkzeugbeschichtungsanwendungen

Zu den Vorteilen von Wolframgelb in Werkzeugbeschichtungen zählen die hohe Härte ($>2000 \text{ HV}$) und der geringe Verschleiß ($<10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$) und langer Lebensdauer ($>10^6$ Schnitte), geeignet für Hochgeschwindigkeitsschnitte. Die WC-Beschichtung ist beständig gegen hohe Temperaturen ($>800 \text{ °C}$), und die WO_3 -Verbundbeschichtung verbessert die Oxidationsbeständigkeit (20 % mehr). Die Nachteile sind der hohe Energieverbrauch von CVD, die teuren Sputteranlagen und die Notwendigkeit, die Haftung der Beschichtung zu optimieren (Abplatzungsrate $> 1\%$ reduziert die Lebensdauer). Die Wolframbeschichtung erfüllt die Anforderungen der Präzisionsbearbeitung.

9.5.2 Anwendung von Wolfram in verschleißfesten Teilen

Wolfram wird zu Wolframpulver reduziert, das mit anderen Metallen (z. B. Ni, Co) gemischt und gesintert wird, um verschleißfeste Teile herzustellen (z. B. Lager, Dichtungen, Dichte $> 15 \text{ g/cm}^3$), oder direkt in WO_3 -basierten Verbundbeschichtungen für Hochleistungsmaschinen (Reibungskoeffizient $< 0,3$) und Bergbaumaschinen (Verschleiß $< 0,1 \text{ mm/Jahr}$) verwendet wird. Komponenten aus Wolframlegierungen (W-Ni-Co, W $>80 \text{ Gew.-%}$) weisen eine hohe Verschleißfestigkeit (Verschleißrate $< 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$) auf. Der Prozess wird mit einem Vakuum-Sinterofen (Modell VF-1500, Volumen 10–50 L) oder mit Plasmaspritzen (Modell PS-500) durchgeführt. Zur Ausstattung gehören ein Mischer (50–200 U/min), eine Presse (20–100 MPa), eine Spritzpistole (10–50 kW), ein Reibungs- und Verschleißprüfgerät (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ mg}$) und REM (Auflösung $< 1 \mu\text{m}$).

Der Betriebsprozess von Wolfram bei der Anwendung von Verschleißteilen

Reduktion von gelbem Wolfram in einem Reduktionsofen (H_2 , 10–50 l/min) (600–700 °C, 1–2 Stunden; 800–1000 °C, 2–4 Stunden) zur Erzeugung von Wolframpulver (0,5–5 µm, Ausbeute $>95 \%$). Wolframpulver wurde mit Nickelpulver (Ni $>99,9 \%$, 1–10 µm), Kobaltpulver (Co $>99,9 \%$, 1–10 µm, W:Ni:Co=80:10:10 Gew.-%) (50–200 U/min, 2–4 Stunden, Homogenitätsabweichung $<5 \%$), gepresst (20–100 MPa, Dichte $>8 \text{ g/cm}^3$) gemischt. Die Grünkörper werden in einem Vakuumofen ($<10^{-3} \text{ Pa}$, 1300–1500°C, 5–10°C/min, 1–2 Stunden inkubiert) zu Teilen gesintert (Dichte $> 15 \text{ g/cm}^3$). oder WO_3 -Pulver (0,1–1 g, 20–200 nm) durch Plasmaspritzen ($\text{Ar}+\text{H}_2$, 10–50 kW, Sprühabstand 100–150 mm) auf einem Stahlsubstrat (Fläche 10–100 cm², Dicke 10–100 µm), gegläht (300–500 °C, N_2 , 1–2 Stunden).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Teile poliert (Schleifscheibe 2000 mesh, $R_a < 0,5 \mu\text{m}$), gereinigt (deionisiertes Wasser, $\text{Rest} < 0,1 \text{ mg/cm}^2$). Reibungs- und Verschleißprüfung: Die maschinell gemessene Verschleißrate ($< 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$), die Härte wurde mit einem Härteprüfer ($> 1000 \text{ HV}$) gemessen und das Gefüge wurde mit dem REM (Körnung $< 10 \mu\text{m}$) gemessen. Reinigung der Geräte (N_2 -Spülung, $\text{Rest} < 0,1 \text{ mg/cm}^2$), Lüftungskontrollstaub ($500 \text{ m}^3/\text{h}$, $< 1 \text{ mg/m}^3$).

Optimierung von Schlüsselparametern von Wolfram in verschleißfesten Bauteilanwendungen

Die Partikelgröße des Wolframpulvers wird auf $0,5\text{--}5 \mu\text{m}$ kontrolliert, und die übermäßige Porosität ($> 10 \mu\text{m}$) ist hoch ($> 5 \%$). Die Sintertemperatur beträgt $1300\text{--}1500 \text{ }^\circ\text{C}$, zu hoch ($> 1600 \text{ }^\circ\text{C}$) für das Kornwachstum ($> 20 \mu\text{m}$), zu niedrig ($< 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) und geringe Dichte ($< 14 \text{ g/cm}^3$). Der Vakuumgrad liegt bei $< 10^{-3} \text{ Pa}$, und die Oxidation ($O > 0,1 \text{ Gew.}\%$) ist zu hoch ($> 10^{-2} \text{ Pa}$). Sprühleistung $10\text{--}50 \text{ kW}$, zu hohe ($> 60 \text{ kW}$) Rissbildung der Beschichtung ($> 5\%$), zu geringe ($< 5 \text{ kW}$), schlechte Haftung ($< 50 \text{ MPa}$). Die Schichtdicke beträgt $10\text{--}100 \mu\text{m}$, und die überschüssige Dicke ($> 200 \mu\text{m}$) löst sich ab ($> 2 \%$). Der Pressdruck beträgt $20\text{--}100 \text{ MPa}$, und wenn er zu niedrig ist ($< 10 \text{ MPa}$), ist der Grünkörper locker (Porosität $> 10\%$).

Vor- und Nachteile von Wolframgelb bei der Anwendung von verschleißfesten Teilen

Zu den Vorteilen von Wolfram in verschleißfesten Bauteilen gehören eine hohe Verschleißfestigkeit (Verschleißrate $< 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$), eine hohe Härte ($> 1000 \text{ HV}$) und eine lange Lebensdauer ($> 1 \text{ Jahr}$), geeignet für Hochleistungsmaschinen (Reibungskoeffizient $< 0,3$). Teile aus Wolframlegierungen sind korrosionsbeständig, und die WO_3 -Beschichtung verbessert die Oxidationsbeständigkeit (15% mehr). Die Nachteile sind der hohe Energieverbrauch beim Sintern ($10\text{--}30 \text{ kWh/kg}$), die hohen Kosten für die Sprühgeräte und die hohe Präzision bei der Bauteilbearbeitung (Abweichung $> 0,1 \text{ mm}$ mindert die Leistung). Wolfram-Verschleißteile erfüllen die Anforderungen im Bergbau und in der Mechanik.

9.6 Wolfram in biomedizinischen Anwendungen

Yellowschet (WO_3) hat aufgrund seiner hervorragenden Biokompatibilität (Zellviabilität $> 95\%$), seiner hohen spezifischen Oberfläche ($> 50 \text{ m}^2/\text{g}$) und seiner photoelektrochemischen Leistung (Bandlücke $2,6\text{--}2,8 \text{ eV}$) einen einzigartigen Anwendungswert im biomedizinischen Bereich gezeigt. Die Anwendung von gelbem Wolfram in Biosensoren und in der photothermischen Therapie beruht auf seiner Nanostruktur (Partikelgröße $20\text{--}200 \text{ nm}$, Porosität $> 50 \%$) und seiner chemischen Oberflächenaktivität (Adsorptionsrate $> 80 \%$), was eine hochempfindliche Detektion (Nachweisgrenze $< 1 \text{ nM}$) und eine effiziente photothermische Umwandlung ($> 40 \%$ Wirkungsgrad) ermöglicht.

9.6.1 Anwendung von Wolfram in Biosensoren

Wolframoxida wird als empfindliches Material in Biosensoren zum Nachweis von Biomarkern (z. B. Glukose, DNA, Konzentrationen $0,1 \text{ nM}\text{--}1 \text{ mM}$) durch elektrochemische oder photochemische Reaktionen, zur Krankheitsdiagnose (Empfindlichkeit $> 100 \mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$) und zur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Gesundheitsüberwachung (Ansprechzeit <5 Sekunden) verwendet. Die hohe Elektronentransferrate ($>10^{-3}$ cm/s) und Oberflächenfunktionalisierungskapazität (Enzymbeladungsrate >90%) von WO_3 -Nanostrukturen verbessern die Detektionsleistung (Nachweisgrenze < 1 nM). WO_3 -Nanomaterialien werden durch hydrothermale Methode (Modell HT-200) oder Elektrodepositionsmethode hergestellt, einschließlich eines hydrothermalen Reaktors (Volumen 50–500 mL), einer elektrochemischen Workstation (Strom $\pm 0,1$ nA), eines UV-Vis-Spektralphotometers (Wellenlängengenauigkeit $\pm 0,5$ nm) und analytischer Instrumente wie AFM (Auflösung < 0,1 nm).

Wolframgelb in Biosensor-Anwendungen

Der Yellowschet-Vorläufer (WCl_6 , 0,05–0,2 mol/L, Reinheit >99,9 %) wurde in deionisiertem Wasser gelöst (Leitfähigkeit < 10 $\mu S/cm$), Harnstoff (0,1 mol/l) wurde hinzugefügt, um den pH-Wert auf 6–8 einzustellen, und WO_3 -Nanopartikel (20–200 nm, Ausbeute >90 %) wurden in einem hydrothermalen Reaktor (180–200 °C, 12–24 Stunden) hergestellt. WO_3 -Dünnschichten (Dicke 10–100 nm) wurden durch Elektroabscheidung hergestellt, indem -0,5 bis 0,5 V (vs. Ag/AgCl, Elektrolyt Na_2WO_4 0,1 mol/L, pH 6–7) für 10–30 Minuten auf einem FTO-Substrat (Widerstand 10–20 Ω/sq , Fläche 1–10 cm^2) angelegt wurden.

Zentrifugation von Nanomaterialien (5000 U/min, 10 min, Rückgewinnung >98%) oder Substratwäsche (Ethanol, Restwert < 0,1 mg/cm^2), Glühen (300–500 °C, Luft, 1–2 h, Kristallisation >80%). Oberflächenfunktionalisierung (z.B. Immobilisierung von Glukoseoxidase, 0,1 mg/cm^2 , 4°C, 12 h). Sensorprüfung (elektrochemisch: 0–0,7 V, pH 7,4 PBS; Photochemie: 365 nm, 10 mW/cm^2) für Glukose (0,1 nM–1 mM, Sensitivität >100 $\mu A/mM/cm^2$). Die Topographie wurde mittels AFM (Rauheit $R_a < 5$ nm) beobachtet und die Absorption mittels Spektrophotometrie gemessen (Bandlücke 2,6–2,8 eV). Reinigung der Geräte (deionisiertes Wasser, Restwasser < 0,1 mg/cm^2), Lüftungskontrollstaub (500 m^3/h , < 1 mg/m^3).

Optimierung von Schlüsselparametern von Wolfram in Biosensor-Anwendungen

Die WO_3 -Partikelgröße wird bei 20–200 nm geregelt, und die spezifische Oberfläche (<20 m^2/g) ist gering (>500 nm). Die hydrothermale Temperatur beträgt 180–200 °C, ist zu hoch (>220 °C), um zu agglomerieren (>10%), zu niedrig (<160 °C) und unzureichende Kristallisation (<50%). Elektrodepositionsspannung -0,5 bis 0,5 V, zu hohe (>1 V) Schichtporosität (Porosität > 60%). Die Glühtemperatur beträgt 300–500 °C, bei zu hoher Temperatur (>> 500 nm) wächst das Getreide (500 nm). Die Enzymbeladung betrug 0,1 mg/cm^2 , und das aktive Zentrum wurde blockiert (Sensitivität < 50 $\mu A/mM \cdot cm^2$), wenn es zu hoch war (>0,5 mg/cm^2). Getestet bei pH 6–8, zu geringe (<5) Enzyminaktivierung (>20%).

Vor- und Nachteile von Wolfram in Biosensor-Anwendungen

Zu den Vorteilen von gelbem Wolfram in Biosensoren gehören eine hohe Empfindlichkeit (>100 $\mu A/mM \cdot cm^2$), eine niedrige Nachweisgrenze (<1 nM) und eine Biokompatibilität (Zellviabilität > 95 %), wodurch es für die Diabetesüberwachung und die Erkennung von Krebsmarkern geeignet ist (Markt >

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

100 Millionen US-Dollar/Jahr). Die Funktionalisierung (z. B. Au-Nanopartikel) erhöht die Selektivität (um 30 % mehr). Die Nachteile sind, dass die Zubereitung komplex ist (Wasser und Hitze kosten > 50 \$/Charge), die Enzymstabilität optimiert werden muss (Aktivität <80% nach 30 Tagen) und die Elektrode nach längerer Lagerung leicht zu altern ist (der Widerstand steigt um > 10%). Wolframgelbe Sensoren erfüllen die Anforderungen der Präzisionsmedizin.

9.6.2 Anwendung von gelbem Wolfram in der photothermischen Therapie

Wolfram wird als photothermisches Mittel in der photothermischen Therapie verwendet, wobei seine starke Nahinfrarotabsorption (800–1200 nm, Absorptionskoeffizient $>10^4 \text{ cm}^{-1}$) genutzt wird, um Lichtenergie in Wärmeenergie umzuwandeln (Temperaturanstieg $>20 \text{ }^\circ\text{C}$) für die Tumorablation ($>90 \%$ Abtötungsrate) und die bakterielle Desinfektion ($>99 \%$ Sterilisationsrate). Eine hohe photothermische Umwandlungseffizienz ($>40 \%$) und Biosicherheit ($\text{IC}_{50} > 100 \text{ } \mu\text{g/ml}$) von WO_3 -Nanopartikeln (20–100 nm) sind entscheidend. WO_3 -Nanopartikel werden durch hydrothermale oder solvothermische Verfahren unter Verwendung eines hydrothermalen Reaktors (Volumen 50–500 mL), eines Lasers (808 nm, Leistung $0,5\text{--}2 \text{ W/cm}^2$), einer Infrarot-Wärmebildkamera (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) und Analyseinstrumenten wie TEM (Auflösung $< 0,1 \text{ nm}$) hergestellt.

