

Qu é es el tri ó xido de tungsteno amarillo

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

INTRODUCCIÓN A CTIA GROUP

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

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

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Tabla de contenidos

Capítulo 1 Introducción

- 1.1 Antecedentes
- 1.2 Objetivos de investigación e innovaciones
- 1.3 Situación de la investigación en el país y en el extranjero

Capítulo 2 Información básica del trióxido de tungsteno amarillo

- 2.1 Definición de trióxido de tungsteno amarillo
- 2.2 La forma y distribución del tungsteno en la actualidad
- 2.3 Trióxido de tungsteno amarillo y óxido de tungsteno vacante en oxígeno/óxido de tungsteno defectuoso
 - 2.3.1 Trióxido de wolframio amarillo y óxido de wolframio azul
 - 2.3.2 Tungsteno y óxido de tungsteno púrpura
 - 2.3.3 Volframio y óxido de volframio marrón
- 2.4 Las propiedades del tungsteno están relacionadas con el contenido de oxígeno
 - 2.4.1 Relación entre la estructura del trióxido de tungsteno amarillo y el contenido de oxígeno
 - 2.4.2 Relación entre las propiedades del trióxido de tungsteno amarillo y el contenido de oxígeno
 - 2.4.3 Preparación de trióxido de tungsteno amarillo y control del contenido de oxígeno

Capítulo 3 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo

- 3.1 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo en función de la pureza
 - 3.1.1 Trióxido de wolframio amarillo ordinario
 - 3.1.2 Trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza
- 3.2 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo en función de la estructura cristalina
 - 3.2.1 Tungsteno monoclinico
 - 3.2.2 Tungsteno ortorrómbico
 - 3.2.3 Tungsteno hexagonal
 - 3.2.4 Trióxido de tungsteno amarillo cristalino cúbico/cristalino tetragonal
 - 3.2.4 Tungsteno triclinico
- 3.3 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo según la forma física
 - 3.3.1 Nanopartículas de tungsteno
 - 3.3.2 Nanoláminas de tungsteno
 - 3.3.3 Nanohilos de tungsteno
 - 3.3.4 Nanovarillas de tungsteno
 - 3.3.5 Nanoflores de tungsteno
 - 3.3.6 Nanotubos de tungsteno
 - 3.3.7 Bolas huecas de tungsteno
- 3.4 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo según el tamaño de partícula
 - 3.4.1 Trióxido de wolframio amarillo de grano grueso
 - 3.4.2 Trióxido de tungsteno amarillo de grano ultrafino
 - 3.4.3 Micras de trióxido de tungsteno amarillo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 3.4.4 Xantrea submicrónica
- 3.4.5 Trióxido de tungsteno nanoamarillo
- 3.4.6 Trióxido de tungsteno amarillo subnano

Capítulo 4 Estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo

- 4.1 Teoría básica de la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo
 - 4.1.2 Disposición atómica del tungsteno
 - 4.1.2 Conocimientos básicos de cristalografía de wolframio (sistema cristalino, red, etc.).
 - 4.1.3 El tipo de estructura cristalina a la que pertenece el tungsteno
- 4.2 Factores que influyen en la estructura cristalina del tungsteno
 - 4.2.1 Efecto de las condiciones de preparación en la estructura cristalina del wolframio
 - 4.2.1.1 Efecto de la temperatura de reacción en la estructura del cristal de tungsteno
 - 4.2.1.2 Efecto de la presión de reacción sobre la estructura cristalina del wolframio
 - 4.2.1.3 Efecto del tiempo de reacción en la estructura del cristal de wolframio
 - 4.2.1.4 Efecto de la atmósfera de reacción sobre la estructura cristalina del wolframio
 - 4.2.1.5 Efecto de la velocidad de reacción en la estructura del cristal de tungsteno
 - 4.2.1.6 Efecto de los precursores sobre la estructura cristalina del wolframio
 - 4.2.1.7 Efecto de los disolventes en la estructura de los cristales de wolframio
 - 4.2.2 Efecto de los estímulos externos sobre la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo
 - 4.2.2.1 Efecto de la radiación óptica sobre la estructura de los cristales de wolframio
 - 4.2.2.2 Efecto del campo eléctrico sobre la estructura de los cristales de wolframio
 - 4.2.2.3 Efecto del campo magnético sobre la estructura de los cristales de wolframio
- 4.3 La relación intrínseca entre la estructura y las propiedades de los cristales de tungsteno
 - 4.3.1 Relación entre la estructura cristalina del tungsteno y el nivel de estructura electrónica
 - 4.3.1.1 Efecto de la estructura cristalina de wolframio en el transporte de electrones
 - 4.3.1.2 Relación entre la estructura de la banda de wolframio y la estructura cristalina
 - 4.3.2 La relación entre la estructura del cristal de tungsteno y el plano de transporte iónico
 - 4.3.2.1 Efecto de la estructura cristalina de wolframio en la difusión de iones
 - 4.3.2.2 Efecto del proceso de intercalación/extracción de iones en la estabilidad estructural del cristal de wolframio
 - 4.3.3 Relación entre la estructura cristalina de wolframio y las propiedades de la superficie
 - 4.3.3.1 Efecto de la estructura cristalina de wolframio en la adsorción superficial
 - 4.3.3.2 Relación entre la estructura cristalina de wolframio y el estado electrónico de la superficie
 - 4.3.4 La relación entre la estructura cristalina de tungsteno y las propiedades mecánicas
 - 4.3.5 La relación entre la estructura cristalina de tungsteno y las propiedades ópticas
 - 4.3.6 Relación entre la estructura cristalina de wolframio y las propiedades catalíticas
- 4.4 Determinación experimental de la estructura cristalina del wolframio
 - 4.4.1 Principios de la tecnología de difracción de rayos X
 - 4.4.2 Aplicación de la tecnología de difracción de neutrones en la determinación de estructuras

Capítulo 5 Propiedades físicas y químicas del trióxido de tungsteno amarillo

- 5.1 Apariencia y color del tungsteno

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

- 5.2 Densidad/gravedad específica del wolframio
- 5.3 Estabilidad térmica del trióxido de tungsteno amarillo
 - 5.3.1 Punto de fusión del trióxido de wolframio amarillo
 - 5.3.2 Temperatura de descomposición del wolframio
 - 5.3.3 Coeficiente de dilatación térmica del wolframio
- 5.4 Solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo
- 5.5 Propiedades catalíticas del trióxido de tungsteno amarillo
- 5.6 Superficie específica del wolframio
- 5.7 Densidad suelta del tungsteno
- 5.8 Propiedades ópticas del trióxido de tungsteno amarillo
 - 5.8.1 Absorción de luz y propiedades fotocatalíticas del tungsteno
 - 5.8.2 Propiedades fotocromáticas del tungsteno
- 5.9 Propiedades eléctricas del trióxido de tungsteno amarillo
 - 5.9.1 Propiedades semiconductoras del amarillo de wolframio
 - 5.9.2 Propiedades electrocrómicas del tungsteno
- 5.10 Propiedades térmicas del trióxido de tungsteno amarillo
 - 5.10.1 Estabilidad térmica del wolframio
 - 5.10.2 Propiedades de expansión térmica del tungsteno
- 5.11 Sensibilidad al gas del trióxido de wolframio amarillo
- 5.12 Reacciones redox amarillo-tungsteno
- 5.13 Reacción ácido-base del trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 6 Método de preparación del trióxido de tungsteno amarillo

- 6.1 Métodos tradicionales de preparación de trióxido de tungsteno amarillo
 - 6.1.1 El método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo: método de reacción en fase sólida a alta temperatura
 - 6.1.2 Método tradicional de preparación del método de trióxido-sol-gel de tungsteno amarillo
 - 6.1.3 Método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo - método hidrotermal
 - 6.1.4 El método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo - método de tungstato de amonio
 - 6.1.5 El método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo - método de descomposición de ácido clorhídrico de tungstato
 - 6.1.6 El método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo: método de descomposición térmica del paratungstato de amonio
- 6.2 Nuevo método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo
 - 6.2.1 Un nuevo método de preparación para el trióxido de tungsteno amarillo: deposición electroquímica
 - 6.2.2 Un nuevo método de preparación para el trióxido de tungsteno amarillo: método de deposición de vapor
 - 6.2.3 Un nuevo método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo: método de plantilla biológica

Capítulo 7 Equipo de producción de trióxido de tungsteno amarillo

- 7.1 Equipo central para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de reacción

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

en fase sólida a alta temperatura

7.1.1 Equipos de manipulación de materias primas

7.1.1.1 Trituradoras

7.1.1.2 Molinos de bolas

7.1.2 Equipos de moldeo

7.1.2.1 Prensas de comprimidos

7.1.3 Equipos de sinterización a alta temperatura

7.1.3.1 Hornos de alta temperatura

7.1.3.1 Sistemas de control de temperatura

7.1.4 Equipos de control de la atmósfera

7.1.4.1 Hornos atmosféricos

7.1.4.2 Sistemas de suministro de gas

7.1.5 Equipos de refrigeración

7.1.5.1 Dispositivos de enfriamiento gratuito

7.1.5.2 Equipos de refrigeración forzada

7.1.6 Equipos de posprocesamiento

7.1.6.1 Equipo de molienda

7.1.6.2 Equipos de cribado

7.2 El equipo central para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por el método sol-gel.

7.2.1 Equipo de mezcla

7.2.1.1 Agitadores mecánicos

7.2.2 Equipos de calefacción

7.2.2.1 Baño de agua termostático

7.2.2.2 Hornos

7.2.3 Recipientes de reacción

7.2.3.1 Reactores

7.2.4 Equipos de molienda

7.2.4.1 Morteros

7.2.4.2 Molinos planetarios de bolas

7.2.5 Equipos de filtración y lavado

7.2.5.1 Dispositivo de filtración por succión

7.2.5.2 Centrífugas

7.3 Equipo básico para la preparación de trióxido de wolframio amarillo por deposición electroquímica

7.3.1 Electrolizadores

7.3.2 Electrodo

7.3.3 Fuente de alimentación

7.3.4 Equipos de configuración y almacenamiento de electrolitos

7.3.4.1 Equipo de mezcla

7.3.4.2 Contenedores de almacenamiento

7.3.5 Dispositivos de calefacción y refrigeración

7.3.6 Equipo de filtración

7.3.7 Equipos de análisis y ensayo

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

- 7.4 Equipo básico para la preparación de trióxido de wolframio amarillo por deposición física de vapor
 - 7.4.1 Equipo de fuente de evaporación
 - 7.4.2 Sistemas de vacío
 - 7.4.3 Dispositivos de calentamiento y enfriamiento del sustrato
 - 7.4.4 Equipo de control del espesor de la película
- 7.5 Equipo básico para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por deposición química de vapor
 - 7.5.1 Cámaras de reacción
 - 7.5.2 Sistemas de suministro de gas
 - 7.5.3 Sistemas de calefacción
 - 7.5.4 Sistemas de vacío
 - 7.5.5 Sistema de tratamiento de los gases de escape
- 7.6 Equipo básico para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por el método de plantilla biológica
 - 7.6.1 Recipientes de reacción
 - 7.6.2 Equipos de calefacción
 - 7.6.3 Equipo de mezcla
 - 7.6.4 Equipo de control de temperatura
 - 7.6.5 Equipo de filtración
 - 7.6.6 Equipo de secado
- 7.7 Equipos de caracterización
 - 7.7.1 Difractómetro de rayos X
 - 7.7.2 Microscopía electrónica de barrido
 - 7.7.3 Microscopía electrónica de transmisión
 - 7.7.4 Espectrofotómetro UV-Vis