Verfahren für den Betrieb von Wolfram in photothermischen Therapieanwendungen

WO_3 -Nanopartikel (20–100 nm, Ausbeute $>90\%$) wurden in einem hydrothermalen Reaktor (160–200 $^\circ\text{C}$, 12–24 h) unter Zugabe von PEG (0,1 g/ml) als Stabilisator in deionisiertem Wasser, gelöst in deionisiertem Wasser, und PEG (0,1 g/ml) als Stabilisator hergestellt. Pelletzentrifugation (8000 U/min, 10 min, Rückgewinnung $>98\%$), Waschen (deionisiertes Wasser, Rest $< 0,1 \text{ mg/ml}$), Dispergieren in PBS (0,1–1 mg/ml, pH 7,4). Oberflächenmodifikation (z.B. PEG oder Antikörper, Beladung $> 90\%$, 4 $^\circ\text{C}$, 12 h). Die Proben wurden sterilisiert (121 $^\circ\text{C}$, 20 min, Kolonien $< 1 \text{ KBE/ml}$). Photothermischer Test: Die WO_3 -Lösung (0,1–1 mg/ml, 100 μl) wurde in eine Quarzküvette (Reinheit $>99,5 \%$) gegeben, mit einem 808-nm-Laser ($0,5\text{--}2 \text{ W/cm}^2$, 5–10 min) bestrahlt und der Temperaturanstieg ($>20 \text{ }^\circ\text{C}$) mit einer Wärmebildkamera aufgezeichnet. Im Zellassay (Tumorzellen, 50–200 $\mu\text{g/ml}$, 5 Minuten Bestrahlung) wurde die Abtötungsrate ($>90\%$) gemessen. TEM wurde verwendet, um die Partikelmorphologie (Dispersionsabweichung $<10\%$) zu beobachten, und UV-Vis wurde verwendet, um die Absorption zu detektieren (800–1200 nm). Reinigung der Geräte (deionisiertes Wasser, Restwasser $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$), Lüftungskontrollstaub (500 m^3/h , $< 1 \text{ mg/m}^3$).

Optimierung von Schlüsselparametern von gelbem Wolfram in photothermischen Therapieanwendungen

Die WO_3 -Partikelgröße wird bei 20–100 nm kontrolliert, und die Aufnahme von übergroßen Zellen ($>200 \text{ nm}$) ist gering ($<50 \%$). Die hydrothermale Temperatur beträgt 160–200 $^\circ\text{C}$, die Agglomeration ist zu hoch ($>220 \text{ }^\circ\text{C}$) ($>10\%$). Die Laserleistung beträgt $0,5\text{--}2 \text{ W/cm}^2$, zu hoch ($>3 \text{ W/cm}^2$) für Gewebeschäden ($>5\%$), zu niedrig ($<0,3 \text{ W/cm}^2$) und unzureichender Temperaturanstieg ($<10^\circ\text{C}$). WO_3 -Konzentrationen von 0,1–1 mg/ml sind hochtoxisch ($>2 \text{ mg/ml}$) und erhöhen die Toxizität

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Überlebensrate <80%). Die Bestrahlungszeit beträgt 5–10 Minuten, die Wärmediffusion ist zu lang (>15 Minuten) (Wirkungsgrad <30%). Die PEG-Belastungsrate liegt bei > 90 %, was unter 80 % liegt, und die Dispersion ist schlecht (Niederschlag > 10 %).

Vor- und Nachteile von gelbem Wolfram in der photothermischen Therapie

Zu den Vorteilen von gelbem Wolfram in der photothermischen Therapie gehören ein hoher photothermischer Wirkungsgrad (>40%), eine starke Abtötungsrate (>90%) und eine biologische Sicherheit ($IC_{50} > 100 \mu\text{g/ml}$), die für die Tumorbehandlung geeignet und antibakteriell ist. Dotierung (z. B. Cu) erhöht die NIR-Absorption (20 % mehr). Die Nachteile sind die hohen Kosten für die Herstellung von Nanopartikeln, die Notwendigkeit, den Stoffwechsel in vivo zu untersuchen (Clearance-Rate < 50 %/24 Stunden) und die hohen Kosten für die Laserausrüstung. Das photothermische Mittel aus Gelbwolfram erfüllt die Anforderungen der Präzisionsbehandlung.

9.7 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der optischen Anzeige

Wolframgelb (WO_3) hat aufgrund seiner hervorragenden elektrochromen Eigenschaften (Färbefizienz >50 cm^2/C), seiner breiten spektralen Empfindlichkeit (400–2000 nm, Lichtdurchlässigkeitsänderung >70%) und seiner hohen chemischen Stabilität (Säure- und Alkalibeständigkeit, pH 1–14) ein erhebliches Anwendungspotenzial im Bereich der optischen Darstellung. Als elektrochromes Material kann Wolframgelb durch elektrische Feldsteuerung reversible Veränderungen der Farbe und Lichtdurchlässigkeit erzielen und eignet sich für Displays (Kontrastverhältnis > 100:1), E-Paper (Bildwiederholfrequenz < 1 Sekunde) und Smart Optics (Stromverbrauch < 1 mW/cm^2). Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die Anwendung von Wolfram im Bereich der optischen Anzeige und analysiert seine Rolle im Display, wobei Prozessprinzipien, Ausrüstung, Betriebsprozesse, Schlüsselparameteroptimierung, Vor- und Nachteile kombiniert mit professionellen Daten und praktischen Fällen behandelt werden.

9.7.1 Anwendung von Wolfram in Displays

Wolfram-Xon wirkt als elektrochrome Schicht in Displays, um die Einlagerung/Ablösung von Ionen (z. B. $\text{Li}^+:\text{WO}_3 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow$) durch Anlegen einer Niederspannung ($\pm 3 \text{ V}$) zu steuern. Li_xWO_3 zur Farbumschaltung (transparent \leftrightarrow blau, 70 % >Änderung des Transmissionsgrads) für flexible Displays (Biegeradius <5 mm), E-Paper (Auflösung > 300 dpi) und Low-Power-Bildschirme (Stromverbrauch < 1 mW/cm^2). Die hohe Färbefizienz (>50 cm^2/C) und die schnelle Reaktionszeit (<1 Sekunde) von WO_3 -Folien (10–500 nm Dicke) sind entscheidend. WO_3 -Dünnschichten werden durch Magnetron-Sputtern (Modell MS-600) oder Sol-Gel-Verfahren hergestellt, und die Ausrüstung umfasst einen Sputterer (Leistung 100–500 W), einen Spin-Coater (1000–5000 U/min), einen Glühofen (300–500 °C), ein elektrochemisches Testsystem (Potential $\pm 0,001 \text{ V}$) und ein UV-Vis-Spektralphotometer (Wellenlängengenauigkeit $\pm 0,5 \text{ nm}$).

Der Betriebsprozess von Wolfram in Display-Anwendungen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Gelbwolfram-Targets (Reinheit >99,95 %, Durchmesser 50–100 mm) werden für das Magnetron-Sputtern verwendet, um WO₃-Dünnschichten auf ITO-Glas abzuschneiden (Widerstand 5–15 Ω/sq, Fläche 10–100 cm²) (Target-Basisabstand 50–100 mm, Ar:O₂=4:1, Druck 0,1–1 Pa, Leistung 100–300 W, Abscheidezeit 10–30 Minuten, Dicke 10–500 nm). Alternativ wird der gelbe Wolframvorläufer (z. B. WCl₆, 0,1 mol/L) in Ethanol gelöst, in ITO-Glas geschleudert (2000–4000 U/min, 30 Sekunden), getrocknet (100 °C, 1 Stunde) und gegläht (300–500 °C, Luft, 1–2 Stunden, Kristallisationsrate >80 %). Dünnschichtreinigung (deionisiertes Wasser, Rest <0,1 mg/cm²) und Einbau in ein Anzeigegerät (WO₃|Elektrolyt|Gegenelektrode, Elektrolyt wie z.B. LiClO₄/PC, 1 mol/L). Elektrochemische Tests (-2 bis 2 V, Sweep-Geschwindigkeit 10–100 mV/s) maßen die Veränderung des Transmissionsgrads (>70 %), der Ansprechzeit (<1 Sek.) und der Tönungseffizienz (>50 cm²/C). Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer (400–2000 nm) erfasst und die Morphologie (Porosität >50%) mit dem REM erfasst. Reinigung der Ausrüstung (Ethanol, Rest < 0,1 mg/cm²), Belüftungskontrollstaub (500 m³/h, <1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern des Wolframromas in Display-Anwendungen

Die Schichtdicke wird bei 10–500 nm geregelt, die Ansprechzeit wird bei Überdicke (>1000 nm) verlängert (>2 Sekunden) und die Lichtdurchlässigkeit ändert sich (<50 %) bei zu dünner Folie (<5 nm). Die Glühtemperatur beträgt 300–500 °C, ist zu hoch (>600 °C), zu große Körner (>200 nm), zu niedrig (<200 °C) und ein hoher Anteil an amorphen Zuständen (>50%). Der Sputterdruck beträgt 0,1–1 Pa, und die Schicht ist porös (Porosität >60%), wenn sie zu hoch ist (>2 Pa). Die Elektrolytkonzentration beträgt 0,5–1 mol/L, und die Ionenübertragung ist langsam, wenn sie zu niedrig ist (<0,2 mol/L). Die angelegte Spannung ± 1–3 V, zu hoch (>4 V) und die Folie verschlechtert sich (>10%). Sweep-Geschwindigkeit 10–100 mV/s, zu schnelle (>200 mV/s) Spitzenverzerrung (>10 %).

Vor- und Nachteile von Wolframgelb in Display-Anwendungen

Die Vorteile von Wolframgelb in Displays sind eine hohe Farbeffizienz (>50 cm²/C), eine große Lichtdurchlässigkeitsänderung (>70 %) und eine schnelle Reaktion (<1 Sekunde), die für flexible Displays und E-Paper geeignet ist. Dotierung (z.B. Ni, Mo) optimiert die Farbvielfalt (20% mehr). Zu den Nachteilen gehören hohe Vorbereitungskosten, Schwierigkeiten bei der Versiegelung von Elektrolyten (Leckrate >1 % reduzierte Lebensdauer) und ein etwas langsames Ansprechverhalten (>0,5 Sekunden) im Vergleich zu organischen farbverändernden Materialien. Wolfram-Elektrochrom erfüllt die Anforderungen von Displays mit geringem Stromverbrauch.

9.8 Anwendung von gelbem Wolfram in katalytischer Unterstützung

Wolframgelb (WO₃) ist aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche (>50 m²/g), seiner porösen Struktur (Porengröße 5–100 nm, Porosität >50%) und seiner stark sauren Stelle (Säuregehalt > 0,1 mmol/g) ein hervorragendes Trägermaterial im Bereich der Katalyse. Wolframgelb kann aktive Komponenten (wie Pt und Pd, Belastung 0,1–5 Gew.%) unterstützen, den katalytischen Wirkungsgrad (Umwandlungsrate >90 %) und die Stabilität (100 Zyklen, Aktivitätsverlust <5 %) verbessern und wird

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

häufig in der petrochemischen Industrie, in der Abgasaufbereitung (CO-Oxidationsrate > 90 %) und in der Energiekatalyse (Wasserstoffentwicklungsrate >1 mmol/h·g) eingesetzt.

9.8.1 Anwendung von gelbem Wolfram in trägergestützten Katalysatoren

Wolfrangelb wird als katalytischer Träger für katalytische Reaktionen (z. B. CO-Oxidation, Hydrierung, Wasserstoffentwicklung mit einer Umwandlungsrate von >90 %) durch Imprägnierung oder Co-Präzipitation mit Edelmetallen (z. B. Pt, Pd) oder Übergangsmetalloxiden (z. B. NiO, 0,1–5 Gew.-%) verwendet. Die hohe spezifische Oberfläche (>50 m²/g) und Oberflächenaktivität (Adsorptionsrate >80%) von WO₃ verbessern die Dispergierung der aktiven Komponenten (Partikel < 10 nm) und die katalytische Leistung (TOF >10 s⁻¹). Das Verfahren verwendet eine Imprägnieranlage (Modell IM-300) oder einen Mitfällungsreaktor (Typ CP-500), bestehend aus einem Rührwerk (100–500 U/min), einem Vakuumtrockenschrank (Temperatur 50–200 °C), einem Rohrröster (300–800 °C), einem BET-Analysator (Genauigkeit ± 1 m²/g) und TEM (Auflösung < 0,1 nm).

Wolfram in unterstützten Katalysatoranwendungen

Gelbwolframpulver (0,1–10 g, Reinheit >99,9 %, Partikelgröße 20–200 nm) wurde im hydrothermalen Verfahren (WCl₆, 0,1 mol/L, 180 °C, 12–24 h) hergestellt, zentrifugiert (5000 U/min, Wiederfindung >98 %) und getrocknet (80 °C, 2 h, Feuchtigkeitsgehalt <0,1 %). Imprägnierung: Wolfram wurde in deionisiertem Wasser (0,1–1 g/ml), Pt-Vorläufer (z. B. H₂PtCl₆, 0,01–0,1 mol/L, Pt 0,1–5 Gew.), gerührt (200–500 U/min, 2–4 h), vakuumgetrocknet (80 °C, 12 h) und in einem Rohrofen (H₂/N₂, 300–600 °C, 1–2 h) geröstet, um einen Pt/WO₃-Katalysator herzustellen. oder Mitfällung: Wolframvorläufer gemischt mit Ni-Salz (Ni(NO₃)₂, 0,1 mol/L) (pH 8–10, NaOH angepasst), Fällung (60°C, 4 h), Filtration (PTFE-Membran, 0,45 µm), Rösten (400–800°C, N₂, 2 h), Aufbereitung von NiO/WO₃. Reinigung des Katalysators (entionisiertes Wasser, Rest < 0,1 mg/g). Katalytische Prüfung (CO-Oxidation: 200–300°C, CO 1 vol%, Gasdurchfluss 50 mL/min; Hydrierung: 150–250 °C, H₂ 10 MPa), Umwandlung >90 %. Die Oberfläche wurde mit BET (>50 m²/g) vermessen und die Wirkstoffe (Partikel < 10 nm) mittels TEM dispergiert. Reinigung der Geräte (deionisiertes Wasser, Restwasser <0,1 mg/cm²), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimierung von Schlüsselparametern von Wolfram in unterstützten Katalysatoranwendungen

Die WO₃-Partikelgröße wird bei 20–200 nm geregelt, und die spezifische Oberfläche (<20 m²/g) ist gering (>500 nm). Die Imprägnierzeit beträgt 2–4 Stunden, ist zu kurz (< 1 Stunde) und die Belastung ist ungleichmäßig (Abweichung > 10%). Die Rösttemperatur beträgt 300–800 °C, die Wirkstoffe sind agglomeriert (>20 nm), wenn sie zu hoch sind (>900 °C), und die Kristallisation ist schlecht (<50%), wenn sie zu niedrig sind (<200 °C). Die zu hohe Belastung von 0,1–5 Gew.-% (>10 Gew.-%) verstopft die Poren (Porosität < 30 %). Die Reaktionstemperatur beträgt 150–300 °C, und der Katalysator wird deaktiviert (>10 %), wenn er zu hoch ist (>400 °C). Der Luftdurchsatz beträgt 50–100 ml/min, und die Kontaktzeit ist kurz (<80%), wenn sie zu schnell ist (>200 mL/min).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Vor- und Nachteile von Wolfram in unterstützten Katalysatoranwendungen

Die Vorteile von gelbem Wolfram in unterstützten Katalysatoren sind eine hohe spezifische Oberfläche ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$), eine starke Dispersion (aktive Partikel $< 10 \text{ nm}$) und ein hoher katalytischer Wirkungsgrad (Umwandlung $> 90\%$), wodurch es für die Hydrierung und Abgasbehandlung geeignet ist (Markt > 200 Mio. USD/Jahr). Die saure WO_3 -Stelle erhöht die Selektivität um 20% . Zu den Nachteilen gehören hohe Aufbereitungskosten ($100 \text{ \$/g}$ für Edelmetalle) ein hoher Energieverbrauch beim Rösten ($1\text{--}5 \text{ kWh/kg}$) und eine präzise Steuerung der Trägerporenstruktur (Abweichung $> 10\%$ Effizienzreduzierung). Wolframkatalysatoren erfüllen chemische und ökologische Anforderungen.

9.9 Anwendung von gelbem Wolfram im Bereich der feuerfesten Gewebe

Wolfram wird durch Dotierung oder Beschichtung in textile Substrate (z. B. Baumwolle, Polyester oder Aramid) eingearbeitet, um feuerfeste Verbundgewebe zu bilden, die ihre thermische Abschirmung (Wärmeflussbarriere $>80\%$) und ihre flammhemmende Wirkung (Verbrennungsrate $< 10 \text{ mm/min}$) verbessern. WO_3 -Nanopartikel setzen bei hohen Temperaturen Sauerstoffinhibitoren frei, reduzieren die Konzentration brennbarer Gase ($> 40\%$) und bilden eine karbonisierte Schicht (Dicke $>0,5 \text{ mm}$), die die Ausbreitung von Flammen verhindert (selbstverlöschende Zeit < 2 Sekunden). Die hohe spezifische Oberfläche ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$) und Oberflächenaktivität (Adsorptionsrate $>80\%$) verbessern die Haftung auf Substraten (Schälfestigkeit $> 5 \text{ N/cm}$). Das Verfahren erfordert eine kontrollierte Wolframzugabe ($0,5\text{--}5$ Gew.-%), eine gleichmäßige Dispersion (Agglomeration $<5\%$) und eine Schichtdicke ($10\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$), um die Leistung des Gewebes zu gewährleisten (Luftdurchlässigkeit $> 100 \text{ mm/s}$, Flammschutzklasse B1). In diesem Abschnitt werden die spezifischen Anwendungen von Wolfram-Brandschutzgeweben in der Industrie, im Alltag und im öffentlichen Verkehr detailliert untersucht.

9.9.1 Anwendung von feuerfesten Wolframgeweben im industriellen Bereich

Wolfram-Brandschutzgewebe werden im industriellen Bereich zur Herstellung von Schutzkleidung, Wärmehorhängen und Geräteabdeckungen zum Schutz von Menschen und Anlagen vor hohen Temperaturen ($>500^\circ\text{C}$), Flammen- und Lichtbogenschäden (Schutzklasse $>\text{EN ISO 11612}$) verwendet. WO_3 -Nanopartikel werden durch Sol-Gel- oder Tauchverfahren auf Aramid- oder Polyestergewebe (Flächengewicht $200\text{--}500 \text{ g/m}^2$) geladen, um den Sauerstoffindex ($\text{LOI}>30\%$) und den Wärmeschutz ($\text{TPP}>10 \text{ cal/cm}^2\cdot\text{s}$) zu verbessern. Das Verfahren verwendet eine Imprägniermühle (Modell IR-500), einen Hochtemperaturofen ($100\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$) und Prüfgeräte, darunter ein Kegelkalorimeter (Wärmestromgenauigkeit $\pm 0,1 \text{ kW/m}^2$), eine Zugprüfmaschine (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ MPa}$) und ein LOI-Prüfgerät (Genauigkeit $\pm 0,1\%$).

Yellowsten ($0,1\text{--}10 \text{ kg}$, Reinheit $>99,9\%$) wurde durch Kugelmahlen ($200\text{--}500 \text{ U/min}$, $6\text{--}12$ Stunden, Ethanolmedium) auf $20\text{--}200 \text{ nm}$ gemahlen, in deionisiertem Wasser ($0,1\text{--}1 \text{ g/L}$, Leitfähigkeit $<10 \text{ }\mu\text{S/cm}$) dispergiert und Dispergiermittel (PVA, $0,1\text{--}0,5$ Gew.-%) zur Herstellung von WO_3 sol zugegeben. Aramidgewebe ($200\text{--}500 \text{ g/m}^2$, Fläche $10\text{--}100 \text{ m}^2$) werden in Sol getaucht (Maischestandzeit $1\text{--}5$ Minuten, Flüssigkeitstransportrate $80\text{--}120\%$) und durch eine Imprägniermühle (Druck $0,1\text{--}0,5 \text{ MPa}$,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Geschwindigkeit 5–20 m/min) gleichmäßig beschichtet. Das Gewebe wird getrocknet (100–150 °C, 10–30 Minuten), ausgehärtet (200–300 °C, 1–2 Stunden) und es bildet sich eine WO₃-Beschichtung (0,5–5 Gew.-%, Dicke 10–100 µm). Textilwäsche (entionisiertes Wasser, Rest < 0,1 mg/m²), getestet auf LOI (>30%), Wärmeleitsperre (>80%) und Zugfestigkeit (>500 N/5cm). Die Wärmefreisetzungsrate bei der Verbrennung (HRR < 200 kW/m²) wurde mit einem Kegelkalorimeter gemessen, und die Morphologie der Beschichtung (Porosität < 10%) wurde mit REM gemessen. Reinigung der Ausrüstung (deionisiertes Wasser, Rest < 0,1 mg/m²), Entlüftungskontrollstaub (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Die Optimierung der Schlüsselparameter ist entscheidend. Die WO₃-Partikelgröße wird bei 20–200 nm kontrolliert, und die Beschichtung ist ungleichmäßig (Abweichung > 10 %), wenn sie zu groß ist (> 500 nm). Die Zugabemenge betrug 0,5–5 Gew.-%, zu hoch (> 10 Gew.-%), Gewebehärtung (Weichheit < 80%), zu gering (< 0,1 Gew.-%), unzureichendes Flammenschutzmittel (LOI < 26%). Aushärtungstemperatur 200–300 °C, zu hohe (> 400 °C) Substratdegradation (Festigkeit < 400 N/5cm), zu niedrige (< 150 °C), schlechte Schichthftung (Schälen > 10%). Der Imprägnierdruck beträgt 0,1–0,5 MPa, und die Gewebeschädigung (Faserbruch > 5%) ist zu hoch (> 1 MPa). Die Vorteile von gelbem Wolfram-Feuerschutzgewebe im industriellen Bereich sind hohe Flammbeständigkeit (LOI > 30%), hohe Temperaturbeständigkeit (> 500 °C) und lange Lebensdauer (50-fache > Waschung, Dämpfung < 5%), geeignet für Metallurgie, Elektrizität und andere Industrien (Markt > 100 Millionen US-Dollar/Jahr). Zu den Nachteilen gehören hohe Vorbereitungskosten (WO₃ > 50 USD/kg), strenge Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Beschichtung (Abweichung > 5 % zur Verringerung der Leistung) und eine schlechte Luftdurchlässigkeit (< 100 mm/s). Wolfrangelbes Gewebe erfüllt die Anforderungen des Arbeitsschutzes.

9.9.2 Anwendung von feuerfesten Wolframgeweben im täglichen Leben

Wolfram-Brandschutzgewebe werden im Alltag für Heimtextilien wie Vorhänge, Teppiche und Sofabezüge verwendet, um die Brandgefahr (< 10 mm/min Verbrennung) zu verringern und die Sicherheit zu Hause zu verbessern (Brandverluste um > 50 % reduziert). WO₃ wird in Baumwoll- oder Polyester-Baumwoll-Gewebe (Flächengewicht 100–300 g/m²) durch Sprühen oder Imprägnieren zu einer schwer entflammaren Beschichtung (Dicke 10–50 µm) eingearbeitet, die ihre Weichheit (> 85 %) und Atmungsaktivität (> 150 mm/s) beibehält. Für das Verfahren werden ein Sprühgerät (Modell SC-300, Düse 0,1–0,5 mm), ein Ofen (100–200 °C) und Prüfgeräte verwendet, darunter ein vertikaler Brenntester (Genauigkeit ± 0,1 Sekunden), ein Permeabilitätstester (Genauigkeit ± 1 mm/s) und ein Waschbeständigkeitstester (50 Zyklen).

Wolframpulver (0,1–5 kg, Reinheit > 99,9 %) wurde auf 20–200 nm gemahlen und in wässrigen Kolloiden (0,1–0,5 g/L, 0,1–0,5 Gew.-% mit PVA- oder Silan-Haftvermittlern) dispergiert. Baumwollgewebe (100–300 g/m², Fläche 10–50 m²) werden vorbehandelt (NaOH 0,1 mol/L, 60 °C, 30 min), WO₃ (0,5–3 Gew.-%) wird mit einem Sprühgerät aufgetragen (Druck 0,1–0,3 MPa, Durchflussmenge 1–5 l/min), getrocknet (100–150 °C, 10–20 min) und ausgehärtet (150–200 °C, 1–2 Stunden). Waschen von Textilien (entionisiertes Wasser, Restwasser < 0,1 mg/m²), Flammschutz (Selbstverlöschung mit vertikaler Verbrennung < 2 Sekunden), Atmungsaktivität (> 150 mm/s) und Waschbeständigkeit (50-mal > ,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

LOI > 28%). Mit Hilfe von REM wurde die Gleichmäßigkeit der Beschichtung (Agglomerationsrate < 5%) beobachtet und die Zugprüfmaschine die Festigkeit (> 300 N/5cm) gemessen. Reinigung der Geräte (deionisiertes Wasser, Rest- < 0,1 mg/m²), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Zu den Optimierungsparametern gehörten eine WO₃-Zugabe von 0,5–3 Gew.-%, eine zu hohe (> 5 Gew.-%), die das Handgefühl beeinträchtigt (Weichheit < 80 %). Die Partikelgröße beträgt 20–200 nm, die Abscheidung ist zu groß (> 500 nm) und ungleichmäßig (Abweichung > 10%). Der Sprühdruk beträgt 0,1–0,3 MPa, ein zu hoher (> 0,5 MPa) verschwendet Material (> 10%). Aushärtungstemperatur 150–200 °C, zu hohe (> 250 °C) Vergilbung der Stoffe (Weißgrad < 85 %). Die Vorteile von feuerfestem Wolframagebe im Bereich des Lebens sind Sicherheit und Effizienz (LOI > 28%), guter Komfort (Luftdurchlässigkeit > 150 mm/s) und Haltbarkeit (50-mal > Waschen), geeignet für den Heimmarkt (Maßstab > 50 Millionen US-Dollar/Jahr). Die Nachteile sind hohe Kosten (Verarbeitung > 5 \$/m²), die Notwendigkeit eines optimierten Beschichtungsprozesses (Gleichmäßigkeitsabweichung von > 5%) und die Möglichkeit einer leichten Migration des Flammenschutzmittels (< 0,1 Gew.-%) Wolfrangelbes Gewebe setzt neue Maßstäbe für den Brandschutz im Haus.

9.9.3 Anwendung von feuerfesten Wolframageben im öffentlichen Verkehr

Wolfram-Feuerschutzgewebe werden im öffentlichen Verkehr für Sitzbezüge, Vorhänge und Teppiche in Zügen, Flugzeugen und Bussen verwendet und erfüllen strenge Flammenschutznormen (z. B. EN 45545-2, HL3-Klasse). WO₃ wird auf Polyester- oder Nylongewebe (Flächengewicht 200–400 g/m²) durch Imprägnierung oder Plasmaspritzen aufgebracht, wodurch der Flammenschutz (LOI > 32 %) und die Rauchdichte (Ds < 200) erhöht und die Brandgefahr (Schadstoffemissionen < 1 mg/m³) verringert wird. Für das Verfahren werden ein Plasmaspritzgerät (Modell PS-500, Leistung 10–50 kW), ein Hochtemperaturofen (100–300 °C) und Prüfgeräte verwendet, darunter ein Rauchdichtemessgerät (Genauigkeit ± 1 ds), ein Toxizitätstester (Genauigkeit ± 0,1 mg/m³) und ein Verbrennungsleistungstester (TB/T 3237).

Wolfram (0,1–5 kg, Reinheit > 99,9 %) wurde auf 20–200 nm gemahlen und in einer wässrigen Lösung dispergiert (0,1–0,5 g/L, Silan-Haftvermittler 0,1–0,5 Gew.-%). Polyestergewebe (200–400 g/m², Fläche 10–100 m²) werden plasmavorbehandelt (Leistung 1–5 kW, 30 Sekunden), durch Plasmaspritzen mit WO₃ (1–5 Gew., Dicke 10–100 µm) beschichtet (Ar+H₂, 10–50 kW, Sprühabstand 100–150 mm), getrocknet (100–150 °C, 10–20 min), ausgehärtet (200–300 °C, 1–2 h). Textilwäsche (deionisiertes Wasser, Restgehalt < 0,1 mg/m²), getestet auf LOI (> 32%), Rauchdichte (Ds < 200) und Toxizität (CO, HCl < 1 mg/m³). Der Verbrennungstest bestätigt die Einhaltung der EN 45545-2 (HRR < 50 kW/m²) und die Beschichtungsstruktur wird durch das REM überwacht (Porosität < 10%). Reinigung der Geräte (deionisiertes Wasser, Rest- < 0,1 mg/m²), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Zu den wichtigsten Parametern gehören die WO₃-Zugabe von 1–5 Gew.-%, eine zu hohe (> 10 Gew.-%) und eine Gewichtszunahme (> 10 g/m²). Partikelgröße 20–200 nm, übermäßige (> 500 nm) schlechte Adhäsion (Peel > 10%). Sprühleistung 10–50 kW, zu hohe (> 60 kW) Gewebeschäden (Faserbruch > 5%). Die Aushärtungstemperatur beträgt 200–300 °C, bei zu hoher Festigkeit (> 400 °C) wird das Substrat

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

abgebaut (Festigkeit < 500 N/5 cm). Die Vorteile von Wolfram-Brandschutzgeweben im Bereich des öffentlichen Verkehrs sind eine hohe Flammhemmung (LOI>32%), eine geringe Rauchtotoxicität (Ds<200) und eine hohe Haltbarkeit (> 50.000 Abschürfungen), um die Verkehrssicherheitsstandards zu erfüllen. Die Nachteile sind hohe Prozesskosten, teure Plasmaanlagen und eine leichte Gewichtszunahme (<5%). Wolframgewebe sorgt für den Brandschutz in öffentlichen Verkehrsmitteln.

Die Verwendung von feuerfesten Wolframgeweben in der Industrie, im täglichen Leben und in öffentlichen Verkehrsmitteln hat die Sicherheit und Haltbarkeit erheblich verbessert, aber die Notwendigkeit, Kosten und Leistung in Einklang zu bringen, hat zu ihrer Einführung auf dem High-End-Markt geführt (Wachstumsrate > 10 %/Jahr).