Capítulo 8 Investigación sobre el principio de detección del trióxido de tungsteno amarillo

- 8.1 Detección de tungsteno - Espectroscopía
 - 8.1.1 Detección de trióxido de tungsteno amarillo - Análisis de espectroscopia de fluorescencia de rayos X
 - 8.1.2 Detección de tungsteno - Espectroscopía Raman
- 8.2 Detección de tungsteno - Análisis electroquímico
 - 8.2.1 Detección de trióxido de tungsteno amarillo-Volcanoamperometría
- 8.3 Otros métodos de detección de trióxido de wolframio amarillo
 - 8.3.1 Detección de tungsteno - Análisis termogravimétrico

Capítulo 9 Campos de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo

- 9.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en productos de tungsteno
 - 9.1.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la preparación de polvo de tungsteno
 - 9.1.2 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la producción de alambre de tungsteno
 - 9.1.3 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la fabricación de barras de wolframio
 - 9.1.4 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en aleación de cobre y tungsteno
 - 9.1.5 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en aleación de tungsteno-níquel-hierro

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 9.1.6 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en carburo cementado
- 9.2 Aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el campo del medio ambiente
 - 9.2.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la purificación del aire
 - 9.2.2 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en el tratamiento de aguas residuales
- 9.3 Aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el campo de los materiales inteligentes
 - 9.3.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en dispositivos electrocrómicos
 - 9.3.2 Aplicación del tungsteno en sensores de gas
- 9.4 Aplicación del trióxido de wolframio amarillo en el campo de la información electrónica
 - 9.4.1 Aplicación del tungsteno en transistores de efecto de campo
 - 9.4.2 Aplicación de flavum de tungsteno en dispositivos de memoria
- 9.5 Aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el campo de la fabricación de maquinaria
 - 9.5.1 Aplicación de tungsteno en recubrimientos de herramientas
 - 9.5.2 Aplicación de tungsteno en piezas resistentes al desgaste
- 9.6 Tungsteno en aplicaciones biomédicas
 - 9.6.1 Aplicación del tungsteno en biosensores
 - 9.6.2 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en terapia fototérmica
- 9.7 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en el campo de la visualización óptica
 - 9.7.1 Aplicación de tungsteno en pantallas
- 9.8 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en soporte catalítico
 - 9.8.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en catalizadores soportados
- 9.9 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en el campo de los tejidos ignífugos
 - 9.9.1 Aplicación de tejidos ignífugos de tungsteno en el ámbito industrial
 - 9.9.2 Aplicación de tejidos ignífugos de tungsteno en la vida diaria
 - 9.9.3 Aplicación de tejidos ignífugos de tungsteno en el transporte público
- 9.10 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en películas agrícolas
- 9.11 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en el campo energético
 - 9.11.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en baterías de iones de litio
 - 9.11.2 Aplicación de tungsteno en supercondensadores
 - 9.11.3 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la división fotocatalítica del agua a hidrógeno

Capítulo 10 Seguridad y protección del medio ambiente del trióxido de wolframio amarillo

- 10.1 Cuestiones de seguridad del tungsteno
- 10.2 Protección ambiental del trióxido de tungsteno amarillo
- 10.3 Hoja de datos de seguridad (MSDS) para Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 11 Normas nacionales y extranjeras para el trióxido de tungsteno amarillo

- 11.1 Normas nacionales chinas
- 11.2 Normas internacionales
- 11.3 Estándares de trióxido de tungsteno amarillo en Europa, América y otros países del mundo

Capítulo 12 Datos y cifras sobre el trióxido de tungsteno amarillo

- 12.1 ¿Cuáles son los principales hechos del tungsteno?

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

12.2 Todos los datos del tungsteno (propiedades fisicoquímicas, parámetros técnicos de producción y aplicación)

Apéndice: Glosario multilingüe de términos de trióxido de tungsteno amarillo (chino, inglés, japonés, coreano)

Referencias

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



CTIA GROUP LTD Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 1 Introducción

Como material funcional importante, el trióxido de tungsteno (WO_3) ha atraído mucha atención en los campos de la ciencia de los materiales, la energía, el medio ambiente y la electrónica debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas (por ejemplo, banda prohibida 2,6-2,8 eV, densidad 7,16 g/cm³) y diversos escenarios de aplicación. Las propiedades únicas del amarillo de tungsteno, que incluyen electrocromática (70% >cambio en la transmitancia de la luz), fotocatalisis (producción de hidrógeno >1 mmol/h·g), actividad electroquímica (capacitancia específica >500 F/g) y estabilidad térmica (temperatura de descomposición >1700 °C), lo hacen ideal para materiales inteligentes, dispositivos de almacenamiento de energía y catalizadores. Este capítulo expone sistemáticamente la importancia de la investigación y el valor científico del trióxido de tungsteno amarillo desde tres aspectos: antecedentes de investigación, objetivos de investigación e innovaciones, y estado de la investigación en el país y en el extranjero, lo que sienta las bases para los capítulos posteriores.

1.1 Antecedentes

Como miembro importante de la familia de compuestos de tungsteno, el trióxido de tungsteno amarillo se encuentra ampliamente en minerales de tungstato (como la scheelita, contenido de WO_3 >50). % en peso y purificado por hidrometalurgia (rendimiento >95%) o tostado a alta temperatura (pureza >99,9%). Las reservas mundiales de recursos de tungsteno son de aproximadamente 3,5 millones de toneladas, distribuidas principalmente en China (que representan el >50%), Rusia y Australia, con una producción anual de aproximadamente 8-100,000 toneladas, de las cuales el trióxido de tungsteno amarillo ocupa una posición importante como precursor de productos de tungsteno (polvo de tungsteno, alambre de tungsteno) (tamaño del mercado > US \$ 1 mil millones / año). En los últimos años, con el desarrollo de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

la nanotecnología, la aplicación de nanomateriales de tungsteno amarillo (tamaño de partícula de 20 a 200 nm, área de superficie específica $>50 \text{ m}^2/\text{g}$) en campos de alta tecnología se ha expandido rápidamente, como las ventanas inteligentes (ahorro de energía $>20\%$), las baterías de iones de litio (capacidad $>200 \text{ mAh/g}$) y la división fotocatalítica del agua (tasa de utilización de energía solar $>5\%$).

Los antecedentes de investigación del amarillo de tungsteno están estrechamente relacionados con la crisis energética mundial, la contaminación ambiental y la demanda de fabricación inteligente. En el sector energético, las energías limpias (por ejemplo, el hidrógeno, con un crecimiento de la demanda del mercado $>10\%$ /año) y el almacenamiento eficiente de energía (por ejemplo, supercondensadores, densidad de potencia $>10 \text{ kW/kg}$) están impulsando el uso del tungsteno en la producción de hidrógeno fotocatalítico y materiales de electrodos. En el campo ambiental, la degradación fotocatalítica (tasa de eliminación de materia orgánica $>90\%$) y la detección de gases (límite de detección $<0,1 \text{ ppm}$) del trióxido de tungsteno amarillo proporcionan soluciones para la purificación del aire y el tratamiento de aguas residuales. En el campo de los materiales inteligentes, las propiedades electrocrómicas y sensibles al gas del tungsteno respaldan el desarrollo de pantallas inteligentes (tiempo de respuesta <1 segundo) y sensores (sensibilidad >100). Además, la aplicación de tungsteno en campos emergentes como los tejidos ignífugos ($\text{LOI}>30\%$), las películas agrícolas (aumento de temperatura $>2^\circ\text{C}$) y la biomedicina (tasa de esterilización fototérmica $>99\%$) amplió aún más su potencial de mercado (tasa de crecimiento $>8\%$ /año).

Sin embargo, existen desafíos en la producción y aplicación de trióxido de tungsteno amarillo, incluido el alto consumo de energía ($1\text{-}5 \text{ kWh/kg}$), la descarga de desechos ($W<0,5 \text{ mg/L}$) y la seguridad de los nanomateriales (polvo $<10 \text{ mg/m}^3$). Estos problemas han llevado a la academia y a la industria a estudiar la estructura cristalina (monoclínica, hexagonal, etc.), los métodos de preparación (método hidrotermal, deposición de vapor) y la optimización del rendimiento (dopaje para aumentar la conductividad en un $>30\%$). Por lo tanto, el estudio sistemático de las propiedades, la preparación y la aplicación del trióxido de tungsteno amarillo no solo es de gran importancia científica, sino que también tiene un valor práctico para promover la fabricación ecológica y el desarrollo sostenible (objetivo de emisiones de carbono $<0,1 \text{ kg/kg}$).

1.2 Objetivos de investigación e innovaciones

El propósito de este estudio es explorar de manera integral y sistemática las propiedades básicas, la tecnología de preparación, los métodos de detección y las aplicaciones multicampo del trióxido de tungsteno amarillo, y proporcionar orientación teórica y referencia práctica para su investigación científica e industrialización. Los objetivos específicos de la investigación incluyen los siguientes aspectos: en primer lugar, dilucidar la relación interna entre las propiedades fisicoquímicas (banda prohibida, densidad, solubilidad) y la estructura cristalina (monoclínica y hexagonal) del trióxido de tungsteno amarillo, y revelar la relación estructura-propiedad (transporte de electrones, difusión iónica). En segundo lugar, se clasificaron los métodos de preparación tradicionales (método de fase sólida a alta temperatura, método sol-gel) y nuevos (deposición electroquímica, método de molde biológico) de trióxido de tungsteno amarillo, y los parámetros del proceso (consumo de energía $<1 \text{ kWh/kg}$, rendimiento $>95\%$). En tercer lugar, se analizó el potencial de aplicación del tungsteno en los campos de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

los productos de tungsteno (dureza del carburo > 90 HRA), energía (capacidad de la batería > 200 mAh/g), medio ambiente (tasa de degradación > 90%) y materiales inteligentes (eficiencia de coloración > 50 cm²/C), y se propusieron estrategias de mejora del rendimiento (dopaje y compounding). Por último, se evaluó la seguridad (DL50 > 2000 mg/kg) y el impacto ambiental (residuos W < 0,1 mg/L) del trióxido de tungsteno amarillo, y se presentaron sugerencias para la producción ecológica y la estandarización (tasa de cumplimiento > 95%).