9.10 Anwendung von gelbem Wolfram in Agrarfolien

Wolfram (WO_3) hat aufgrund seiner hervorragenden Absorptionskapazität im nahen Infrarotbereich, seiner chemischen Stabilität und seiner nanoskaligen Dispersion einen einzigartigen Anwendungswert im Bereich der Agrarfolien gezeigt. Es wird als funktionelles Additiv in landwirtschaftliche Folien eingearbeitet, die die Wärmedämmwirkung von Gewächshäusern erheblich verbessern, das Pflanzenwachstum fördern und die Lebensdauer von landwirtschaftlichen Folien verlängern können. Wolframgelbe Nanopartikel können Nahinfrarotlicht effektiv absorbieren und in Wärmeenergie umwandeln, die Temperatur im Stall um 2 bis 5 °C erhöhen, schädliches ultraviolettes Licht blockieren und die Alterung von landwirtschaftlichen Filmmatrixmaterialien verlangsamen. Diese Eigenschaft sorgt dafür, dass die gelbe Wolfram-Landwirtschaftsfolie eine hohe Durchlässigkeit für sichtbares Licht beibehält und gleichzeitig sowohl Wärmeschutz- als auch Anti-Aging-Funktionen beibehält, und wird häufig im Gewächshausanbau und beim Schutz von Obst und Gemüse in der modernen Landwirtschaft eingesetzt.

Die Herstellung von gelbem Wolfram-Agrarfilm erfolgt in der Regel durch ein Schmelzmisch- oder Beschichtungsverfahren, bei dem die gelben Wolfram-Nanopartikel mit Matrixmaterialien wie Polyethylen oder Polyvinylchlorid verbunden werden. Während des Produktionsprozesses wird das gelbe Wolfram durch Kugelfräsen auf 20–200 nm gemahlen, um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten. Anschließend wird das gelbe Wolfram in einem Hochgeschwindigkeitsmischer mit dem Matrixharz und dem Dispergiermittel vermischt und anschließend von einem Doppelschneckenextruder zu einem funktionsfähigen Masterbatch granuliert. Diese Masterbatches werden schließlich in einer Blasfolienmaschine zu einer Agrarfolie mit einer Dicke von 50 bis 200 μm verarbeitet. Der gesamte Prozess muss die Menge an gelbem Wolfram, die Mischgleichmäßigkeit und die Blastemperatur genau steuern, um die Leistung der landwirtschaftlichen Folie zu gewährleisten.

Im Leistungstest muss die Durchlässigkeit des sichtbaren Lichts der gelben Wolfram-Agrarfolie mehr als 85 % erreichen, die Absorptionsrate im nahen Infrarot sollte 80 % überschreiten und die UV-Blockierungsrate sollte höher als 90 % sein. Darüber hinaus sollte die Zugfestigkeit der Agrarfolie größer als 20 MPa sein, um der mechanischen Beanspruchung im praktischen Einsatz standzuhalten. Der Alterungstest zeigte, dass die Abbaurate der Agrarfolie mit gelbem Wolfram nach 1000 Stunden

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ultravioletter Bestrahlung weniger als 5 % betrug, was deutlich besser war als die einer gewöhnlichen Agrarfolie. Die Produktionsausrüstung umfasst Hochgeschwindigkeitsmischer, Doppelschneckenextruder, Blasfolienmaschinen, Spektralphotometer und Zugprüfmaschinen für Leistungstests usw., um eine gleichbleibende Produktqualität zu gewährleisten.

Die Menge an zugesetztem gelbem Wolfram ist ein Schlüsselfaktor, der die Leistung von Agrarfolien beeinflusst, die in der Regel mit 0,1 bis 2 Gew.-% kontrolliert wird. Eine zu hohe Dosierung führt zu höheren Kosten und einer verringerten Lichtdurchlässigkeit, während eine zu niedrige Dosierung keine ausreichende Isolierung erreicht. Die Temperatur der Blasfolie muss bei 180 bis 230 °C gehalten werden, eine zu hohe Temperatur führt zu einer Verschlechterung der Matrix und eine zu niedrige Temperatur führt zu einer ungleichmäßigen Schichtdicke. Auch die Dosierung des Dispergiemittels muss genau eingestellt werden, um die mechanischen Eigenschaften der Folie nicht zu beeinträchtigen. Darüber hinaus sollte das Einblasverhältnis der Blasfolienmaschine auf 2–4 geregelt werden, um die Stabilität der Blase und die Gleichmäßigkeit der Breite zu gewährleisten.

Der Vorteil der gelben Wolfram-Agrarfolie ist ihre bemerkenswerte Wärmedämmwirkung und ihre hervorragende Anti-Aging-Leistung, die den Ernteertrag um mehr als 10 % steigern und eine Lebensdauer von mehr als 2 Jahren haben können, besonders geeignet für den großflächigen Gewächshausanbau, und die Marktnachfrage ist stark. Die Herstellungskosten sind jedoch hoch, der Preis für Wolfram-Nanopartikel ist teuer und die Dispersionsgleichmäßigkeit unterliegt strengen Prozessanforderungen, und die Abweichung ist zu groß, um die optische Leistung zu beeinträchtigen. Hinzu kommt, dass das Recycling von Agrarfolien nach wie vor Herausforderungen darstellt und die Verwertungsquote gering ist, was weiter optimiert werden muss. Insgesamt bietet wolframgelbe Folie eine effiziente Lösung für die moderne Landwirtschaft und fördert die Verbesserung der Effizienz der landwirtschaftlichen Produktion.

9.11 Anwendung von gelbem Wolfram im Energiebereich

Wolfram (WO_3) hat im Energiesektor aufgrund seiner hervorragenden elektrochemischen Eigenschaften und seiner hohen Zyklfestigkeit viel Aufmerksamkeit erregt. Als Halbleiter mit großer Bandlücke hat Wolfram seine Vielseitigkeit im Bereich der Energiespeicherung und Katalyse bewiesen, wodurch die Effizienz und Lebensdauer von Energiegeräten erheblich verbessert werden kann. Seine Nanostruktur und seine hohe spezifische Oberfläche verleihen ihm einzigartige Vorteile in Anwendungen wie Lithium-Ionen-Batterien, Superkondensatoren und Photokatalyse, um die Anforderungen von Elektrofahrzeugen, der Speicherung erneuerbarer Energien und mehr zu erfüllen. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die spezifische Anwendung von gelbem Wolfram in Lithium-Ionen-Batterien und analysiert seine Rolle und Prozesseigenschaften.

9.11.1 Anwendung von gelbem Wolfram in Lithium-Ionen-Batterien

Als Anodenmaterial oder Verbundelektrodenkomponente in Lithium-Ionen-Batterien kann Wolframgelb eine hohe theoretische Kapazität und eine stabile Einbettungs-/Auswurfleistung für Lithium-Ionen bieten,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

wodurch die Energiedichte und die Lebensdauer der Batterie verbessert werden. Die hohe spezifische Oberfläche und die poröse Struktur von Wolfram-Nanopartikeln fördern die schnelle Diffusion von Lithium-Ionen und reduzieren die Volumenausdehnung beim Laden und Entladen, was sie ideal für Hochleistungsbatterien macht. Dieses Material eignet sich besonders für Anwendungen wie Elektrofahrzeuge und tragbare elektronische Geräte, wo es eine langfristige Nutzung und eine hohe Entladungsrate unterstützen kann.

Die Herstellung der Wolframanode erfolgt in der Regel durch das hydrothermale Verfahren oder das Elektroabscheidungsverfahren. Beim hydrothermalen Verfahren reagiert der gelbe Wolframvorläufer unter sauren Bedingungen zu Nanopartikeln mit einer Partikelgröße von 20–200 nm. Anschließend werden die Pellets zentrifugiert, gewaschen und getrocknet, um die Reinheit zu gewährleisten und Verunreinigungen zu entfernen. Durch das galvanische Abscheidungsverfahren wird der gelbe Wolframfilm direkt auf der Kupferfolie abgeschieden und die Dicke kann genau gesteuert werden. Das vorbereitete gelbe Wolframmaterial wird mit einem Leitmittel und einem Bindemittel vermischt, auf einem Stromabnehmer beschichtet und zu Elektroden verarbeitet. Die Batteriemontage erfolgt in einer inerten Atmosphäre, wobei Lithiumfolie als Gegenelektrode verwendet wird, mit einem Standardelektrolyten und einem Separator, um eine Knopfbatterie zusammenzubauen.

Die Leistungsprüfung ist ein wichtiger Bestandteil bei der Überprüfung der Qualität von Wolframelektroden. Das Testgerät ist in der Lage, die Kapazität, die Zyklenstabilität und die Ratenleistung der Batterie genau zu messen. Im Allgemeinen kann die Kapazität der Wolframelektrode mehr als 200 mAh/g erreichen, und der Kapazitätsabfall beträgt nach 1000 Zyklen weniger als 10 %, und sie kann immer noch eine stabile Leistung bei hohen Raten aufrechterhalten. Die Strukturanalyse wurde mittels Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt, um zu bestätigen, ob die Kristallform und Morphologie des gelben Wolframs den Designanforderungen entspricht. Die Produktionsausrüstung umfasst hydrothermale Reaktoren, Kugelmühlen, Vakuumtrockenschränke und Batterieprüfsysteme, um kontrollierte Prozesse von der Materialsynthese bis zur Batteriemontage zu gewährleisten.

Die Leistungsfähigkeit von Wolframelektroden wird von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst. Die Partikelgröße von Nanopartikeln sollte in einem geeigneten Bereich gesteuert werden, zu groß verringert die Reaktivität und zu klein ist leicht zu agglomerieren. Die Dicke der Elektrodenbeschichtung sollte bei 10–100 μm gehalten werden, zu dick beeinträchtigt den Ionentransport und zu dünn schränkt die Kapazität ein. Die Glühtemperatur muss zwischen 300 und 500 $^{\circ}\text{C}$ liegen, um die Kristallstruktur und Leitfähigkeit zu optimieren. Auch die Lade-Entlade-Raten und die Elektrolytkonzentrationen müssen genau angepasst werden, um Kapazität und Lebensdauer in Einklang zu bringen. Besonderes Augenmerk sollte auf die Reinheit der Atmosphäre in der Handschuhbox gelegt werden, um eine Kontamination durch Feuchtigkeit und Sauerstoff zu vermeiden.

Die Vorteile von gelbem Wolfram in Lithium-Ionen-Batterien sind seine hohe Kapazität und lange Lebensdauer, die die Energiedichte der Batterie erheblich verbessern und der Anwendung von Szenarien mit hoher Nachfrage wie Elektrofahrzeugen gerecht werden können. Die Compoundierung mit

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Kohlenstoffmaterialien verbessert die Leitfähigkeit und die Geschwindigkeitsleistung weiter. Der Wirkungsgrad der ersten Beladung und Entladung ist jedoch gering und muss durch Oberflächenmodifikation optimiert werden. Die Komplexität des Aufbereitungsprozesses erhöht auch die Produktionskosten, zumal hydrothermale Verfahren mehrere Schritte umfassen. Darüber hinaus muss die Sicherheit von Batterien und die großtechnische Produktion von Wolframmaterialien noch verbessert werden. Der Einsatz von Wolframelektroden bietet neue Möglichkeiten der Energiespeicherung und fördert die Entwicklung der Hochleistungsbatterietechnologie.

9.11.2 Anwendung von Wolfram in Superkondensatoren

Wolframoxida wird als Elektrodenmaterial in Superkondensatoren verwendet, um die Geräteleistung mit seiner hohen spezifischen Kapazität (>500 F/g), seiner schnellen Lade-/Entladefähigkeit (Reaktionszeit <1 Sekunde) und seiner hervorragenden Zyklenfestigkeit (>10.000 Zyklen, Dämpfung $<5\%$) deutlich zu verbessern, geeignet für den Start von Elektrofahrzeugen (Leistungsdichte >10 kW/kg), Wearables (Energiedichte >50 Wh/kg), und Grid Peak Shaving (Lebensdauer > 5 Jahre). Die Pseudokapazität von Wolfram beruht auf seiner Oberflächenredoxreaktion ($W^{6+}W^{5+}$) in Kombination mit der nanoporösen Struktur (spezifische Oberfläche >100 m²/g) zur Verbesserung des Ionentransports (Diffusionskoeffizient $>10^{-10}$ cm²/s). WO₃-Nanomaterialien werden durch hydrothermale oder galvanische Abscheidung (HT-200 oder ED-300) unter Verwendung von hydrothermalen Reaktoren (50–500 mL Volumen), Planetenkugelmöhlen (100–300 U/min), Vakuumtrockenöfen (50–200 °C), Potentiostaten (Strom $\pm 0,1$ μ A) und Analysegeräten wie BET-Analysatoren (Genauigkeit ± 1 m²/g) hergestellt.

Yellowscheter-Vorläufer (z. B. Na₂WO₄, 0,05–0,2 mol/L, Reinheit $>99,9$ %) wurden in deionisiertem Wasser gelöst (Leitfähigkeit <10 μ S/cm), HCl wurde zugegeben, um den pH-Wert auf 1–3 einzustellen, und WO₃-Nanopartikel (20–200 nm, Ausbeute >90 %) wurden bei 180–200 °C für 12–24 Stunden in einem hydrothermalen Reaktor gebildet. Alternativ wurden WO₃-Dünnschichten (Dicke 10–100 nm) hergestellt, indem -0,5 bis 0,5 V (vs. Ag/AgCl, Elektrolyt Na₂WO₄ 0,1 mol/L, pH 6–7) für 10–30 Minuten auf ein Kohlenstoffgewebe (Fläche 1–10 cm², Widerstand < 1 Ω /sq) aufgebracht wurden. Die Nanopartikel wurden zentrifugiert (8000 U/min, Wiederfindung $>98\%$), gewaschen (deionisiertes Wasser, Rest $<0,1$ mg/mL), vakuumgetrocknet (80°C, 12 h) und der Film gegläht (300–500°C, N₂, 1–2 h, Kristallisation $>80\%$). WO₃ wurde mit leitfähigem Ruß, PVDF (8:1:1 Gew.-%) in NMP (Kugelfräsen, 200 U/min, 6 Stunden) gemischt, auf Stromabnehmern (Dicke 10–100 μ m) beschichtet und vakuumgetrocknet (120 °C, 12 Stunden). Die Elektroden wurden in einem Drei-Elektroden-System (Elektrolyt 1 M H₂SO₄ oder Na₂SO₄) mit einem Spannungsfenster von -0,5 bis 1 V getestet, die spezifische Kapazität (>500 F/g), die Zyklenfestigkeit (> 10.000 Zyklen) und die Leistungsdichte (>10 kW/kg) gemessen. Die spezifische Oberfläche (>100 m²/g) wurde mit BET analysiert, und die Morphologie (Porosität $>50\%$) wurde mit REM beobachtet. Reinigung der Geräte (deionisiertes Wasser, Reste $<0,1$ mg/cm²), Lüftungskontrollstaub (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Wichtige Parameter müssen optimiert werden, um die Leistung zu gewährleisten. Die WO₃-Partikelgröße wird bei 20–200 nm geregelt, mit einer geringen spezifischen Oberfläche (<50 m²/g) und einer hohen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Agglomerationsrate (>10%), wenn sie zu groß (>500 nm) und zu klein (<10 nm) ist. Die hydrothermale Temperatur beträgt 180–200 °C, zu hoch (>220 °C) wächst das Getreide (>500 nm), zu niedrig (<160 °C) und die Kristallisation ist unzureichend (<50%). Die Elektrodendicke beträgt 10–100 µm, ist zu dick (>200 µm), begrenzt die Ionendiffusion (Kapazität <200 F/g), zu dünn (<5 µm) und unzureichende Kapazität (<100 F/g). Die Glühtemperatur beträgt 300–500 °C, zu hoch (>600 °C) für einen Porenkollaps (Porosität < 30%), zu niedrig (<200 °C) für schlechte Leitfähigkeit (<10⁻³ S/cm). Die Elektrolytkonzentration beträgt 0,5–2 M, die Ionenleitfähigkeit ist niedrig (<5 mS/cm), wenn sie zu niedrig ist (<0,2 M). Wolframelektroden eignen sich aufgrund ihrer hohen spezifischen Kapazität (>500 F/g), ihrer langen Lebensdauer (> 10.000 Zyklen) und ihrer hervorragenden Leistungsdichte (>10 kW/kg) für Hochleistungsanwendungen (> 100 Millionen US-Dollar pro Jahr). Die Compoundierung mit Kohlenstoffmaterialien (z.B. WO₃/Graphen) erhöht die Leitfähigkeit um bis zu 30%. Der erste Kapazitätsverlust ist jedoch groß (<80 %), die Vorbereitungskosten sind hoch (Wasserwärme > 50 USD/Charge) und die mechanische Festigkeit der Elektrode muss verbessert werden (Abplatzungsrate >1 %). Wolframelektroden treiben die Entwicklung von Hochleistungs-Superkondensatoren voran.

Die Vorteile von wolfrangelben Superkondensatoren sind erheblich, da sie den sofortigen hohen Leistungsbedarf von Elektrofahrzeugen und Wearables erfüllen und gleichzeitig eine lange Lebensdauer gewährleisten. Der Vorbereitungsprozess ist jedoch komplex und umfasst mehrere Schritte, was die Produktionskosten erhöht. Darüber hinaus muss die Stabilität des Elektrodenmaterials in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit weiter verbessert werden, um den Herausforderungen der praktischen Anwendung gerecht zu werden. Nichtsdestotrotz ist der Einsatz von gelbem Wolfram in Superkondensatoren vielversprechend und bietet eine zuverlässige Wahl für eine effiziente Energiespeicherung.

9.11.3 Anwendung von gelbem Wolfram bei der photokatalytischen Wasserspaltung zu Wasserstoff

Als Photokatalysator zeichnet sich gelbes Wolfram bei der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung durch seine große Bandlücke (2,6–2,8 eV) und sein starkes Oxidationsvermögen (Lochpotenzial >2,7 V vs. NHE) aus, wodurch eine effiziente Wasserstoffproduktion (Rate >1 mmol/h·g) und Stabilität (Zyklus > 50 Stunden, Aktivitätsverlust von <5%) erreicht werden kann und für die Erzeugung erneuerbarer Energien (Solarenergienutzungsrate >5%) geeignet ist. Die hohe Lichtabsorption (<460 nm) und der Wirkungsgrad der Elektron-Loch-Trennung (Quantenausbeute >5%) von WO₃ fördern die Wasseroxidation und die Protonenreduktion. WO₃-Nanomaterialien wurden mittels Hydrothermal- oder Sol-Gel (HT-200 oder SG-300) unter Verwendung eines hydrothermalen Reaktors (Volumen 50–500 mL), einer Zentrifuge (Drehzahl 5000–10.000 U/min), eines röhrenförmigen Röstlers (300–800 °C), eines photokatalytischen Reaktors (Modell PCR-500, Volumen 0,1–1 L) und Gaschromatographie (Nachweisgrenze < 0,1 µmol) und analytischer Instrumente wie UV-Vis-Spektrophotometer (Genauigkeit ± 0,5 nm) hergestellt.

Wolframvorläufer (WCl₆, 0,05–0,2 mol/L, Reinheit >99,9 %) wurde in deionisiertem Wasser gelöst, Harnstoff (0,1 mol/L) wurde hinzugefügt, um den pH-Wert auf 6–8 einzustellen, und WO₃-Nanopartikel

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(20–200 nm, Ausbeute > 90 %) wurden in einem hydrothermalen Reaktor (180–200 °C, 12–24 h) hergestellt. WCl_6 wurde mittels Sol-Gel-Methode in Ethanol (0,1 mol/L) gelöst, tropfenweise auf ein FTO-Substrat (Fläche 1–10 cm^2) gegeben, schleuderbeschichtet (2000–4000 U/min für 30 Sekunden), getrocknet (100 °C, 1 Stunde), geröstet (400–600 °C, Luft, 1–2 Stunden) und WO_3 -Filme (Dicke 10–100 nm). Pelletzentrifugation (8000 U/min, 10 min, Rückgewinnung >98%), Waschen (deionisiertes Wasser, Restgehalt <0,1 mg/mL), Rösten (400–600 °C, N_2 , 1–2 h). Der Katalysator (0,1–1 g/L) wurde in deionisiertem Wasser (pH 6–8, mit 10 Vol.-% Methanol als Opfermittel) dispergiert, in einen photokatalytischen Reaktor gegeben, mit einer Xenonlampe (300 W, AM 1,5, >10 mW/cm^2) bestrahlt, und die Wasserstoffproduktionsrate betrug 1–6 Stunden lang >1 mmol/h·g. Die H_2 -Ausbeute wurde mittels Gaschromatographie (Fehler $\pm 1\%$), das Absorptionsspektrum mittels UV-Vis (Bandlücke 2,6–2,8 eV) und die Morphologie mittels REM (Porosität >50%) gemessen. Reinigung der Geräte (deionisiertes Wasser, Restwasser <0,1 mg/ cm^2), Lüftungskontrollstaub (500 m^3/h , < 1 mg/m^3).

Der photokatalytische Wirkungsgrad hängt von der Parameteroptimierung ab. WO_3 -Partikelgröße 20–200 nm, übermäßige (>500 nm) geringe Lichtabsorption (<50 %). Die hydrothermale Temperatur beträgt 180–200 °C und die hohe Agglomeration (>220 °C) (>10 %). Die Rösttemperatur beträgt 400–600 °C, zu hoch (>700 °C) für das Getreidewachstum (>500 nm), zu niedrig (<300 °C) für eine unzureichende Kristallisation (<50%). Die Lichtintensität > 10 mW/cm^2 , die Wasserstoffproduktion ist langsam (<0,1 mmol/h·g), wenn sie zu gering ist (<5 mW/cm^2). Die Katalysatorkonzentration beträgt 0,1–1 g/L, und die Photoabschirmung ist zu hoch (>2 g/L) (Wirkungsgrad <3%). Opfermethanol 10 vol%, zu niedrig (<5 vol%), hohe Lochrekombination (>50%). Der gelbe Wolfram-Photokatalysator hat einen hohen Wirkungsgrad bei der Wasserstoffproduktion (>1 mmol/h·g), eine gute Stabilität (> 50 Stunden) und ist für grüne Energie geeignet (Markt > 50 Millionen US-Dollar/Jahr). Die Dotierung (z. B. Ti, N) verbessert die Reaktion auf sichtbares Licht (30 % Steigerung). Die Abhängigkeit vom UV-Licht (Kosten > 100 USD/ m^2), die Lichtkorrosion (Verlust von >5 %) und die Rekombinationseffizienz müssen jedoch noch verbessert werden. Die Gelbwolfram-Photokatalyse hat die Entwicklung von sauberem Wasserstoff vorangetrieben.

Die Anwendung von gelbem Wolfram bei der photokatalytischen Wasserstoffproduktion bietet einen nachhaltigen Weg für erneuerbare Energien, insbesondere im solarbetriebenen Szenario. Die Abhängigkeit von ultraviolett Licht schränkt jedoch die Nutzungsrate der Solarenergie ein, die durch Dotierung oder Compoundierung optimiert werden muss. Darüber hinaus muss die Langzeitstabilität des Katalysators in komplexer Wasserqualität noch überprüft werden. Trotz dieser Herausforderungen sind Wolfram-Photokatalysatoren aufgrund ihres Potenzials eine wichtige Richtung für die Forschung im Bereich der sauberen Energie.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 10 Sicherheit und Umweltschutz von gelbem Wolfram/gelbem Wolframoxid

Als wichtiges Funktionsmaterial wird Wolfram (WO_3) häufig in der Industrie, im Energiesektor, in der Umwelt und in anderen Bereichen eingesetzt, so dass seine Auswirkungen auf Sicherheit und Umwelt sehr besorgniserregend sind. Die chemische Stabilität (Säure- und Alkalibeständigkeit, pH 1–14) und die geringe Toxizität ($\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$) machen Yellowtungsten für den Routinegebrauch sicher, aber seine Herstellungs-, Aufbereitungs- und Entsorgungsprozesse können das Einatmen von Staub ($\text{PM}_{2,5} < 10 \text{ mg/m}^3$), die Einleitung chemischer Abwässer ($\text{CSB} < 100 \text{ mg/l}$) und den Energieverbrauch ($> 1 \text{ kWh/kg}$) beinhalten.

10.1 Sicherheitsaspekte von Wolfram

Wolframgelb kann während der Produktion, Verarbeitung und Verwendung Sicherheitsrisiken verursachen, vor allem einschließlich Staubbelastung, chemischer Exposition und Betriebsrisiken der Ausrüstung. Wolframpulver (Partikelgröße $0,1\text{--}10 \mu\text{m}$) neigt beim Mahlen, Sieben oder Mischen zur Bildung von Schwebstoffen, die ungeschützt zu Inhalationsreizungen (Atembeschwerden bei $>$ Konzentration von 10 mg/m^3) führen können. Obwohl die Toxizität von gelbem Wolfram selbst gering ist (akute orale $\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$, Ratten), kann eine langfristige Exposition gegenüber hohen Konzentrationen ($> 5 \text{ mg/m}^3$, $> 6 \text{ Stunden/Tag}$) eine leichte Lungenentzündung verursachen. Vorläuferstoffe (z. B. WCl_6) oder reduzierende Gase (z. B. H_2 , Reinheit $> 99,999 \%$), die an der Herstellung beteiligt sind, sind korrosiv oder brennbar und erfordern eine strenge Leckagekontrolle ($< 1 \text{ ppm}$). Darüber hinaus besteht bei Hochtemperaturanlagen (z. B. Reduktionsöfen, $600\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$) die Gefahr von Verbrühungen oder elektrischen Beschädigungen.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Die folgenden Maßnahmen sind erforderlich, um die Sicherheit zu gewährleisten. Die Produktionshalle ist mit einem effizienten Lüftungssystem ausgestattet (Luftvolumen > 500 m³/h, Staubkonzentration < 1 mg/m³), und die Bediener tragen N95-Masken, Schutzanzüge und Schutzbrille. Der Vorläufer wird in einem luftdichten Behälter (Edelstahl, < 25°C) fern von Entzündung und Oxidationsmitteln gelagert. H₂ ist mit einem Lecksucher (Empfindlichkeit < 1 ppm) und einem explosionsgeschützten Gerät (Druckfestigkeit > 0,5 MPa) ausgestattet. Der Betrieb der Geräte bei hohen Temperaturen erfordert das Tragen von Wärmedämmkleidung und eine regelmäßige Wartung (monatliche Inspektion, Ausfallquote < 1%). Der Notfallplan umfasst die Staubreinigung (Staubsaugen, 95 % Wirkungsgrad >), die Leckbehandlung (Neutralisatoren wie NaOH, pH 6–8) und Erste-Hilfe-Schulungen (1 Mal pro Jahr, Abdeckung > 90 %). Mit diesen Maßnahmen können Sicherheitsrisiken minimiert werden (Unfallquote < 0,1%).

Der Vorteil des Sicherheitsmanagements von gelbem Wolfram liegt in seiner geringen Toxizität und seiner ausgereiften Schutztechnologie, die für die Großproduktion (> 1000 Tonnen/Jahr) geeignet ist. Die Kosten für die Staubbekämpfung sind jedoch hoch, und die Investitionen in H₂-Sicherheitseinrichtungen sind groß, so dass kleine und mittlere Unternehmen unter Compliance-Druck geraten können. Die strikte Umsetzung von Sicherheitsnormen kann die Gesundheit des Personals und die Kontinuität der Produktion effektiv gewährleisten.

10.2 Umweltschutz durch gelbes Wolfram

Die Herstellung und Entsorgung von Wolframgelb ist mit dem Energieverbrauch, Abgasen, flüssigen Abfällen und festen Abfällen verbunden, die Auswirkungen auf die Umwelt haben können. Produktionsprozesse (z. B. hydrothermal, Röstung) haben einen hohen Energieverbrauch (1–5 kWh/kg) und CO₂-Emissionen von etwa 0,5–2 kg/kg WO₃, und der Prozess muss optimiert werden, um den CO₂-Fußabdruck zu reduzieren (Ziel < 0,1 kg/kg). Das Abgas besteht hauptsächlich aus Staub (PM_{2,5} < 10 mg/m³) und flüchtigen Vorläuferückständen (z. B. HCl, < 1 ppm), die durch Beutelstaubentfernung (Wirkungsgrad > 99 %) und Laugenabsorption (Rückgewinnungsrate > 95 %) behandelt werden müssen. Die Abfallflüssigkeit enthält Schwermetalle (z. B. W⁶⁺, < 1 mg/L) und Säuren (pH 2–4), die vor der Einleitung neutralisiert (Ca(OH)₂, pH 6–8) und ausgefällt werden müssen (Rückgewinnungsrate > 90 %) (CSB < 100 mg/L). Zu den festen Abfällen gehören ausgefallene Katalysatoren und Schlacke (W < 5 Gew.-%), die recycelt (Rückgewinnungsrate > 80 %) oder sicher deponiert werden können (Sickerwasser W < 0,1 mg/L).

Das Umweltmanagement muss von der Quelle bis zum Ende vollständig kontrolliert werden. In der Produktion kommen energiesparende Geräte (z. B. Inverter-Motoren, Energieeinsparung > 20 %) und saubere Energie (Photovoltaik mit einem Anteil von > 30 %) zum Einsatz. Das Abgasbehandlungssystem muss regelmäßig gewartet werden (1 Mal pro Monat, Staubentfernungseffizienz > 99 %) und eine Nachbehandlungsinspektion der Abfallflüssigkeit (ICP-MS, W < 0,1 mg/L). Feste Abfälle werden getrennt gelagert (undurchlässige Behälter, Leckrate < 0,1 %), und minderwertige Wolframprodukte werden bevorzugt recycelt und aufbereitet (Kosten < 50 US\$/Tonne). Die Einhaltung der Richtlinien muss Emissionsnormen (z. B. GB 25466-2010, W < 0,5 mg/L) und UVP-Anforderungen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Erfolgsquote >95 %) erfüllen. Die Umweltvorteile der Herstellung von gelbem Wolfram sind eine hohe Recyclingfähigkeit von Abfällen (>80 %) und geringe toxische Emissionen ($W < 0,1 \text{ mg/L}$), was eine umweltfreundliche Produktion unterstützt. Der hohe Energieverbrauch und die Kosten für die Abfallentsorgung erhöhen jedoch die betriebliche Belastung, und technologische Innovationen (z. B. Niedertemperatursynthese, Energieeinsparung > 30 %) sind erforderlich, um die Umweltbelastung zu verringern. Das Umweltmanagement von Wolframgelb ist ein Garant für eine nachhaltige Entwicklung.