Las innovaciones en este estudio incluyen:

1. **Análisis del sistema de correlación estructura-rendimiento:** difracción de rayos X (XRD, precisión angular $\pm 0,01^\circ$) y cálculos de primeros principios (precisión $\pm 0,1$ eV) para revelar la influencia de la estructura cristalina de tungsteno (monoclínica y hexagonal) en la banda de electrones (banda prohibida 2,6-2,8 eV), el transporte de iones (coeficiente de difusión $> 10^{-12}$ cm²/s) y el rendimiento catalítico (TOF > 10 s⁻¹) para llenar las brechas de nanoWO₃ en los estudios de caracterización (cobertura bibliográfica < 50%).
2. **Optimización del nuevo proceso de preparación:** Se propuso el método de plantilla biológica (costo < US\$50/kg) y el método hidrotermal a baja temperatura (< 150°C) para lograr una síntesis eficiente de nano-WO₃ (tamaño de partícula < 50 nm, rendimiento > 90%), reducir el consumo de energía (< 0,5 kWh/kg) y mejorar la controlabilidad de la morfología (desviación < 5%).
3. **Investigación integrada sobre aplicaciones multidominio:** Por primera vez, se propusieron los datos de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en campos emergentes como los tejidos ignífugos (LOI > 30%), las películas agrícolas (absorción en el infrarrojo cercano > 80%) y biomédicas (eficiencia fototérmica > 40%) y las estrategias compuestas (como el WO₃/grafeno) para mejorar el rendimiento (20-30%).
4. **Evaluación integral de la seguridad y la protección del medio ambiente:** En combinación con las MSDS y las normas de protección ambiental (GB 25466-2010), se cuantificó el impacto ambiental de la producción de trióxido de tungsteno amarillo (CO < 0,5 kg/kg, emisión de W < 0,05 mg/L), y se propusieron soluciones de reciclaje de residuos (> 85%) y procesos ecológicos para ayudar al desarrollo sostenible (potencial de mercado > de 2 mil millones de dólares al año).

1.3 Situación de la investigación en el país y en el extranjero

Situación actual de la investigación nacional

China es el mayor productor mundial de tungsteno y su investigación se centra en los productos de tungsteno, la energía y el medio ambiente. La Universidad de Ciencia y Tecnología de Pekín y la Universidad Central del Sur han avanzado en la purificación del trióxido de tungsteno amarillo (pureza > 99,95%) y la preparación de polvo de tungsteno (tamaño de partícula de 0,5-5 μ m), optimizando la hidrometalurgia (rendimiento > 95%) y el proceso de reducción (consumo de H₂ < 10 L/g). La Universidad de Tsinghua y la Academia China de Ciencias han tomado la delantera en la preparación

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(hidrotermal, tamaño de partícula de 20-200 nm) y aplicación (tasa de degradación fotocatalítica >90%) de nano-WO₃, y han desarrollado tecnologías de dopaje (por ejemplo, N, Ti, que mejoran la respuesta a la luz visible > un 30%).

En el campo de la energía, la Universidad de Zhejiang ha estudiado la aplicación de WO₃ en baterías de litio (capacidad > 200 mAh/g) y supercondensadores (capacitancia específica > 500 F/g), y ha propuesto electrodos compuestos (WO₃). /C, 1000 ciclos >). En el campo del medio ambiente, la Universidad de Fudan ha desarrollado un sensor basado en WO₃ (límite de detección de NO₂ < 0,1 ppm) para el monitoreo de la calidad del aire (sensibilidad > 100). Sin embargo, el análisis de la correlación entre la estructura cristalina y el rendimiento del tungsteno en estudios domésticos es insuficiente (la literatura representa el <30%), los nuevos métodos de preparación (como el método de plantilla biológica) aún se encuentran en la etapa de laboratorio (escala < 1 kg / lote) y es necesario superar el proceso de protección del medio ambiente (consumo de energía < 1 kWh / kg).

Situación actual de la investigación en el extranjero

La investigación extranjera se centra en los Estados Unidos, la Unión Europea y Japón, centrándose en las nanopropiedades y las aplicaciones de alta gama del trióxido de tungsteno amarillo. El Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) es líder en dispositivos electrocrómicos WO₃ (eficiencia de coloración > 50 cm²/C) y ha desarrollado ventanas inteligentes flexibles (cambio de transmitancia de luz > 70% y una vida útil de > 5000 ciclos). La Unión Europea (por ejemplo, el Instituto Max Planck en Alemania) ha avanzado en la producción fotocatalítica de hidrógeno (producción de hidrógeno > 1 mmol/h·g) y en la degradación orgánica (eficiencia >90%), mediante dopaje y heterounión (WO₃/TiO₂).) para aumentar el rendimiento cuántico (>5%). La Universidad de Tokio, Japón, investigó la aplicación de WO₃ en sensores de gas (límite de detección de NH₃ < 0,1 ppm) y transistores de efecto de campo (movilidad > 10 cm²/V·s) para optimizar la preparación de películas delgadas (deposición de vapor, espesor 10-100 nm). La Universidad Nacional de Seúl, en Corea del Sur, ha explorado el potencial de WO₃ en biomedicina (tasa de esterilización fototérmica >99%) y tejidos ignífugos (LOI>30%), desarrollando recubrimientos nanocompuestos (10-100 μm de espesor). Las ventajas de la investigación extranjera son la caracterización de alta precisión (XRD, TEM, resolución < 0,1 nm) y la simulación teórica (DFT, error < 0,1 eV), pero la escala de producción es pequeña (< 1000 toneladas/año) y el costo es alto (> 100 USD/kg), lo que limita la industrialización.

Comparación y deficiencias de la investigación nacional y extranjera

Tanto los estudios nacionales como los extranjeros han prestado atención a la nanoización (tamaño de partícula < 200 nm) y la funcionalización (mejora del rendimiento >20%) del trióxido de tungsteno amarillo, pero existen diferencias. China tiene la ventaja de la escala de producción (> el 80% de la producción mundial) y los procesos de bajo costo (US\$<50/kg), pero la investigación básica (por ejemplo, la relación estructura-rendimiento) es débil (500 artículos/año de literatura<). Los países extranjeros son líderes en aplicaciones de alta gama (materiales inteligentes, biomedicina) y modelado teórico (precisión de simulación± 0,05 eV), pero carecen de capacidad de producción a gran escala (representa el <20%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las deficiencias comunes incluyen la falta de datos estandarizados para el nano-WO₃ (desviación > 10%), el retraso en la industrialización de nuevos métodos de preparación (tasa de conversión <10%) y la falta de evaluación de impacto ambiental (30% para <el estudio de los líquidos residuales W<0,05 mg/L). Además, hay pocos estudios sistemáticos sobre el trióxido de tungsteno amarillo en campos emergentes (como películas agrícolas y telas ignífugas) (la literatura representa <10%), que debe ampliarse aún más.

Perspectivas de investigación

La investigación futura sobre el trióxido de tungsteno amarillo debe centrarse en las siguientes direcciones: 1) el desarrollo de tecnologías de preparación de baja energía (<0,5 kWh/kg), como el método de molde biológico y el método hidrotermal a baja temperatura (<150 °C); 2) profundización de la asociación estructura-rendimiento, combinando cálculos de alto rendimiento (>1000 grupos/día) y caracterización in-situ (resolución temporal<1 ms); 3) Ampliar las aplicaciones emergentes, como los tejidos ignífugos (LOI>32%), las películas agrícolas (transmitancia de luz >85%) y los biosensores (sensibilidad>100); 4) Establecer un sistema de producción verde para reducir las emisiones de carbono (<0,1 kg/kg) y las emisiones de residuos (W<0,01 mg/L); 5) Formular estándares internacionales para el trióxido de tungsteno amarillo (pureza > 99.95%, desviación del tamaño de partícula <5%) para mejorar la competitividad global.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 2 Información básica del trióxido de tungsteno amarillo

2.1 Definición de trióxido de tungsteno amarillo

Sabor a tungsteno El trióxido de tungsteno amarillo es un compuesto inorgánico compuesto de tungsteno y oxígeno, y su fórmula química es WO_3 . Como uno de los óxidos de tungsteno, el tungsteno tiene una posición importante en la industria y la investigación científica, y es ampliamente utilizado debido a sus propiedades físicas y químicas únicas. El amarillo de tungsteno deriva su nombre de su apariencia, que generalmente aparece como un polvo cristalino de color amarillo claro o verde amarillento, una característica de color que está estrechamente relacionada con el estado de oxidación y la estructura cristalina del tungsteno. En la norma nacional (GB/T 3457-1998), el tungsteno se define claramente como: Trióxido de tungsteno para distinguirlo de otras formas de óxido de tungsteno, como el óxido de tungsteno azul o el óxido de tungsteno púrpura.

Desde un punto de vista químico, el elemento de tungsteno en el trióxido de tungsteno amarillo se encuentra en el estado de oxidación +6, que es uno de los estados de oxidación más comunes del tungsteno. La fórmula molecular WO_3 indica que cada átomo de tungsteno se combina con tres átomos de oxígeno para formar una estructura química estable. La estructura cristalina del tungsteno varía con la temperatura, y generalmente es monoclinica a temperatura ambiente, y cambiará a un sistema cristalino tetragonal a altas temperaturas (por ejemplo, por encima de $740^{\circ}C$). Esta diversidad de estructuras cristalinas le da al tungsteno sus propiedades únicas en diferentes condiciones, como cambiar su color de amarillo a naranja a altas temperaturas y luego volver a su forma original cuando se enfría. El trióxido de tungsteno amarillo tiene una densidad relativa de 7,16, un punto de fusión de hasta $1473^{\circ}C$ y un punto de ebullición de más de $1750^{\circ}C$, lo que demuestra su excelente estabilidad térmica.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Como óxido de metal de transición, el trióxido de tungsteno amarillo no solo existe en forma de hidratos en la naturaleza (como los minerales de ácido tungstico en el mineral de tungsteno), sino que también se puede preparar mediante síntesis artificial. Industrialmente, el tungsteno suele ser calcinado, paratungstato de amonio o ácido tungstático. Los isoprecursores se preparan por descomposición a una temperatura específica. Este proceso implica reacciones químicas complejas, como la liberación de amoníaco y vapor de agua cuando el paratungstato de amonio se calienta por encima de 400 °C, lo que resulta en la formación de trióxido de tungsteno amarillo. Las diferencias en las condiciones de preparación (por ejemplo, temperatura, atmósfera) pueden afectar significativamente el tamaño de partícula, la forma del cristal y la pureza del tungsteno.

En aplicaciones industriales, el tungsteno es un intermediario importante en la producción de polvo metálico de tungsteno, carburo de tungsteno y aleación de tungsteno. Desempeña un papel clave en el campo de la pulvimetalurgia, por ejemplo, en la fabricación de herramientas de corte de carburo, materiales resistentes al desgaste a alta temperatura, etc. Además, el tungsteno también se utiliza en fotocatalisis, materiales electrocromicos y sensores de gas debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. Por ejemplo, las propiedades semiconductoras del trióxido de tungsteno amarillo le dan potencial para la división fotocatalítica del agua para producir hidrógeno, mientras que su rico color amarillo también lo convierte en un pigmento para su uso en las industrias de cerámica y pintura.

Desde un punto de vista histórico, el estudio del trióxido de tungsteno amarillo está estrechamente relacionado con el desarrollo de la química del tungsteno. Ya en 1841, el químico Robert Oxland propuso por primera vez la preparación del trióxido de tungsteno, por lo que se le considera el fundador de la química sistemática del tungsteno. Desde entonces, las propiedades y aplicaciones del tungsteno se han explorado más a fondo, especialmente después del auge de la nanotecnología moderna, y el tungsteno a nanoescala ha atraído mucha atención debido a su alta área superficial específica y excelente actividad química. Por ejemplo, el trióxido de tungsteno nanoamarillo (tamaño de partícula de aproximadamente 50 nm) se ha convertido en un punto caliente de investigación en el campo de los vehículos de nueva energía porque exhibe una alta capacidad específica teórica y una buena estabilidad de ciclo en materiales de ánodo de baterías de iones de litio.

La definición de trióxido de tungsteno amarillo no se limita a su composición química y forma física, sino que también abarca su papel en la naturaleza y la industria. Como parte importante de la cadena de la industria del tungsteno, el trióxido de tungsteno amarillo desempeña un papel puente en el proceso de transformación desde la refinación del mineral de tungsteno hasta los productos finales. Su estabilidad hace que sea difícil de descomponer en el aire, pero se disuelve para formar iones de tungstato (WO_4^{2-}) en condiciones alcalinas, una propiedad que facilita el procesamiento químico posterior. Además, la disposición del octaedro WO_6 en la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo determina sus propiedades ópticas y eléctricas, por lo que también es importante en la investigación básica.

En general, como sustancia química multifuncional, la definición de trióxido de tungsteno amarillo no se limita a la simple fórmula molecular " WO_3 ", sino que incluye su forma física, propiedades químicas,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

estructura cristalina y una amplia gama de valores de aplicación. Desde las materias primas industriales hasta los materiales de alta tecnología, la importancia del tungsteno se ha vuelto cada vez más importante con los avances tecnológicos. Ya sea como precursor de productos de tungsteno o como aplicaciones innovadoras en el campo de las nuevas energías, el tungsteno tiene una identidad única en la ciencia de los materiales.

2.2 La forma y distribución del tungsteno en la actualidad

El trióxido de tungsteno amarillo, también conocido como trioxido de tungsteno amarillo, existe en varias formas en la naturaleza y en el entorno artificial, y su distribución está estrechamente relacionada con las propiedades geoquímicas del tungsteno y la producción industrial. Como forma de trióxido de tungsteno (WO_3), el trióxido de tungsteno amarillo se presenta principalmente en forma de minerales en la naturaleza, mientras que en la industria se prepara y aplica en forma de polvos o cristales. La siguiente es una discusión detallada de las formas de presencia de trióxido de tungsteno amarillo y su distribución en la naturaleza y las actividades humanas.

El sabor a tungsteno existe en la forma

El tungsteno no existe directamente en la naturaleza en forma de WO_3 puro, sino en forma de hidratos o minerales complejos. La forma natural más común son los minerales de tungstato, como la piedra de tungsteno ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), piedra de tungsteno de agua ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y así sucesivamente. Estos minerales son minerales secundarios de tungsteno que generalmente se forman en la zona de óxido de los depósitos de tungsteno y son el producto de la meteorización de minerales de tungsteno primarios como la wolframita y la scheelita. La piedra de tungsteno es de color amarillo o amarillo verdoso y similar a la forma artificial del trióxido de tungsteno amarillo, mientras que la piedra de tungsteno es ligeramente diferente debido a su mayor contenido de agua. La estructura cristalina de estos minerales se basa en el octaedro WO_6 , pero presenta cierta complejidad debido a la incorporación de moléculas de agua.

En la síntesis artificial, el tungsteno suele estar presente en forma de polvo cristalino de color amarillo claro, y su tamaño de partícula y forma cristalina varían según el proceso de preparación. Por ejemplo, el trióxido de tungsteno amarillo preparado por calcinación de paratungstato de amonio suele ser un sistema cristalino monoclinico, y la forma ortorrómbica WO_3 se puede obtener cuando se calcina a altas temperaturas (por ejemplo, alrededor de 700°C). Los cambios en la forma del cristal no solo afectan el color y la densidad del trióxido de tungsteno amarillo, sino que también alteran sus propiedades físicas, como la solubilidad y la actividad catalítica. Además, el trióxido de tungsteno amarillo a nanoescala es un punto caliente de investigación en los últimos años, y su tamaño de partícula puede ser tan pequeño como decenas de nanómetros, con mayor área de superficie específica y reactividad, y a menudo se usa en campos de alta tecnología.

La estabilidad química del trióxido de tungsteno amarillo hace que sea menos probable que reaccione con otras sustancias a temperatura ambiente, pero se puede convertir en otras formas de óxido de tungsteno bajo ciertas condiciones, como altas temperaturas o atmósferas reductoras. Por ejemplo,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

cuando se calienta en una atmósfera de hidrógeno, el trióxido de tungsteno amarillo puede reducirse a óxido de tungsteno azul ($W_{20}O_{58}$) u óxido de tungsteno púrpura ($W_{18}O_{49}$), que contienen menos oxígeno que el WO_3 y son un tipo de óxido de tungsteno vacante de oxígeno. Este proceso de conversión refleja el polimorfismo del tungsteno y también proporciona una selección diversa de materias primas para la producción industrial.

Distribución de aroma de tungsteno

En la naturaleza, la distribución de los minerales relacionados con el tungsteno está estrechamente relacionada con la ubicación geográfica de los depósitos de tungsteno. El tungsteno es un elemento menos abundante en la corteza terrestre, con una abundancia promedio de alrededor de 1,3 ppm, y se almacena principalmente en granito o pegmatitas en forma de wolframita ($FeMnWO_4$) y scheelita ($CaWO_4$). La oxidación de estos minerales primarios puede dar lugar a la formación de minerales secundarios que contienen trióxido de tungsteno amarillo. Los principales minerales de tungsteno del mundo incluyen China, Rusia, Canadá, Australia y Bolivia, de los cuales China es el mayor productor de tungsteno del mundo, representando más del 50% de las reservas mundiales. El mineral de tungsteno en China se distribuye principalmente en Hunan, Jiangxi, Guangdong y otros lugares, como el depósito de caqui Zhuyuan en Hunan y el depósito de Dajishan en Jiangxi, que también pueden ser fuentes potenciales de minerales relacionados con el trióxido de tungsteno amarillo.

En el sector industrial, la distribución de amarillo de tungsteno depende de la cadena de producción de productos de tungsteno. Como producto intermedio, el amarillo de tungsteno se produce y utiliza principalmente en fundiciones de tungsteno y empresas de pulvimetalurgia. La conversión de concentrado de tungsteno a trióxido de tungsteno amarillo generalmente implica pasos como la hidrólisis alcalina, la neutralización y la calcinación. Por ejemplo, el concentrado de tungsteno se trata con hidróxido de sodio para producir una solución de tungstato de sodio, que luego se acidifica para formar precipitado de ácido de tungsteno y, finalmente, la descomposición pirolítica en trióxido de tungsteno amarillo. Este proceso es particularmente común entre las empresas de procesamiento de tungsteno en China, como grandes empresas como Hunan Zhuzhou Cemented Carbide Group y Xiamen Tungsten Industry.

2.3 Trióxido de tungsteno amarillo y óxido de tungsteno vacante en oxígeno/óxido de tungsteno defectuoso

El trióxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno amarillo, WO_3) como óxido de tungsteno típico, se usa en combinación con óxido de tungsteno vacante en oxígeno u óxido de tungsteno defectuoso (como óxido de tungsteno azul y óxido de tungsteno púrpura). Existe una estrecha conexión y distinción. Las propiedades y aplicaciones de estos compuestos varían según el contenido de oxígeno, la estructura cristalina y los estados defectuosos. Esta sección discutirá en detalle la relación entre el trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno sin oxígeno, incluida su composición química, características estructurales, métodos de preparación y diferencias de aplicación.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Propiedades básicas del tungsteno

La fórmula molecular del trióxido de tungsteno amarillo es WO_3 y el índice de oxígeno es 3, lo que indica que el tungsteno se encuentra en el estado de oxidación +6. Su estructura cristalina está compuesta principalmente por octaedro WO_6 a través de conexiones coangulares o colaterales, que es monoclinico a temperatura ambiente y puede transformarse en un sistema cristalino ortorrómbico o tetragonal a alta temperatura. El color del tungsteno suele ser amarillo claro, lo que se debe a las propiedades de absorción óptica debidas a la coordinación de saturación de los átomos de oxígeno en su estructura electrónica. Como semiconductor de tipo n, el tungsteno tiene una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV, lo que lo hace potencial en fotocatalisis, electrocromico y otros campos. El trióxido de tungsteno amarillo tiene una alta estabilidad química y no es fácil de descomponer en el aire, pero puede cambiar en condiciones reductoras.

Definición y tipos de óxido de tungsteno vacante de oxígeno.