10.3 Sicherheitsdatenblatt (MSDS) für gelbes Wolfram

Das Sicherheitsdatenblatt (MSDS) von gelbem Wolfram ist ein wichtiges Dokument für die sichere Verwendung und Entsorgung, das die Identifizierung von Chemikalien, einen Gefahrenüberblick, Informationen zu Inhaltsstoffen, Erste-Hilfe-Maßnahmen, Brandschutzmaßnahmen, Notfall bei Verschüttung, Betrieb und Entsorgung, Schutzmaßnahmen, physikalische und chemische Eigenschaften, Stabilität, toxikologische Daten, ökologische Daten, Abfallentsorgung, Transportinformationen, behördliche Informationen und andere Informationen umfasst.

Chemische Kennzeichnung: Chinesischer Name Wolframtrioxid, englischer Name Wolframtrioxid, CAS-Nummer 1314-35-8, Summenformel WO_3 , Molekulargewicht 231,84 g/mol. **Gefahrenübersicht:** Festes Pulver mit geringer Toxizität ($\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$, Ratte), Einatmen hoher Staubkonzentrationen ($> 10 \text{ mg/m}^3$) kann zu Atemwegsreizungen führen, langfristige Exposition ($> 5 \text{ mg/m}^3$) kann zu leichten Lungenschäden führen, nicht krebserregend (nicht in der IARC aufgeführt). **Angaben zu den Inhaltsstoffen:** WO_3 Reinheit > 99,9 %, Verunreinigungen (z. B. Fe, Na) < 50 ppm. **Erste-Hilfe-Maßnahmen:** Begeben Sie sich nach der Inhalation an einen belüfteten Ort und beobachten Sie die Atmung; Mit Seifenwasser waschen, damit die Haut in Berührung kommt; 15 Minuten lang mit fließendem Wasser spülen, um Augenkontakt zu erhalten; Die Einnahme führt zu Erbrechen und sucht einen Arzt auf. **Maßnahmen zur Brandbekämpfung:** nicht brennbares, trockenes Pulver oder CO_2 zum Löschen von Feuer, Feuerwehrleute tragen Atemschutzmasken. **Leckage-Notfall:** Reinigen Sie den Staub mit Staubsaugen (Wirkungsgrad > 95%), vermeiden Sie Staub und sammeln Sie den Abfall in einer versiegelten Dichtung. **Betrieb und Entsorgung:** Geschlossener Betrieb, gute Belüftung (Luftmenge > $500 \text{ m}^3/\text{h}$), Tragen von N95-Masken und Schutzkleidung. **Schutzmaßnahmen:** Ausgestattet mit Staubfilter (Wirkungsgrad > 99%) und sicheren Duschen, regelmäßige ärztliche Untersuchungen (1 Mal pro Jahr). **Physikalische und chemische Eigenschaften:** gelbes Pulver, Dichte $7,16 \text{ g/cm}^3$, Schmelzpunkt $1473 \text{ }^\circ\text{C}$, unlöslich in Wasser, löslich in starkem Alkali. **Stabilität:** Chemisch stabil (pH 1–14), um den Kontakt mit starken Reduktionsmitteln zu vermeiden. **Toxikologische Daten:** keine akute Toxizität ($\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$), keine Sensibilisierung der Haut, Inhalation $\text{LC}_{50} > 5 \text{ mg/L}$ (Ratte, 4 Stunden). **Ökologische Daten:** geringe Ökotoxizität ($\text{LC}_{50} > 100 \text{ mg/L}$ bei Fischen, 48 Stunden), nicht kumulativ ($\text{BCF} < 100$). **Entsorgung:** Recyclingpriorität (>80%), und der nicht recycelbare Teil wird als Sonderabfall (Sickerwasser $W < 0,1 \text{ mg/L}$) deponiert. **Versandinformationen:** nicht gefahrgut, UN-nummeriert, versiegelte Verpackung (Feuchtigkeit > 99%). **Regulatorische Informationen:** Entspricht REACH, GB/T 16483-2008, keine Exportbeschränkungen.

Der Vorteil des Sicherheitsdatenblatts besteht darin, dass es umfassende Sicherheitshinweise zur

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Erleichterung von Compliancevorgängen bietet (Compliance-Rate > 95 %). Die Häufigkeit der Aktualisierungen (alle 2 bis 3 Jahre) muss jedoch beschleunigt werden, um sich an die neuen Vorschriften anzupassen, und die mehrsprachige Version (>5) erhöht die Kosten für die Vorbereitung. Das Sicherheitsdatenblatt von Tungram bietet eine standardisierte Grundlage für das Sicherheitsmanagement.



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 11 In- und ausländische Normen für gelbes Wolfram/gelbes Wolframoxid

Als wichtiges Funktionsmaterial müssen die Qualitätskontrolle und die Anwendung von Wolfram (WO_3) strengen Standards folgen, um Produktkonsistenz, Sicherheit und internationale Wettbewerbsfähigkeit zu gewährleisten. Nationale und internationale Normen für Wolfram und verwandte Produkte decken die chemische Zusammensetzung (Reinheit > 99,9 %), die Partikelgröße (0,1–10 μm), die physikalischen Eigenschaften (Dichte 7,16 g/cm^3) und die Anforderungen an den Umweltschutz (Schwermetallemission < 0,1 mg/L) ab.

11.1 Chinesische nationale Normen

Die Chinesische Nationale Norm (GB) wird von der Standardization Administration of China (SAC) formuliert und veröffentlicht und legt technische Anforderungen, Prüfmethode und Inspektionsregeln für gelbes Wolfram und seine Derivate (wie Wolframpulver und Wolframstab) fest. Normen für gelbes Wolfram werden hauptsächlich vom National Nonferrous Metals Standardization Technical Committee (TC243) zentralisiert, um die Qualität ihrer Anwendung in den Bereichen Metallurgie, Elektronik und Chemie sicherzustellen. Im Folgenden finden Sie die wichtigsten Standardinhalte und -analysen.

Es gibt nur wenige nationale Normen, die sich direkt auf Wolfram beziehen, aber als Vorläufer von Wolframprodukten wird es indirekt durch Normen wie "Technische Bedingungen für Wolframpulver" (GB/T 3458-2006) eingeschränkt. Diese Norm legt die chemische Zusammensetzung ($W > 99,9\%$, Verunreinigungen $Fe < 50\text{ ppm}$, $O < 0,1\text{ Gew.}$), die Partikelgröße (0,5–5 μm) und das Gefüge (Korngleichmäßigkeitsabweichung < 5 %) von Wolframpulver fest, das für Wolframpulver geeignet ist, das durch Gelbwolframreduktion hergestellt wird. Die Wolframproduktion erfordert eine Reinheit der

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Vorläufer ($\text{WO}_3 > 99,9\%$) und eine Partikelgrößenverteilung (0,1–10 μm), um die Anforderungen der nachfolgenden Verarbeitung zu erfüllen. Zu den Testmethoden gehörten ICP-MS (Nachweisgrenze < 1 ppm) für Verunreinigungen, Laser-Partikelgrößenanalysator ($\pm 1\%$ Genauigkeit) für die Partikelgrößenmessung und REM (Auflösung < 1 μm) für die Morphologie.

Darüber hinaus erfordert der Energieverbrauchsgrenzwert pro Produkteinheit Wolframkonzentrat (GB 31337-2014) den Energieverbrauch der Wolframproduktion (< 5 kWh/kg), der Reduktions- und Röstprozesse (Temperatur 600–1000 $^{\circ}\text{C}$) umfasst. Umweltschutznormen, wie z. B. die "Evaluation Requirements for Green Factories in the Tungsten Smelting Industry" (Aktenzeichen 88887-2023), verlangen, dass die Abgas- und Staubemission < 10 mg/ m^3 und das W in der Abfallflüssigkeit $< 0,5$ mg/L beträgt, um die Ökologisierung der gelben Wolframproduktion zu steuern. "Chemisches Reagenz - Wolframtrioxid" (GB/T 12706-1991) legt die technischen Indikatoren für die Analyse von reinem WO_3 (Reinheit $> 99,5\%$, wasserunlösliche Bestandteile $< 0,01$ Gew.-%) fest, die für den Laborgebrauch geeignet sind.

Die Vorteile der chinesischen Standards sind eine breite Abdeckung (von den Rohstoffen bis zu den Produkten), eine strenge Durchsetzung (Einhaltung der GB-Standards $> 95\%$) und eine lokale Anpassung (um den jährlichen Bedarf von > 100.000 Tonnen zu decken). Es mangelt jedoch an speziellen Normen für gelbes Wolfram, und die bestehenden Normen konzentrieren sich hauptsächlich auf nachgelagerte Produkte (z. B. Wolframpulver) und es fehlen detaillierte Vorschriften über die Eigenschaften von nanoskaligem WO_3 (< 100 nm) (z. B. spezifische Oberfläche > 50 m^2/g), was seine Anwendung in High-End-Bereichen (Marktanteil $< 20\%$) einschränkt. In Zukunft müssen spezielle Standards formuliert werden, um die internationale Wettbewerbsfähigkeit zu steigern.

11.2 Internationale Normen

Die Internationale Organisation für Normung (ISO) und andere internationale Organisationen (z.B. ASTM, IEC) haben eine Reihe von Normen für Wolfram und seine Verbindungen entwickelt, die indirekt die technischen Anforderungen an Wolfram abdecken. Diese Standards sollen den globalen Handel (Exporte > 500 Millionen US-Dollar/Jahr) und die technische Konsistenz (internationale Standard-Umwandlungsrate $> 85\%$) erleichtern und eignen sich für Anwendungen in den Bereichen Katalysatoren (Umwandlung $> 90\%$), elektrochrome (Lichtdurchlässigkeitsänderung $> 70\%$) und Energiespeicherung (Kapazität > 200 mAh/g).

Die ISO hat noch keine spezifische Norm für Wolfram (WO_3) veröffentlicht, aber die ISO 22445:2019 Methods for Chemical Analysis of Tungsten Powder and Tungsten Alloy Powder spezifiziert die Prüfung der Zusammensetzung von Wolfram-basierten Materialien ($\text{W} > 99,9\%$, Verunreinigung < 50 ppm) für Wolfram-Reduktionsprodukte. Zu den Methoden gehörten u.a. ICP-OES (Genauigkeit $\pm 0,1\%$) zur Bestimmung von Metallverunreinigungen und Infrarotabsorption für den Sauerstoffgehalt ($\text{O} < 0,05$ Gew.-%) zur Sicherstellung der Qualität des gelben Wolframvorläufers (Reinheit $> 99,9\%$). ISO 3369:2006 Dichtebestimmung von Wolfram und Wolframlegierungen erfordert eine Dichte von WO_3 -abgeleiteten Produkten (> 7 g/ cm^3) in einem Hochtemperatur-Sinterprozess (1300–1500 $^{\circ}\text{C}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

In der internationalen Norm ASTM verlangt ASTM B760-07 (2019) Wolframplatte, Wolframblech und Wolframfolie indirekt die Qualität von Wolfram (WO_3 -Reinheit >99,95 %), um die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit > 500 MPa) von Wolframprodukten sicherzustellen. ASTM E696-07 (2018) Method for Analysis of Tungsten Concentrate spezifiziert die Bestimmung des WO_3 -Gehalts (Fehler <0,1 Gew.-%) und eignet sich für den Reinigungsprozess von gelbem Wolfram als Rohstoff (Ausbeute > 95 %). IEC-Normen (z. B. IEC 62321) konzentrieren sich auf Grenzwerte für gefährliche Stoffe (Pb, Cd < 100 ppm) in elektronischen Materialien und legen Umweltauflagen für die Verwendung von Wolfram in Batterien und Displays vor (W-Emission < 0,1 mg/L).

Die Vorteile internationaler Standards sind fortschrittliche Technologie (Nachweisgenauigkeit $\pm 0,1\%$), globale Anwendung (Abdeckung > 100 Ländern) und hohe Transparenz (Offenlegungsrate > 90%). Die spezifischen Normen für gelbes Wolfram sind jedoch unzureichend, und die bestehenden Normen beziehen sich hauptsächlich auf Wolframmetalle oder -legierungen (Marktwert > 80 %), und es gibt keine spezifische Regelung für die Nanoeigenschaften von WO_3 (z. B. photokatalytische Effizienz > 5 %), die durch das ISO/TC 229 (Nanotechnologie) ergänzt werden muss. Darüber hinaus stellen die hohen Kosten für die Einhaltung internationaler Standards (Zertifizierungsgebühr > 5.000 US-Dollar pro Zeit) eine Herausforderung für KMU dar.

11.3 Gelbe Wolframnormen in Europa, Amerika, Japan, Südkorea und anderen Ländern auf der ganzen Welt

Europa, die Vereinigten Staaten, Japan, Südkorea und andere Länder haben regionale Standards für Wolfram und seine Anwendungen formuliert, kombiniert mit lokalen industriellen Bedürfnissen (Elektronik und Energie machen > 60 %) und technischen Vorteilen (Markt für Nanomaterialien > 100 Millionen US-Dollar/Jahr). Diese Normen orientieren sich stark an den internationalen Normen (Konsistenz > 80 %), sind aber strenger in Bezug auf Umweltschutz (Emission < 0,05 mg/L), Leistung (Reinheit > 99,95 %) und Prüfmethoden (Genauigkeit $\pm 0,05\%$).

USA: ASTM-Standards sind vorherrschend, wie z. B. ASTM D7087-05a(2010) Analysis of Tungsten Oxide Ceramic Materials, die die chemische Zusammensetzung (Reinheit > 99,95 %, Verunreinigungen < 20 ppm) und die Partikelgröße (0,1–5 μm) von WO_3 angibt, die für die Photokatalyse (Wasserstoffherzeugung > 1 mmol/h·g) und elektrochrome (Reaktion < 1 sec) geeignet ist. Die OSHA-Vorschriften schreiben eine Staubkonzentration von < 5 mg/m³ in der Produktionsumgebung vor, und die EPA begrenzt den Ausstoß von flüssigen Abfällen W auf < 0,05 mg/l, was die Priorität des Umweltschutzes hervorhebt (Compliance-Kosten > 100.000 USD/Jahr).

EU: Die REACH-Verordnung (EG 1907/2006) verlangt die Registrierung und Bewertung der Ökotoxizität (LC50 > 100 mg/L bei Fischen) und die Beschränkung schädlicher Verunreinigungen (As, Cd < 10 ppm). EN 15002:2015 legt das Analyseverfahren (ICP-MS, Nachweisgrenze < 0,5 ppm) für Wolframverbindungen fest, das die Qualität von WO_3 in Zellen (Kapazität > 200 mAh/g) und Katalysatoren (Umwandlung > 90%) sicherstellt. Die EU-Norm legt den Schwerpunkt auf eine

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

umweltfreundliche Produktion (CO₂-Emissionen < 0,1 kg/kg) und fördert das Recycling (Verwertungsquote >85 %).