El óxido de tungsteno vacante en oxígeno se refiere al óxido de tungsteno al que le faltan átomos de oxígeno en la red cristalina, generalmente como compuestos no estequiométricos, como el óxido de tungsteno azul ($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, índice de oxígeno de aproximadamente 2.9) y el óxido de tungsteno púrpura ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, índice de oxígeno de aproximadamente 2.72). Estos compuestos también se conocen como óxido de tungsteno defectuoso debido a la presencia de vacantes de oxígeno en su estructura cristalina, lo que resulta en un estado de oxidación del tungsteno entre +5 y +6. La presencia de vacantes de oxígeno cambia la estructura electrónica del material y aumenta la concentración de electrones libres, lo que mejora significativamente su conductividad y actividad química.

- **Óxido de tungsteno azul:** la fórmula molecular es $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, azul oscuro o azul-negro. La distribución de las vacantes de oxígeno en la estructura cristalina es relativamente uniforme, que generalmente se prepara mediante la reducción parcial de trióxido de tungsteno amarillo en una atmósfera reductora débil (como el hidrógeno). La morfología de las partículas del óxido de tungsteno azul hereda las características de la materia prima, pero la estructura interna es más laxa.
- **Óxido de tungsteno púrpura:** la fórmula molecular es $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, que es púrpura y finamente triturado. Su estructura cristalina está dominada por granos en forma de aguja o varilla, que son ricos en grietas y vacantes de oxígeno. Esta estructura le permite exhibir un excelente rendimiento en reacciones de reducción, como ser adecuado para la producción de polvo de tungsteno de grano fino.

Diferencias químicas y estructurales entre el tungsteno y el óxido de tungsteno sin oxígeno

Las principales diferencias son el contenido de oxígeno y los defectos de los cristales. En la estructura WO_3 del trióxido de tungsteno amarillo, los átomos de oxígeno están completamente saturados y la red cristalina es regular, mientras que la vacante de oxígeno óxido de tungsteno forma un estado defectuoso debido a la ausencia de átomos de oxígeno. Estas vacantes de oxígeno no solo son estructuralmente

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

imperfectas, sino que también le dan al material propiedades fisicoquímicas únicas. Por ejemplo, la presencia de vacantes de oxígeno reduce la banda prohibida del material, lo que hace que el óxido de tungsteno azul y púrpura sea más oscuro y conductor. Además, las vacantes de oxígeno actúan como donantes de electrones, lo que hace que estos materiales sean más activos en las reacciones catalíticas.

En términos de estructura cristalina, el octaedro WO_6 de trióxido de tungsteno amarillo está muy dispuesto, mientras que el óxido de tungsteno azul y púrpura se distorsiona o rompe en la forma en que el octaedro está conectado debido a la pérdida de oxígeno. Por ejemplo, la estructura en forma de aguja y las grietas internas del óxido de tungsteno púrpura le permiten tener una mayor superficie específica, lo que facilita la penetración de las moléculas de gas y la difusión de los reactivos. Esta diferencia estructural afecta directamente el comportamiento de los dos en el proceso de reducción industrial: la reacción de la reducción del trióxido de tungsteno amarillo comienza principalmente desde la superficie, mientras que el óxido de tungsteno púrpura puede reaccionar internamente y en la superficie al mismo tiempo debido a la presencia de grietas.

Relación de preparación y transformación entre el trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno vacante en oxígeno

Yellowschot es un precursor del óxido de tungsteno sin oxígeno, y los dos se pueden convertir entre sí controlando las condiciones de reacción. Industrialmente, el trióxido de tungsteno amarillo se produce calcinando paratungstato de amonio o ácido tungstático, mientras que el óxido de tungsteno vacante en oxígeno debe tratarse aún más en una atmósfera reductora:

- **Tungsteno a óxido de tungsteno azul:** En una atmósfera de hidrógeno de 300-600 °C, el tungsteno pierde algunos de sus átomos de oxígeno para formar $W_{20}O_{58}$. El índice de oxígeno disminuye gradualmente con el aumento de la temperatura y el aumento de la reducibilidad.
- **Tungsteno a óxido de tungsteno púrpura:** En condiciones reductoras más fuertes (por ejemplo, menor presión parcial de oxígeno), el tungsteno se puede convertir aún más en $W_{18}O_{49}$. La morfología única del óxido de tungsteno púrpura está relacionada con la rápida pérdida de oxígeno y la reconstitución de los cristales durante su preparación.

Este proceso de conversión refleja el polimorfismo del óxido de tungsteno y también proporciona flexibilidad para la producción industrial. Por ejemplo, el óxido de tungsteno púrpura se usa a menudo en la preparación de polvo de tungsteno ultrafino debido a su alta reactividad, mientras que el trióxido de tungsteno amarillo es más adecuado como intermediario estable.

Comparación de la aplicación de amarillo de tungsteno y óxido de tungsteno vacante de oxígeno

El trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno oxivacante tienen su propio énfasis. Debido a su estabilidad, el tungsteno se usa ampliamente en pulvimetalurgia (por ejemplo, producción de aleaciones de tungsteno), fotocatalizadores y pigmentos. El trióxido de tungsteno nanoamarillo exhibe una alta capacidad específica y estabilidad química en los materiales del ánodo de la batería de litio, que

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

es adecuado para la investigación del almacenamiento de energía. El óxido de tungsteno sin oxígeno es más adecuado para escenarios específicos debido a su alta actividad provocada por estados defectuosos:

- El óxido de tungsteno azul se usa comúnmente en la producción de polvo y catalizadores de tungsteno debido a su alta reducibilidad.
- El óxido de tungsteno púrpura tiene ventajas en la preparación de sensores de gas y polvo de tungsteno de grano fino debido a su estructura única.

2.3.1 Trióxido de wolframio amarillo y óxido de wolframio azul

El trióxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno amarillo, WO_3) y el tungsteno azul (óxido de tungsteno azul, generalmente expresado como $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$) son dos formas importantes de la familia de óxidos de tungsteno, y existen diferencias significativas en la composición química, la estructura cristalina, los métodos de preparación y los campos de aplicación. Como sustancia clave en la cadena de la industria del tungsteno, la relación entre el trióxido de tungsteno amarillo y el tungsteno azul no solo refleja el polimorfismo del óxido de tungsteno, sino que también refleja sus diferentes roles en la industria y la investigación científica. La siguiente es una comparación detallada de los dos aspectos.

Composición química y estado de oxidación del trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno azul

La fórmula química del trióxido de tungsteno amarillo es WO_3 , donde el tungsteno se encuentra en el estado de oxidación +6 y el índice de oxígeno es 3, lo que indica que su átomo de oxígeno está completamente saturado. La fórmula química del óxido de tungsteno azul generalmente se escribe como $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ y tiene un índice de oxígeno de aproximadamente 2.9, lo que significa que el estado de oxidación promedio del tungsteno es ligeramente inferior a +6. Esta diferencia se debe a las vacantes de oxígeno en la red cristalina de azul-tungsteno, es decir, la ausencia parcial de átomos de oxígeno, lo que da como resultado una estructura con relaciones no estequiométricas. La presencia de vacantes de oxígeno le da al tungsteno azul una mayor concentración de electrones y conductividad, mientras que el trióxido de tungsteno amarillo exhibe una fuerte estabilidad química debido a la saturación de oxígeno.

Estructura cristalina y propiedades físicas del trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno azul

El tungsteno es un sistema cristalino monoclinico a temperatura ambiente, que está formado por una estructura reticular regular formada por un octaedro WO_6 a través de una conexión coangular o colateral, su color es amarillo claro o amarillo verdoso y la banda prohibida es de aproximadamente 2.6-2.8 eV, que pertenece a los semiconductores de tipo n. La estructura cristalina del tungsteno azul está ligeramente distorsionada debido a las vacantes de oxígeno, y todavía se basa en el octaedro WO_6 , pero la pérdida de algunos átomos de oxígeno conduce a un aumento de los defectos de la red. El tungsteno azul tiene un color azul oscuro o azul-negro, y la banda prohibida es ligeramente menor que la del trióxido de tungsteno amarillo (aproximadamente 2.4-2.6 eV), y el cambio de color se debe al desplazamiento al

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

rojo del espectro de absorción de transición de electrones causado por las vacantes de oxígeno. Además, la densidad del tungsteno azul (aproximadamente 7,1 g/cm³) es ligeramente inferior a la del trióxido de tungsteno amarillo (7,16 g/cm³) y la morfología de las partículas es más laxa.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo y óxido de tungsteno azul

El trióxido de tungsteno amarillo suele ser paratungstato de amonio calcinado o ácido tungstico en una atmósfera oxidante a 400-600 °C, por ejemplo, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{W}_2(\text{WO}_4)_6] \rightarrow \text{WO}_3 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. El tungsteno azul se reduce parcialmente a partir de trióxido de tungsteno amarillo en condiciones reductoras débiles (como atmósfera de hidrógeno, 300-500 °C): $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}_{20}\text{O}_{58} + \text{H}_2\text{O}$. En la preparación de tungsteno azul, la temperatura, la concentración de hidrógeno y el tiempo de reacción deben controlarse con precisión para evitar la sobrerreducción y formar tungsteno metálico u óxido de tungsteno púrpura. En la industria, el tungsteno azul se usa a menudo como intermediario en la producción de polvo de tungsteno, porque su propiedad reductora es mejor que la del trióxido de tungsteno amarillo.

Relación de conversión entre el trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno azul

El tungsteno es un precursor del tungsteno azul, y la conversión entre los dos refleja el equilibrio dinámico de reducción redox del óxido de tungsteno. Al ajustar las condiciones de reducción (por ejemplo, presión parcial y temperatura del hidrógeno), el tungsteno puede perder gradualmente átomos de oxígeno para formar tungsteno azul. Este proceso no solo es común en la producción industrial, sino que también proporciona una base experimental para estudiar el efecto de las vacantes de oxígeno en las propiedades de los materiales. Por ejemplo, el color azul oscuro del tungsteno azul sirve como indicador visual del grado de reducción, mientras que el color amarillo del tungsteno indica que se encuentra en un estado completamente oxidado.

2.3.2 Tungsteno y óxido de tungsteno púrpura

El tungsteno (WO_3) y el tungsteno púrpura (óxido de tungsteno púrpura, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) son dos compuestos típicos del óxido de tungsteno, y su composición química, características estructurales y escenarios de aplicación son significativamente diferentes. Debido a su estructura única en forma de aguja y alta reactividad, el tungsteno púrpura ha demostrado un mejor rendimiento que el trióxido de tungsteno amarillo en campos específicos. Las similitudes y diferencias entre los dos se discuten en detalle a continuación.

Composición química y estado de oxidación del trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno púrpura

La fórmula química del trióxido de tungsteno amarillo es WO_3 , el tungsteno está en estado de oxidación +6, el índice de oxígeno es 3 y no hay vacantes anaeróbicas en la estructura. La fórmula química del tungsteno púrpura es $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ y el índice de oxígeno es de aproximadamente 2,72, lo que indica que su

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

contenido de oxígeno es más bajo que el del tungsteno azul, y el estado de oxidación promedio del tungsteno está entre +5 y +6. El número de vacantes de oxígeno en el tungsteno púrpura es mayor que el del tungsteno azul, y esta estructura de estado defectuosa hace que tenga una mayor conductividad electrónica y actividad química. El color púrpura del tungsteno se debe a la fuerte banda de absorción causada por las vacantes de oxígeno, que contrasta fuertemente con el color amarillo claro del tungsteno.

Estructura cristalina y propiedades físicas del trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno púrpura

La estructura monoclinica del tungsteno está compuesta por octaedros regulares de WO_6 con partículas, generalmente en forma de bloques o polvos. El tungsteno púrpura tiene una morfología cristalina única en forma de aguja o varilla, con una gran cantidad de grietas y vacantes de oxígeno en la red cristalina. Esta estructura hace que su área superficial específica sea mucho mayor que la del trióxido de tungsteno amarillo, lo que favorece la adsorción y difusión de moléculas reactivas. El tungsteno púrpura tiene una banda prohibida de aproximadamente 2.2-2.4 eV, que es más baja que la del trióxido de tungsteno amarillo (2.6-2.8 eV), y tiene un rango de absorción óptica más amplio y un color púrpura oscuro. La densidad del tungsteno púrpura es de aproximadamente 7.0 g/cm^3 , que es ligeramente inferior a la del trióxido de tungsteno amarillo, y la estabilidad térmica también es pobre, y es fácil reducirse aún más a alta temperatura.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo y óxido de tungsteno púrpura

El tungsteno es metatungstato de amonio calcinado o preparación de ácido tungstático, el proceso está maduro y el producto es estable. El tungsteno púrpura debe convertirse a partir de trióxido de tungsteno amarillo en condiciones de reducción más fuertes, como $WO_3 + H_2$ (presión parcial de bajo oxígeno, 400-600 °C) $\rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$. La estructura en forma de aguja del tungsteno está relacionada con su rápida pérdida de oxígeno y reconstitución de cristales, y la atmósfera y la temperatura deben controlarse durante el proceso de preparación para evitar la formación de otras fases. Industrialmente, el tungsteno púrpura a menudo se prepara directamente a partir de la descomposición térmica del paratungstato de amonio en condiciones específicas, porque es adecuado para la producción de polvo de tungsteno ultrafino.

Comparación del rendimiento y la aplicación del trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno púrpura

El tungsteno es ampliamente utilizado en fotocatalisis, pigmentos y pulvimetalurgia debido a su estabilidad, mientras que la alta actividad del tungsteno lo hace ventajoso en la preparación de polvo de tungsteno de grano fino. La estructura en forma de aguja y las grietas internas del tungsteno púrpura hacen la reacción desde la superficie y el interior al mismo tiempo durante la reducción de hidrógeno, y el tamaño de partícula del polvo de tungsteno puede ser tan pequeño como 0.1-0.5 micras, lo cual es adecuado para productos de tungsteno de alta precisión. Además, el tungsteno púrpura sobresale en el campo de los sensores de gas, y sus vacantes de oxígeno pueden mejorar la sensibilidad a los gases

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

reductores, como la detección de monóxido de carbono o hidrógeno. Por el contrario, el sabor a tungsteno es menos reactivo en estas aplicaciones.

La relación de transformación entre el trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno púrpura.

El trióxido de tungsteno amarillo se puede convertir en tungsteno púrpura mediante una reducción escalonada, lo que requiere condiciones de reducción más fuertes que la generación de tungsteno azul. La formación de tungsteno púrpura marca el alto nivel de vacantes de oxígeno, y su morfología y propiedades únicas también lo convierten en un caso especial entre los óxidos de tungsteno. Por el contrario, el tungsteno púrpura se puede restaurar parcialmente a trióxido de tungsteno amarillo cuando se calienta en una atmósfera oxidante, pero este proceso rara vez se usa en la industria.

2.3.3 Volframio y óxido de volframio marrón

El amarillo de tungsteno (WO_3) y el tungsteno marrón son las dos formas con la mayor diferencia en los estados de oxidación entre los óxidos de tungsteno, y sus propiedades químicas, características estructurales y escenarios de aplicación son completamente diferentes. Como óxido de tungsteno de baja oxidación, el marrón de tungsteno tiene una posición única en la cadena de la industria del tungsteno. Aquí hay un vistazo más de cerca a cómo se comparan los dos.

Composición química y estado de oxidación del trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno marrón

La fórmula química del trióxido de tungsteno amarillo es WO_3 , el tungsteno está en estado de oxidación +6, el índice de oxígeno es 3 y está en un estado completamente oxidado. La fórmula química del marrón de tungsteno es WO_2 , el índice de oxígeno es 2 y el tungsteno se encuentra en el estado de oxidación +4, lo que indica que su contenido de oxígeno es significativamente menor que el del trióxido de tungsteno amarillo. No hay vacante de oxígeno en WO_2 , pero el número de coordinación de los átomos de oxígeno disminuye y el entorno químico del tungsteno cambia significativamente. El color marrón del tungsteno marrón se debe a un cambio significativo en su estructura electrónica, que contrasta fuertemente con el color amarillo claro del trióxido de tungsteno amarillo.

Estructura cristalina y propiedades físicas del trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno marrón

El sistema cristalino monoclinico de trióxido de tungsteno amarillo está compuesto por octaedro WO_6 y tiene una estructura regular y estable. El tungsteno marrón es un sistema cristalino monoclinico u ortorrómbico, compuesto por WO_4 tetraedro o unidades WO_6 distorsionadas, y la disposición de la red es relativamente laxa. El tungsteno marrón es de color marrón oscuro o tostado, con una banda prohibida de aproximadamente 1,8-2,0 eV, que es mucho más baja que la del trióxido de tungsteno amarillo (2,6-2,8 eV), y exhibe una mayor absorción de luz. La densidad del marrón de tungsteno es de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aproximadamente $7,2 \text{ g / cm}^3$, que es ligeramente superior a la del trióxido de tungsteno amarillo, pero su estabilidad térmica es pobre y es fácil de convertir a WO_3 en una atmósfera oxidante.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo y óxido de tungsteno marrón.

Sabor a tungsteno La calcinación de ácido tungstico o paratungstato de amonio y el marrón de tungsteno deben convertirse a partir de trióxido de tungsteno amarillo en condiciones de reducción fuertes: $\text{WO}_3 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温, 700-900 } ^\circ\text{C}} \text{WO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Industrialmente, el tungsteno marrón también se prepara mediante la reducción directa del concentrado de tungsteno como intermediario en la producción de polvo metálico de tungsteno. La presión parcial de oxígeno debe controlarse estrictamente en la preparación de tungsteno marrón para evitar la formación de otros óxidos intermedios.

Comparación del rendimiento y la aplicación del trióxido de tungsteno amarillo y el óxido de tungsteno marrón

Las aplicaciones del trióxido de tungsteno amarillo se utilizan principalmente en fotocatalisis, pigmentos y pulvimetalurgia, debido a la OS, mientras que el tungsteno marrón se utiliza principalmente para la preparación de polvo metálico de tungsteno y compuestos de tungsteno debido a su bajo estado de oxidación y alta reactividad. El tungsteno marrón reacciona muy rápidamente en la reducción de hidrógeno, lo que puede generar polvo de tungsteno ultrafino, que es adecuado para productos de tungsteno de alto rendimiento. Además, el tungsteno marrón tiene potencial en catalizadores y materiales de electrodos debido a su baja banda prohibida y alta conductividad.

Relación de conversión entre flavona de tungsteno y óxido de tungsteno marrón

Yellowscheter se puede convertir en tungsteno marrón por fuerte reducción, que se puede oxidar progresivamente a WO_3 en condiciones de oxidación (por ejemplo, calentamiento en el aire). Este proceso de conversión es un eslabón importante en la fundición de tungsteno, que refleja el cambio dinámico del estado de oxidación.

2.4 Las propiedades del tungsteno están relacionadas con el contenido de oxígeno

Como óxido de tungsteno importante, las propiedades del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) están estrechamente relacionadas con el contenido de oxígeno. El contenido de oxígeno no solo determina la composición química y la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo, sino que también afecta directamente sus propiedades físicas, propiedades químicas y proceso de preparación. A continuación se discutirá en detalle la correlación entre las características del trióxido de tungsteno amarillo y el contenido de oxígeno desde tres aspectos: estructura, propiedades y preparación.

2.4.1 Relación entre la estructura del trióxido de tungsteno amarillo y el contenido de oxígeno

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La fórmula química del trióxido de tungsteno amarillo es WO_3 , lo que indica que su índice de oxígeno es 3, el tungsteno se encuentra en el estado de oxidación +6 y el contenido de oxígeno alcanza un estado saturado. El contenido de oxígeno determina directamente la estructura cristalina y la estabilidad del trióxido de tungsteno amarillo, y el cambio de estructura afecta aún más su rendimiento y aplicación.

Características básicas de la estructura cristalina

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo se compone principalmente de octaedros WO_6 , que están conectados por conexiones coangulares o colaterales para formar una red tridimensional. A temperatura ambiente, el tungsteno suele presentar un monoclinico con un grupo espacial de $\text{P2}_1/\text{n}$. A medida que aumenta la temperatura, la estructura puede sufrir una transformación de fase, por ejemplo, por encima de 330°C a ortorrómbico y por encima de 740°C a tetragonal. Estas transiciones de fase están estrechamente relacionadas con el entorno de coordinación de los átomos de oxígeno, pero el contenido de oxígeno en sí permanece constante y solo se ajusta la simetría de la red.

Saturación del contenido de oxígeno

En la estructura WO_3 del trióxido de tungsteno amarillo, el contenido de oxígeno está saturado y cada átomo de tungsteno está coordinado con seis átomos de oxígeno, y no hay vacantes de oxígeno. Este estado de saturación le da al trióxido de tungsteno amarillo una alta estabilidad estructural, lo que hace que sea menos probable que se descomponga o sufra cambios estructurales espontáneos en el aire. En comparación con el óxido de tungsteno con menor contenido de oxígeno, como el óxido de tungsteno azul $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ o el óxido de tungsteno púrpura $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, el trióxido de tungsteno amarillo tiene una mayor regularidad reticular y pocos estados defectuosos. Esta regularidad se deriva de la adecuada coordinación de los átomos de oxígeno, y la disposición simétrica del octaedro WO_6 reduce la tensión reticular.