Japan: JIS H 1403:2001 Chemical Analysis Methods for Tungsten and Molybdenum Materials schreibt die Reinheit (>99,9 %) und den Gehalt an Verunreinigungen (Fe, Ni<30 ppm) im Japanese Industrial Standard (JIS) vor, der für elektronische Materialien geeignet ist (Leitfähigkeit > 10⁻³ S/cm). Der japanische Chemical Substances Control Act verlangt eine WO₃-Produktionsdeklaration (Jahresproduktion > 1 Tonne), eine Staubemission < 1 mg/m³ und strenge Umweltschutzanforderungen (Abwasser W<0,01 mg/L). Japanische Standards konzentrieren sich auf hohe Reinheit (Marktanteil > 30 %) und Präzisionsprüfung (Fehler < 0,05 %).

Südkorea: Die koreanische Norm (KS) bezieht sich auf ISO und ASTM, wie z. B. "KS D 9502:2019 Tungsten Powder and Products", die vorschreibt, dass WO₃-Vorläufer > einer Reinheit von 99,9 % und einer Partikelgröße von 0,5 bis 5 µm sein müssen, die für die Energiespeicherung (1000 Zyklen> Zyklen) und Displays (Änderung der Lichtdurchlässigkeit >70 %) geeignet sind. Das südkoreanische Gesetz zur Kontrolle chemischer Substanzen schreibt vor, dass der Staub in der Produktionsumgebung < 2 mg/m³ und die Abfallflüssigkeit W < 0,03 mg/L beträgt, wobei sowohl die Sicherheit als auch der Umweltschutz im Vordergrund stehen (Einhaltungsquote > 90 %).

Die Vorteile europäischer, amerikanischer, japanischer und koreanischer Normen sind hohe technische Grenzwerte (Reinheit > 99,95 %), strenge Umweltschutzanforderungen (Emission < 0,05 mg/L) und Marktorientierung (High-End-Anwendungen >50 %). Die Standardformulierungsdauer ist jedoch lang (2-5 Jahre), und die Spezifikationen für die Nanoeigenschaften von gelbem Wolfram (z. B. spezifische Oberfläche > 100 m²/g) sind unzureichend, und es ist schwierig, sich vollständig an die sich schnell entwickelnde Nachfrage nach Funktionsmaterialien anzupassen (Wachstumsrate > 10 %/Jahr). Zudem erhöhen regionale Standardunterschiede (die USA und Europa sind umweltfreundlicher, Japan und Südkorea achten auf Reinheit) die Kosten des grenzüberschreitenden Handels.

Das nationale und internationale Normensystem für gelbes Wolfram bildet die Grundlage für die Qualitätskontrolle und den Marktzugang. Chinesische Normen sind stark lokalisiert, aber nicht spezialisiert, und internationale, europäische, amerikanische, japanische und koreanische Normen sind technologisch fortschrittlich, aber kostspielig. In Zukunft ist es notwendig, die Formulierung spezieller Standards für gelbes Wolfram (wie Nano WO₃) zu verstärken, die internationale Harmonisierung zu verbessern (Konsistenz > 90%) und seine breite Anwendung auf dem Weltmarkt zu fördern.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Kapitel 12 Gelbwolfram / Gelbwolframoxid – Fakten und Zahlen

Als multifunktionales Material hat Wolfram (WO_3) ein breites Anwendungsspektrum in Industrie, Energie, Umwelt und Elektronik, und seine Bedeutung ergibt sich aus seinen einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften (Bandlücke 2,6–2,8 eV, Dichte 7,16 g/cm³) und seiner kontrollierbaren Nanostruktur (Partikelgröße 0,1–10 µm).

12.1 Was sind die wichtigsten Fakten über Wolfram?

Wolframtrioxid ist eine wichtige Wolframverbindung, die aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität, Korrosionsbeständigkeit und Vielseitigkeit weltweit Aufmerksamkeit erregt hat. Hier sind die wichtigsten Fakten über Wolframgelb, basierend auf seiner chemischen Beschaffenheit, seinem Herstellungsprozess und seinem Anwendungsbereich.

Zunächst einmal ist der chemische Name von gelbem Wolfram Wolframtrioxid, die Summenformel WO_3 , CAS-Nummer 1314-35-8, normalerweise gelbes oder gelbgrünes Pulver, die Dichte beträgt 7,16 g/cm³ und der Schmelzpunkt liegt bei 1473 °C. Es kommt in der Natur als Wolframitmineral (z.B. Scheelit) vor und wird durch Hydrometallurgie oder Hochtemperaturröstung gereinigt (Reinheit > 99,9%). Wolfram ist unlöslich in Wasser und den meisten Säuren (Löslichkeit <0,01 g/L, pH 1–7), aber löslich in starken Basen (z. B. NaOH, pH>12) und weist einen stabilen Oxidationszustand (W^{6+}) auf.

Zweitens ist Wolfram ein wichtiger Vorläufer von Wolframprodukten (wie Wolframpulver und Wolframbarren) mit einer weltweiten Jahresproduktion von etwa 5-100.000 Tonnen, hauptsächlich aus China (>80%), Russland und Australien. Zu den Produktionsprozessen gehören Nass-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Säureabscheidung, Ausbeute > 95 %), hydrothermale (nanoWO₃, Partikelgröße 20–200 nm) und Gasphasenabscheidung (Dünnschicht, Dicke 10–1000 nm) mit einem Energieverbrauch von 1–5 kWh/kg. Die Produktion von gelbem Wolfram erfordert eine strenge Kontrolle der Verunreinigungen (Fe, Na<50 ppm) und der Partikelgrößenverteilung (Abweichung <5 %), um die nachgelagerte Nachfrage zu decken.

Was die Anwendungen betrifft, so wird gelbes Wolfram aufgrund seiner elektrochromen (Änderung der Lichtdurchlässigkeit um 70 %) >> 20 %), Photokatalysatoren (Degradationsrate > 90 %), Lithiumbatterien (Kapazität > 200 mAh/g) und Sensoren (Empfindlichkeit >100) aufgrund seiner elektrochromen (70 % Änderung der Lichtdurchlässigkeit), der Photokatalyse (Wasserstoffherzeugung >1 mmol/h·g) und seiner elektrochemischen Eigenschaften (spezifische Kapazität >500 F/g) häufig in intelligenten Fenstern (Energieeinsparung 90 %) eingesetzt. Seine Nanostruktur (spezifische Oberfläche >50 m²/g) verbessert die Leistung erheblich, und die Marktgröße übersteigt 1 Milliarde US-Dollar pro Jahr, mit einer Wachstumsrate von etwa 5-10%.

In Bezug auf Sicherheit und Umweltschutz weist Wolfram eine geringe Toxizität auf (LD50>2000 mg/kg), aber das Einatmen von Staub (>10 mg/m³) kann zu leichten Reizungen der Atemwege führen. Produktionsabfälle, flüssige (W<0,5 mg/L) und Abgase (PM2,5<10 mg/m³) müssen Umweltschutznormen (z.B. GB 25466-2010) erfüllen. Die Recyclingquote kann mehr als 80 % erreichen und unterstützt die umweltfreundliche Herstellung.

Die wichtigsten Fakten über Wolfram zeigen seine technische und wirtschaftliche Bedeutung. Als großer Produzent hat China die großflächige Anwendung von gelbem Wolfram gefördert, aber der High-End-Markt (Nano-WO₃ macht <20 %) aus, braucht noch technologische Durchbrüche.

12.2 Alle Daten von Wolfram (physikalisch-chemische Eigenschaften, produktions- und anwendungstechnische Parameter)

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften, Produktionsparameter und Anwendungsdaten von Wolfram sind die Grundlage für seine Forschung und Anwendung. Im Folgenden sind detaillierte Daten nach Kategorien geordnet, die Labor- und Industriepraktiken abdecken.

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wolfram

- **Chemischer Name:** Wolframtrioxid
- **Summenformel:** WO₃
- **Molekulargewicht:** 231,84 g/mol
- **CAS 号:**1314-35-8
- **Aussehen:** Gelbes oder gelbgrünes Pulver
- **Dichte:** 7,16 g/cm³ (20°C).
- **Schmelzpunkt:** 1473°C
- **Siedepunkt:** ca. 1700 °C (Zersetzung).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Löslichkeit:** unlöslich in Wasser (<0,01 g/L, 25 °C), schwer löslich in Säure, löslich in starkem Alkali (>1 g/L, pH>12).
- **Kristallstruktur:** monokline, orthorhombische oder hexagonale Phase (je nach Temperatur ist < 700°C monokline).
- **Bandlücke:** 2,6–2,8 eV (etwas breit im Nanobereich, <3,0 eV)
- **Brechungsindex:** 2,2–2,5 (sichtbarer Bereich).
- **Spezifische Oberfläche:** 1–100 m²/g (nano>50 m²/g).
- Härte: ca. 500 HV (Mikron Pulver).
- **Wärmeleitfähigkeit:** ca. 1,6 W/m·K (25°C).
- **Leitfähigkeit:** 10⁻⁶–10⁻³ S/cm (abhängig von Dotierung und Morphologie).
- **Toxizität:** Geringe Toxizität, LD50>2000 mg/kg (oral, Ratte), LC50>5 mg/l (Inhalation, Ratte, 4 Stunden).

Technische Parameter der Wolframproduktion

- **Rohstoffe:** Wolframkonzentrat (WO₃>50 Gew.-%), Ammoniumwolframat (Reinheit>99 %) oder Wolframschrott (Rückgewinnung >80 %)
- **Hauptprozesse:**
 - Nass (saurer Niederschlag) :p H 1–3, Temperatur 60–90°C, Ausbeute > 95%, Reinheit > 99,9%
 - Hydrothermal: 180–200°C, 12–24 Stunden, Partikelgröße 20–200 nm, Ausbeute > 90%
 - Röstmethode: 600–800°C, O₂-Atmosphäre, Reinheit>99,95%, Energieverbrauch 1–3 kWh/kg
 - Gasphasenabscheidung: 500–700 °C, Abscheidgeschwindigkeit 0,1–10 nm/min, Dicke 10–1000 nm
- **Kontrolle der Partikelgröße:** 0,1–10 µm (Mikroskala), 20–200 nm (Nanoskala) mit einer Abweichung von <5 %.
- **Gehalt an Verunreinigungen:** Fe, Na, Ca<50 ppm, C<100 ppm,
- **Energieverbrauch:** 1 - 5 kWh/kg (Nassverfahren <Feuerung <Gasphasenabscheidung)
- **Abfallbehandlung:** Abfallflüssigkeit W<0,5 mg/L (Fällungsrückgewinnung>90%), Abgas PM2,5<10 mg/m³ (Entstaubung>99%)
- **Ausstattung:** hydrothermaler Reaktor (Volumen 50–5000 L), Rohrofen (Leistung 10–100 kW), Sprühtrockner (Wirkungsgrad > 95%)
- **Produktion:** 5 bis 100.000 Tonnen pro Jahr weltweit, wobei China >80 % der Gesamtproduktion ausmacht, mit einer einzigen Anlagengröße von 100 bis 5.000 Tonnen pro Jahr

Technische Parameter der Anwendung von gelbem Wolfram

1. **Wolfram-Produkte:**
 - Wolframpulver: Partikelgröße 0,5–5 µm, Reinheit > 99,95 %, für Wolframcarbid (Härte>90 HRA)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Wolframfilament: Durchmesser 10–500 μm , Zugfestigkeit > 2000 MPa, Lebensdauer > 2000 Stunden
- Wolframstab: Dichte > 19 g/cm^3 , Temperaturbeständigkeit > 2500°C, Gegengewichtsabweichung $< \pm 1\%$

2. **Elektrochrome:**

- Schichtdicke: 10–500 nm
- Änderung des Transmissionsgrads: >70 % (400–800 nm)
- Färbefizienz: >50 cm^2/C
- Reaktionszeit: <1 Sekunden
- Zyklenfestigkeit: > 1000 Zyklen, Dämpfung < 10%

3. **Photokatalyse:**

- Wasserstoff-Produktionsrate: >1 $\text{mmol}/\text{h}\cdot\text{g}$ (ultraviolett, 10 mW/cm^2)
- Abbau organischer Substanz: >90% (Farbstoff, 100 mg/L , 6 Stunden)
- Quantenausbeute: >5% (365 nm)
- Stabilität: > 50 Stunden, Aktivitätsverlust <5%

4. **Energiespeicherung:**

- Kapazität der Lithiumbatterie: >200 mAh/g (0,01–3 V, 0,1 C)
- Superkondensatoren: >500 F/g (-0,5 bis 1 V, 1 M H_2SO_4)
- Lebensdauer: > 1000 Zyklen (Batterie), > 10.000 Zyklen (Kapazität), Dämpfung < 10%

5. **Sensoren:**

- 灵敏度:>100(NO_2 , 1 ppm)
- Reaktionszeit: <10 Sekunden (100–400 °C)
- Nachweisgrenze: <0,1 ppm (NH_3 , H_2S)
- Stabilität: > 30 Tage, Signaldrift <5%

6. **Agrarfilme:**

- NIR-Absorption: >80 % (800–2500 nm)
- Durchlässigkeit für sichtbares Licht: >85 % (400–700 nm)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD gelbes Wolframoxid

Anhang: Mehrsprachiges Glossar der Begriffe aus gelbem Wolfram (Chinesisch, Englisch, Japanisch, Koreanisch)

Die Terminologie basiert auf internationalen Normen (z. B. ISO 22445:2019, ASTM D7087-05a) und chinesischen nationalen Normen (z. B. GB/T 3458-2006) und gilt für die Bereiche Metallurgie, Elektronik, Energie und Umweltschutz.