Efecto de los cambios en el contenido de oxígeno

Aunque el tungsteno en sí mismo es WO_3 , si hay un ligero cambio en el contenido de oxígeno durante la preparación o el procesamiento (por ejemplo, pérdida parcial de átomos de oxígeno), su estructura puede desviarse rápidamente de su estado ideal. Por ejemplo, en una atmósfera reductora (por ejemplo, hidrógeno), el tungsteno puede perder una pequeña cantidad de oxígeno, creando vacantes de oxígeno que causan un cambio en la estructura cristalina de WO_3 a $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ o $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Esta transición va acompañada de una ruptura o distorsión del patrón de conexión octaédrico, y aparecen sitios de defecto en la red cristalina. Por ejemplo, el índice de oxígeno del óxido de tungsteno azul cae a 2.9 y el óxido de tungsteno púrpura a 2.72, y la estructura cristalina cambia de una monoclinica regular a una aguja suelta o morfología agrietada. Por el contrario, el contenido de oxígeno saturado del trióxido de tungsteno amarillo garantiza su integridad estructural y estabilidad.

Relación entre la microestructura y el oxígeno

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

En el trióxido de tungsteno amarillo a nanoescala, el efecto del contenido de oxígeno en la estructura es más significativo. Los efectos superficiales de las nanopartículas las hacen más susceptibles a las condiciones externas (por ejemplo, atmósfera, temperatura). Si los átomos de oxígeno están ausentes en la superficie, pueden ocurrir defectos locales en el cristal, lo que resulta en un aumento en el área superficial específica y un cambio en la morfología. Los estudios han demostrado que el trióxido de tungsteno nanoamarillo puede formar vacantes de oxígeno durante el tratamiento térmico al vacío, lo que hace que cambie de una estructura a granel a una estructura porosa. Aunque este cambio no cambió la composición general de WO_3 , la reorganización de la estructura local estuvo estrechamente relacionada con el ajuste fino del contenido de oxígeno.

2.4.2 Relación entre las propiedades del trióxido de tungsteno amarillo y el contenido de oxígeno

Las propiedades físicas y químicas del tungsteno están estrechamente relacionadas con su contenido de oxígeno. La saturación del contenido de oxígeno no solo determina sus propiedades físicas, como el color, las propiedades ópticas y la conductividad, sino que también afecta sus propiedades químicas, como la estabilidad química y la actividad catalítica.

Propiedades físicas del tungsteno

1. **Color:** El color amarillo claro o amarillo verdoso del tungsteno se debe a su contenido de oxígeno saturado y a las propiedades de su estructura electrónica. Como semiconductor de tipo n, el tungsteno tiene una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV, y la absorción de luz se concentra principalmente en las regiones ultravioleta y casi visible. Si el contenido de oxígeno disminuye (por ejemplo, se genera óxido de tungsteno azul o morado), la banda prohibida se estrecha (2,4 eV o menos) y el color se oscurece a azul o morado. Este cambio de color es consecuencia de la disminución de la energía de transición electrónica a medida que aumentan las vacantes de oxígeno.
2. **Densidad y punto de fusión:** El tungsteno tiene una densidad de 7,16 g/cm³ y un punto de fusión de hasta 1473 °C, lo que refleja la compacidad y la estabilidad térmica de su red cristalina con un alto contenido de oxígeno. Por el contrario, el óxido de tungsteno con un menor contenido de oxígeno (por ejemplo, WO_2 , densidad 7,2 g/cm³) tiene una estructura blanda y una estabilidad térmica reducida.

Propiedades químicas del trióxido de tungsteno amarillo

1. **Estabilidad:** El trióxido de tungsteno amarillo tiene una excelente estabilidad química en el aire y no se oxida ni descompone fácilmente debido a su contenido de oxígeno saturado. En condiciones alcalinas, el trióxido de tungsteno amarillo se disuelve para formar iones de tungstato (WO_4^{2-}), pero es menos reactivo en ambientes ácidos o neutros. Por el contrario, el óxido de tungsteno con bajo contenido de oxígeno (por ejemplo, WO_2) se oxida fácilmente a WO_3 en una atmósfera oxidante, mostrando poca estabilidad.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2. **Actividad catalítica:** Las propiedades fotocatalíticas del trióxido de tungsteno amarillo (por ejemplo, la división del agua para producir hidrógeno) están relacionadas con su contenido de oxígeno y su banda prohibida. El estado de oxígeno saturado hace que la actividad sea moderada, mientras que el óxido de tungsteno con vacante de oxígeno tiene una mayor actividad catalítica debido al aumento de los sitios defectuosos. Por ejemplo, el óxido de tungsteno púrpura es más eficiente que el trióxido de tungsteno amarillo en reacciones fotocatalíticas.
3. **Reducibilidad:** El trióxido de tungsteno amarillo se puede reducir a óxido de tungsteno con bajo contenido de oxígeno o metal de tungsteno en una atmósfera de hidrógeno, y su tasa de reducción está directamente relacionada con el contenido de oxígeno.

2.4.3 Preparación de trióxido de tungsteno amarillo y control del contenido de oxígeno

El proceso de preparación del trióxido de tungsteno amarillo implica una reacción de varios pasos desde el mineral de tungsteno hasta el producto final, y el control del contenido de oxígeno es la clave para garantizar su composición química (WO_3) y sus propiedades estables.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo

1. **Método de calcinación:** Industrialmente, el trióxido de tungsteno amarillo se prepara principalmente calcinando precursores de trióxido de tungsteno, tales como:
 - o El paratungstato de amonio $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]$ se descompone en el aire a 400-600 °C: $\rightarrow \text{WO}_3 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$.
 - o Ácido tungstico (H_2WO_4) calcinado a 500-700 °C: $\rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. Estas reacciones tienen lugar en una atmósfera oxidante, lo que garantiza que el contenido de oxígeno se sature y se genere WO puro.
2. **Método químico húmedo:** el precipitado de ácido de tungsteno se genera por acidificación de la solución de tungstato de sodio, y luego el trióxido de tungsteno amarillo se prepara mediante tratamiento térmico. Este método permite un control preciso del contenido de oxígeno y evita la interferencia de la reducción de impurezas.
3. **Preparación de trióxido de tungsteno nanoamarillo:** Nano- WO_3 con contenido estable de oxígeno se preparó utilizando el método solvotérmico o el método de deposición de vapor para ajustar la presión parcial y la temperatura del oxígeno.

La clave para el control del contenido de oxígeno del trióxido de tungsteno amarillo

1. **Control de la atmósfera:** Las atmósferas oxidantes (como el aire o el oxígeno) deben mantenerse durante el proceso de preparación para evitar una disminución en el contenido de oxígeno. Si se utiliza una atmósfera reductora (por ejemplo, hidrógeno), el tungsteno puede convertirse en $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ o $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Por ejemplo, si se introduce una pequeña cantidad de hidrógeno a 500 °C, el índice de oxígeno puede bajar de 3 a 2,9.
2. **Control de la temperatura:** La volatilización del oxígeno puede ocurrir si la temperatura de calcinación es demasiado alta (por ejemplo, más de 800 °C), especialmente cuando la presión

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

parcial de oxígeno es baja y debe controlarse estrictamente para mantener la estructura de WO_3 . Las bajas temperaturas (400-600°C) favorecen la saturación de oxígeno.

3. **Pureza de las materias primas:** Las impurezas (como el carbono o el azufre) en el paratungstato de amonio o el ácido tungstico pueden introducir propiedades reductoras durante la descomposición y reducir el contenido de oxígeno, por lo que es necesario utilizar materias primas de alta pureza.

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, WO_3) 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. WO_3 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 ($>650^\circ\text{C}$) 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.)	$\text{Fe} \leq 0.0010$, $\text{Mo} \leq 0.0020$, $\text{Si} \leq 0.0010$, $\text{Al} \leq 0.0005$, $\text{Ca} \leq 0.0010$, $\text{Mg} \leq 0.0005$, $\text{K} \leq 0.0010$, $\text{Na} \leq 0.0010$, $\text{S} \leq 0.0005$, $\text{P} \leq 0.0005$
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 WO_3 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 Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 3 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo

El trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) es un importante óxido de tungsteno que se puede clasificar de diversas maneras según diferentes estándares. Entre ellos, la clasificación basada en la pureza es uno de los métodos más utilizados en la industria y la investigación científica, ya que la pureza afecta directamente a su rendimiento y a su gama de aplicaciones. Este capítulo se centrará en la clasificación basada en la pureza del trióxido de tungsteno amarillo, que se divide en dos categorías: trióxido de tungsteno amarillo ordinario y trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza.

3.1 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo en función de la pureza

La pureza del trióxido de tungsteno amarillo se refiere al porcentaje de WO_3 en él, que generalmente se mide por la cantidad después de que se eliminan las impurezas. La pureza varía según la fuente de materias primas, el proceso de producción y la tecnología de posprocesamiento. Según el nivel de pureza, el trióxido de tungsteno amarillo se puede dividir en dos categorías: trióxido de tungsteno amarillo ordinario y trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza, cada uno de los cuales es diferente en composición química, propiedades físicas y uso.

3.1.1 Trióxido de wolframio amarillo ordinario

El trióxido de tungsteno amarillo ordinario se refiere al trióxido de tungsteno amarillo con una pureza relativamente baja, por lo general, el contenido de WO_3 está entre el 98% y el 99.5% y contiene una cierta cantidad de impurezas, como hierro (Fe), molibdeno (Mo), silicio (Si), aluminio (Al), etc. El trióxido de tungsteno amarillo ordinario es ampliamente utilizado en la producción industrial, debido a

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

su bajo costo de preparación, es adecuado para escenarios con requisitos de baja pureza.

Composición química e impurezas del trióxido de tungsteno amarillo ordinario

El contenido de WO_3 del trióxido de tungsteno amarillo ordinario generalmente cumple con los requisitos mínimos especificados en la norma nacional (por ejemplo, GB/T 3457-1998), es decir, no menos del 98%. Las impurezas se derivan principalmente del mineral de tungsteno o de la contaminación durante la preparación. Por ejemplo, el molibdeno en el mineral de tungsteno puede permanecer en forma de MoO_3 , y el contenido suele estar entre el 0,01% y el 0,05%. El hierro puede estar presente en forma de óxidos o silicatos en un contenido de aproximadamente 0,005%-0,02%. Además, los aditivos utilizados en el proceso de preparación (por ejemplo, carbonato de sodio) o el desgaste del equipo también pueden introducir trazas de impurezas, como silicio (SiO_2) o calcio (CaO), que suelen ser inferiores al 0,03%.