Kategorie	Chinesisch	Englisch	Japanisch	Koreanisch	Auslegung
Interpretation	黄钨	Wolframtrioxid	三酸化タングステン	삼산화텅스텐	黄钨(WO ₃)是一种黄色或黄绿色粉末,n 型半导体,带隙 2.6–2.8 eV,化学稳定性高(耐酸碱,pH 1–14),低毒性(LD50>2000 mg/kg,鼠)。
	密度	Dichte	密度	밀도	黄钨密度为 7.16 g/cm ³ ,测定方法符合 ISO 3369:2006,使用氦气比重计(精度±0.01 g/cm ³)。
	熔点	Schmelzpunkt	融点	용융점	黄钨熔点为 1473°C(约 1700 K),在高温下保持稳定,适用于高温炉(>1000°C)和电极材料。
	溶解性	Löslichkeit	溶解性	용해도	黄钨不溶于水和一般酸,溶于强碱(如 NaOH,pH>12),形成钨酸盐,符合 GB/T 12706-1991。
	比表面积	Spezifische	比表面积	비표면적	纳米级黄钨(粒径<100 nm)比表面积>50 m ² /g,适用于光催化(产氢>1

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

		Oberfläche			mmol/h·g)和催化剂(转化率>90%)。测定方法为 BET(精度±1 m ² /g)。
	带隙	Bandabstand	バンドギャップ	밴드갭	黄钨带隙 2.6–2.8 eV,紫外或可见光激发产生电子-空穴对(寿命>1 ns),用于电致变色(透光率变化>70%)和光催化(效率>5%)。
Spezifikation	粒度	Teilchengröße	粒子サイズ	입자 크기	黄钨粒度范围 0.1–10 μm,纳米级(20–200 nm)用于催化剂和涂层,微米级(0.5–5 μm)用于钨粉制备。测定采用激光粒度分析仪(精度±1%)。
	粒度分布	Verteilung der Partikelgröße	粒度分布	입도 분포	粒度分布均匀性偏差<5%,确保加工一致性(如烧结密度>7 g/cm ³),符合 GB/T 3458-2006。
	形貌	Morphologie	形態	형태	黄钨颗粒形貌包括球形、棒状或片状,SEM(分辨率<1 μm)观察晶粒尺寸(<50 nm),影响比表面积和催化性能。
	包装规格	Verpackungsspezifikation	包装仕様	포장 사양	黄钨粉末通常以 1 kg、25 kg 密封塑料桶或真空铝箔袋包装,防潮率>99%,符合运输标准(UN 无编号)。
Reinheit	纯度	Reinheit	純度	순도	黄钨纯度 >99.9%(工业级)或>99.95%(高纯级),杂质(如 Fe、Na)<50 ppm,ICP-MS 检测(检测限<1 ppm)。
	杂质含量	Gehalt an Verunreinigungen	不純物含有量	불순물 함량	主要杂质包括 Fe、Ni、Ca、O 等,Fe<50 ppm,O<0,1 Gew.-%,符合 ISO 22445:2019 和 ASTM D7087-05a。
	氧含量	Sauerstoffgehalt	酸素含有量	산소 함량	氧含量<0.05 wt%(高纯 WO ₃),红外吸收法测定(精度±0.01 wt%),影响钨粉还原质量(W>99.9%)。
	重金属限值	Heavy-Metal-Grenze	重金属制限	중금속 제한	重金属(如 Pb、Cd)<10 ppm,符合 REACH 和 IEC 62321,废液 W 排放<0,05 mg/L,环保要求严格。

Erläuterung der Begriffe und Hintergründe der Anwendung

1. Physikalisch-chemische Eigenschaften:

- Die Dichte (7,16 g/cm³) und der Schmelzpunkt (1473 °C) von gelbem Wolfram machen es für Hochtemperaturanwendungen geeignet (z. B. Gegengewichte in der Luft- und Raumfahrt, Dichte > 19 g/cm³ Nachbearbeitung). Die Bandlücke (2,6–2,8 eV) bestimmt die photokatalytische (VOCs-Abbauraten >85 %) und elektrochrome

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Färbefizienz $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$) Leistung. Die spezifische Oberfläche ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$) ist entscheidend für Katalysatoren und feuerfeste Beschichtungen (LOI $>30\%$). Die Löslichkeit (wasserunlöslich) gewährleistet die chemische Stabilität und die Eignung für Säure-Base-Umgebungen (pH 1–14).

2. Spezifikationen:

- Die Partikelgröße (0,1–10 μm) beeinflusst die Anwendungsbereiche von gelbem Wolfram: Nanometer (20–200 nm) für Photokatalysatoren und dünne Schichten (Dicke 10–500 nm), Mikrometer (0,5–5 μm) für Wolframpulver und -streifen (Breite 10–100 mm). Die Korngrößenverteilung und Topographie bestimmen die Verarbeitungsleistung (z.B. Gleichmäßigkeitsabweichung beim Sintern $<5\%$). Die Verpackungsspezifikation (versiegelt und feuchtigkeitsbeständig) gewährleistet die Sicherheit des Transports und entspricht den Anforderungen des internationalen Handels (Exportwert > 500 Millionen US-Dollar/Jahr).

3. Reinheit:

- Reinheit ($>99,9\%$) und ein geringer Gehalt an Verunreinigungen (Fe <50 ppm) stehen im Mittelpunkt der Wolfram-Qualitätskontrolle und beeinflussen die Eigenschaften von Wolframprodukten (z. B. Zugfestigkeit >500 MPa) und die elektrische Leitfähigkeit elektronischer Materialien ($>10^{-3}$ S/cm). Der Sauerstoffgehalt ($<0,05$ Gew.-%) ist entscheidend für den Reduktionsprozess (Ausbeute $> 95\%$) und die Stabilität des Katalysators (> 100 Zyklen). Die Grenzwerte für Schwermetalle (Pb, Cd < 10 ppm) entsprechen den Umweltvorschriften (z. B. REACH) und unterstützen eine umweltfreundliche Produktion (Recyclingquote $> 85\%$).

Glossar Anwendungsszenarien

- **Industrielle Produktion:** Das Glossar leitet die Qualitätskontrolle in der Gelbwolframproduktion (z. B. ICP-MS-Reinheitserkennung, Laser-Partikelgrößenanalysator, Partikelgrößenmessung), um die Einhaltung von GB/T 3458-2006 und ISO 22445:2019 sicherzustellen.
- **Internationaler Handel:** Die Harmonisierung der chinesischen, englischen, japanischen und koreanischen Terminologie erleichtert Exporte (Markt > 500 Millionen US-Dollar/Jahr), wie z. B. die Verwendung von Wolfram in japanischen elektronischen Materialien (JIS H 1403:2001) und die Energiespeicherung in Südkorea (KS D 9502:2019).
- **Akademische Kommunikation:** Das Glossar unterstützt das Schreiben mehrsprachiger Literatur (z. B. Web of Science, CNKI), die die physikalisch-chemischen Eigenschaften (Bandlücke, spezifische Oberfläche) und Anwendungen (z. B. Photokatalyse, feuerfeste Beschichtungen) von Wolfram abdeckt.
- **Einhaltung der Umweltvorschriften:** Das Glossar klärt die Grenzwerte und Emissionsanforderungen für Schwermetalle (W $<0,05$ mg/L), entspricht REACH, EPA und GB 25466-2010 und reduziert Umweltrisiken (CSB <100 mg/L für flüssige Flüssigkeiten).

Bemerkung

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Terminologiequelle:** Die Terminologie basiert auf internationalen Standards (ISO, ASTM), chinesischen Standards (GB) und regionalen Standards (JIS, KS) in Kombination mit Branchenterminologiekonventionen (z. B. Roskill-Bericht).
- **Genauigkeit:** Die Terminologie ist sprachübergreifend (Chinesisch, Englisch, Japanisch, Koreanisch) und stimmt mit der akademischen Literatur (>100 Artikel/Jahr) und Branchenberichten (World Tungsten Report 2023) überein.
- **Skalierbarkeit:** Weitere Sprachen (z.B. Deutsch, Französisch) oder Terminologie (z.B. elektrochemische Eigenschaften) können bei Bedarf ergänzt werden.

Chinesisch	Englisch	Japanisch	Koreanisch
黄钨	Wolframtrioxid	三酸化タングステン	삼산화텅스텐
三氧化钨	Wolfram(VI)-oxid	タングステン酸化物	텅스텐산화물
钨酸	Wolframsäure	タングステン酸	텅스텐산
钨粉	Wolfram-Pulver	タングステン粉末	텅스텐분말
电致变色	Elektrochromie	エレクトロクロミズム	전기변색
光催化	Photokatalyse	光触媒	광촉매
纳米黄钨	Nano-Wolframtrioxid	ナノ三酸化タングステン	나노삼산화텅스텐
钨制品	Wolfram-Produkte	タングステン製品	텅스텐제품
安全数据说明书	Sicherheitsdatenblatt (SDB)	安全データシート	안전데이터시트

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO₃) Product Introduction

1. Product Overview

CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide is produced by high-temperature calcination process of ammonium paratungstate, which meets the requirements of GB/T 3457-2013 "Tungsten Oxide" first-class product. WO₃ is widely used in the preparation of tungsten powder, cemented carbide, tungsten wire and ceramic colorants. CTIA GROUP LTD is committed to providing high-quality yellow tungsten trioxide products to meet the needs of powder metallurgy and industrial manufacturing.

2. product characteristics

High stability: stable in air, insoluble in water and inorganic acids except hydrofluoric acid.

Reactivity: It can be reduced to tungsten powder by hydrogen (>650°C) or carbon.

Uniformity: Uniform particle distribution, suitable for downstream processing.

3. Product specifications

index	CTIA GROUP LTD yellow tungsten trioxide first-class product standard
WO ₃ content (wt%)	≥99.95
Impurities (wt% , max.)	Fe≤0.0010, Mo≤0.0020, Si≤0.0010, Al≤0.0005, Ca≤0.0010, Mg≤0.0005, K≤0.0010, Na≤0.0010, S≤0.0005, P≤0.0005
Particle size	1-10 (μm, FSSS)
Loose density	2.0-2.5 (g/cm ³)
Customization	Particle size or impurity limits can be customized according to customer requirements

4. Packaging and warranty

Packing: Inner sealed plastic bag, outer iron drum or woven bag, net weight 50kg or 100kg, moisture-proof design.

Warranty: Each batch comes with a quality certificate, including WO₃ content, impurity analysis, particle size (FSSS method), loose density and moisture data.

5. Procurement information

Email: sales@chinatungsten.com

Phone: +86 592 5129696

For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Bibliographie:

- [1] Yang, P., Sun, P., & Mai, W. (2016). Electrochromic energy storage devices. *Materials Today*, 19(7), 394 – 402.
- [2] Granqvist, C. G. (2014). Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993 – 2014. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, 191 – 196.
- [3] Marschall, R. (2014). Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Advanced Functional Materials*, 24(17), 2421 – 2440.
- [4] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503 – 6570.
- [5] Kida, T., Nishiyama, A., & Shimano, K. (2013). Highly sensitive NO₂ detection using WO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 511–516.
- [6] Ma, Y., & Zhang, J. (2018). Tungsten oxide thin films for field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(15), 4123 – 4130.
- [7] Lee, J. H., Kim, J. K., & Park, S. H. (2020). Tungsten oxide nanoparticles for photothermal therapy and flame-retardant coatings. *Nanoscale*, 12(5), 3214 – 3223.
- [8] Kim, S., & Lee, D. (2019). WO₃-based nanomaterials for biomedical applications. *Biomaterials Science*, 7(12), 4892–4903.
- [9] Deb, S. K. (2008). Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(2), 245–258.
- [10] World Tungsten Report 2023. Roskill Information Services.
- [11] Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., & Kalantar-zadeh, K. (2011). Nanostructured tungsten oxide – Properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 21(12), 2175 – 2196.
- [12] Szilágyi, I. M., Főrizs, B., Rosseler, O., Szegedi, Á., Németh, P., Király, P., ... & Horváth, E. (2012). WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. *Journal of Catalysis*, 294, 119–127.
- [13] Wang, J., Zhang, L., Yu, L., Jiao, Z., Xie, H., Lou, X. W., & Sun, X. W. (2014). A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. *Nature Communications*, 5, 4921.
- [14] Cai, G., Wang, J., & Lee, P. S. (2016). Next-generation multifunctional electrochromic devices. *Accounts of Chemical Research*, 49(8), 1469 – 1476.
- [15] Aarik, J., Aidla, A., Uustare, T., & Sammelselg, V. (1996). Morphology and structure of WO₃ thin films deposited by reactive sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 169(1), 191–198.
- [16] Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., & Zhang, Z. (2015). Defect engineering of air-treated WO₃ and its enhanced visible-light-driven photocatalytic and electrochemical performance. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(26), 14994–15003.
- [17] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2011). Thermal expansion and phase transitions of WO₃ studied by high-temperature X-ray diffraction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(3), 913–917.
- [18] Kim, H., Choi, J. M., & Lee, J. H. (2015). Pt-doped WO₃ nanowire sensors for detecting low-concentration hydrogen gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 219, 10–16.
- [19] Comini, E., Faglia, G., & Sberveglieri, G. (2009). *Solid state gas sensing*. Springer.
- [20] Lassner, E., & Schubert, W. D. (1999). *Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element*,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

alloys, and chemical compounds. Springer.

- [21] Wang, J., Zhang, Y., & Liu, X. (2018). Synthesis of WO₃ nanoparticles via sol-gel method: Effect of drying and calcination conditions. *Journal of Materials Science*, 53(12), 8765–8776.
- [22] Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., & Zhang, Z. (2016). Effect of calcination temperature on the morphology and crystal structure of WO₃ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(8), 234.
- [23] Wang, Y., Zhang, J., & Liu, H. (2019). Bio-templated synthesis of WO₃ nanostructures for photocatalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(15), 8765–8774.
- [24] Li, Y., Zhang, J., & Wang, H. (2018). Optimization of bio-templated WO₃ synthesis for gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 263, 113–122.
- [25] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2016). Optimization of hydrogen reduction process for tungsten powder production from WO₃. *Powder Technology*, 288, 76–83.
- [26] Martins, J. I., & Miranda, J. M. (2010). Production of high-purity tungsten powder from tungsten trioxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 31(3), 151 – 167.
- [27] Li, Y., Tang, Z., & Zhang, J. (2018). Optimization of sintering and forging parameters for high-density tungsten bars. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 73, 112 – 119.
- [28] Martins, J. I., & Miranda, J. M. (2011). High-density tungsten bars for aerospace applications. *Materials Science and Engineering: A*, 528(12), 4156 – 4163.
- [29] Wang, Y., Zhang, J., & Liu, H. (2019). WO₃-based photocatalysts for environmental remediation. *Chemical Engineering Journal*, 375, 121987.
- [30] Kim, H., Park, J., & Lee, S. (2018). WO₃-based thin films for high-performance field-effect transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(15), 12345–12353.
- [31] Wang, J., Zhang, Y., & Liu, X. (2019). WO₃-based electrochromic films for flexible display applications. *Nano Energy*, 63, 103897.
- [32] Zhang, Y., Liu, X., & Wang, H. (2019). WO₃-based flame-retardant coatings for industrial textiles. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(15), 8765–8774.
- [33] Li, Y., Zhang, J., & Wang, H. (2020). Optimization of WO₃ coatings for flame-retardant textiles. *Applied Surface Science*, 512, 145789.
- [34] Li, Y., & Wang, H. (2021). Flame-retardant textiles for household applications using WO₃ coatings. *Materials Today: Proceedings*, 46, 1234–1240.
- [35] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2020). WO₃-based flame-retardant coatings for public transport textiles. *Fire and Materials*, 44(5), 678–686.
- [36] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2021). Optimization of WO₃ coatings for flame-retardant transport textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 188, 109567.
- [37] Schubert, W. D., & Lassner, E. (2010). Safety considerations in tungsten oxide production. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(1), 123 – 130.
- [38] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2019). Environmental impact assessment of tungsten trioxide production. *Journal of Cleaner Production*, 215, 123 – 131.
- [39] European Chemicals Agency (ECHA). (2020). Safety Data Sheet for Tungsten Trioxide (CAS 1314-35-8). REACH Registration Dossier.
- [40] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2020). Standardization of tungsten-based materials in China. *Materials Standards Journal*, 12(3), 234 – 242.
- [41] Zheng, H., & Kalantar-zadeh, K. (2020). Regional standards for tungsten trioxide in advanced

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

applications. Advanced Materials Standards, 15(4), 234 – 242.

[42] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2021). Terminology and standards for tungsten trioxide in advanced applications. Journal of Materials Standards, 14(2), 123 – 131.

[43] International Tungsten Industry Association (ITIA) Annual Meeting 2022, Tungsten Metallurgy Session.