Propiedades físicas del trióxido de tungsteno amarillo ordinario

El trióxido de tungsteno amarillo ordinario tiene un polvo de color amarillo claro a verde amarillento, y el color puede estar ligeramente desviado debido a impurezas, como el marrón amarillento cuando el contenido de hierro es alto. El tamaño de partícula suele estar entre 1 y 10 micras, y la superficie específica es moderada (unos 2-5 m^2/g). La densidad del trióxido de tungsteno amarillo ordinario es de aproximadamente 7,16 g / cm^3 , lo que es consistente con el valor teórico, pero puede ser ligeramente desigual en la microestructura debido a la presencia de impurezas. El punto de fusión es de 1473 °C, pero las impurezas pueden reducir su estabilidad térmica, como los óxidos de hierro a altas temperaturas, lo que puede desencadenar la descomposición local.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo ordinario

El trióxido de tungsteno amarillo ordinario suele ser paratungstato de amonio calcinado o ácido tungstático, el proceso es relativamente simple:

- El concentrado de tungsteno se lixivia por álcali para producir una solución de tungstato de sodio;
- la acidificación precipita en ácido tungstico (H_2WO_4);
- Calcinación en aire a 500-700°C para generar WO_3 . Este proceso elimina la necesidad de pasos de purificación complejos, lo que permite que permanezcan pequeñas cantidades de impurezas para reducir los costos de producción.

Campos de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo ordinario

El trióxido de tungsteno amarillo ordinario se utiliza principalmente en el campo metalúrgico del tungsteno como materia prima para la producción de polvo metálico de tungsteno y carburo de tungsteno. Por ejemplo, en la preparación de polvo de tungsteno mediante el método de reducción de hidrógeno, las impurezas del trióxido de tungsteno amarillo ordinario tienen poco impacto en el rendimiento del

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

producto final, que es adecuado para la fabricación de herramientas de carburo cementado, piezas resistentes al desgaste, etc.

Características y limitaciones del trióxido de tungsteno amarillo ordinario

Las ventajas del trióxido de tungsteno amarillo ordinario son que es rentable, tiene un proceso de producción maduro y es adecuado para aplicaciones industriales a gran escala. Sin embargo, el contenido de impurezas puede dar lugar a propiedades inestables, como impurezas de molibdeno que pueden afectar la pureza del polvo de tungsteno durante la reducción a alta temperatura, o impurezas de hierro que reducen la resistencia mecánica del producto. Por lo tanto, el trióxido de tungsteno amarillo ordinario es más adecuado para escenarios industriales tradicionales con bajos requisitos de pureza.

3.1.2 Trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza

El trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza se refiere al trióxido de tungsteno amarillo con un contenido de WO_3 de más del 99,9%, y el contenido de impurezas es muy bajo, generalmente medido en nivel de ppm. Este trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza es adecuado para campos de alta tecnología con propiedades de materiales exigentes, como la industria electrónica y los materiales de nueva energía.

Composición química e impurezas del trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza

El contenido de WO_3 del trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza suele estar entre el 99,95% y el 99,999%, y el contenido de impurezas está estrictamente controlado. Por ejemplo, el contenido de hierro (Fe) es inferior a 10 ppm, el de molibdeno (Mo) es inferior a 5 ppm y el silicio (Si) y el aluminio (Al) son inferiores a 20 ppm. Estos bajos niveles de impurezas se logran mediante técnicas de purificación avanzadas, como el intercambio iónico o la extracción con solventes, que eliminan los elementos asociados de la materia prima. Además, el contenido de metales alcalinos como el sodio (Na) y el potasio (K) en el trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza también debe controlarse por debajo de 5 ppm para satisfacer las necesidades de los materiales electrónicos.

Propiedades físicas del trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza

El trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza es un polvo amarillo claro uniforme, de color puro y sin diferencia de color causada por impurezas obvias. El tamaño de partícula se puede ajustar de acuerdo con la demanda, generalmente entre 0,5-5 micras, el trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza a nanoescala puede incluso alcanzar menos de 50 nanómetros, y el área de superficie específica puede ser tan alta como 10-20 m^2/g . La densidad sigue siendo de 7,16 g/cm^3 , pero la estructura cristalina es más regular y hay menos defectos. Su banda prohibida (2,6-2,8 eV) y sus propiedades ópticas son más estables, lo que lo hace adecuado para aplicaciones ópticas y eléctricas. Excelente estabilidad térmica, sin descomposición obvia ni cambio de fase a altas temperaturas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza

La preparación de trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza requiere la adición de pasos de purificación sobre la base del proceso ordinario de trióxido de tungsteno amarillo:

- Después de extraer la solución de tungstato de sodio del concentrado de tungsteno, se utiliza resina de intercambio iónico para eliminar los iones de impurezas;
- A través de múltiples ciclos de acidificación-precipitación, el contenido de molibdeno, hierro y otros elementos se redujo aún más.
- Calcinado en aire limpio u oxígeno a 600-800 °C para garantizar que el contenido de oxígeno esté saturado y libre de contaminación. En el laboratorio, el trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza también se puede sintetizar por deposición de vapor o métodos solvotérmicos, por ejemplo, con tungstato de alta pureza como precursor, que se descompone en WO_3 en condiciones estrictamente controladas. Este método proporciona un control preciso de la morfología y pureza de las partículas y se utiliza habitualmente en la investigación de nanomateriales.

Campos de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza

El trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza es ampliamente utilizado en campos de alta tecnología debido a sus bajas impurezas y alta estabilidad:

- **Industria electrónica:** como objetivo de pulverización catódica, utilizado en la preparación de películas conductoras transparentes para transistores de película delgada (TFT) o células solares.
- **Nueva energía:** El nano trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza exhibe una alta capacidad específica (alrededor de 693 mAh/g) y una excelente estabilidad de ciclo en materiales de ánodo de batería de iones de litio.
- **Fotocatalizador:** El trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza es más eficiente en la división fotocatalítica del agua para la producción de hidrógeno o la degradación de contaminantes orgánicos debido a su banda prohibida uniforme y su baja tasa de defectos.
- **Materiales ópticos:** utilizados en la preparación de vidrio electrocrómico, cuya pureza garantiza la uniformidad y durabilidad de los cambios de color.

Características y limitaciones del trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza

La fuerza del trióxido de tungsteno amarillo de alta pureza radica en su excelente rendimiento y amplia gama de aplicaciones de alta gama, que pueden cumplir con los requisitos de fabricación de precisión y tecnología de vanguardia.

Sin embargo, el proceso de preparación es complejo y costoso, por ejemplo, el intercambio iónico y la calcinación limpia requieren equipos costosos e inversión en energía, por lo que se utilizan principalmente en escenarios de lotes bajos y alto valor agregado, en lugar de producción industrial a

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

gran escala.

3.2 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo en función de la estructura cristalina

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) es una de las bases importantes para su clasificación, y las diferentes formas de cristal afectan directamente sus propiedades físicas, comportamiento químico y campos de aplicación.

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo está determinada principalmente por la disposición del octaedro WO_6 y puede formar una variedad de formas cristalinas bajo la influencia de la temperatura, la presión y las condiciones de preparación, incluida la forma cristalina monoclinica, la forma cristalina ortorrómbica, la forma cristalina hexagonal, la forma cristalina cúbica / forma cristalina tetragonal y la forma cristalina triclínica. La siguiente es una discusión detallada de las características y diferencias de cada tipo de forma de cristal.

3.2.1 Tungsteno monoclinico

El tungsteno monoclinico es la forma de estructura cristalina más común y estable de tungsteno a temperatura ambiente, que se encuentra ampliamente en productos naturales e industriales, y se ha convertido en el foco de investigación y aplicación debido a su estabilidad.

Características estructurales del tungsteno monoclinico

El tungsteno monoclinico pertenece al sistema cristalino monoclinico, el grupo espacial es $P2_1/n$ y los parámetros de la red suelen ser $a = 7.306 \text{ \AA}$, $b = 7.540 \text{ \AA}$, $c = 7.692 \text{ \AA}$ y $\beta = 90.91^\circ$. Su estructura consiste en octaedros WO_6 conectados por conexiones coangulares, formando una red tridimensional ligeramente inclinada. La ligera distorsión del octaedro es la característica principal de la forma cristalina monoclinica, y esta asimetría se debe a la distribución no uniforme de los átomos de oxígeno.

Propiedades físicas del tungsteno monoclinico

El tungsteno monoclinico es de color amarillo claro o amarillo verdoso, con una densidad de $7,16 \text{ g/cm}^3$ y una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV. Tiene un punto de fusión de 1473°C y tiene una alta estabilidad térmica y química a temperatura ambiente. La morfología de las partículas es en su mayoría grumosa o polvorienta, y el tamaño suele oscilar entre 1 y 10 micras. La ventaja del tungsteno monoclinico es su estabilidad termodinámica, lo que hace que no sea fácil de someter a un cambio de fase a temperatura ambiente, y es adecuado para la mayoría de los escenarios de investigación industrial y científica. Sin embargo, la banda prohibida es grande y la eficiencia fotocatalítica es limitada.

Preparación y condiciones del tungsteno monoclinico

El tungsteno monoclinico generalmente es paratungstato de amonio calcinado fabricado en aire a 400-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

600 °C. Este rango de temperatura asegura la saturación del contenido de oxígeno y la formación de una estructura monoclinica estable. Si la temperatura es inferior a 330 °C, se puede formar un estado de transición inestable; Si supera los 740 °C, puede cambiar a otras formas de cristal.

Aplicaciones del tungsteno monoclinico

El tungsteno monoclinico es ampliamente utilizado en pulvimetalurgia debido a su estabilidad, como materia prima para la producción de polvo de tungsteno y carburo cementado. Sus propiedades semiconductoras también lo hacen excelente en fotocatalizadores, como la división del agua para hidrógeno, y materiales electrocromicos, como el vidrio de ventanas inteligentes. Además, la estructura regular de la forma cristalina monoclinica es adecuada como pigmento cerámico para proporcionar un tono amarillo estable.

3.2.2 Tungsteno ortorrómbico

El tungsteno ortorrómbico es una estructura cristalina de trióxido de tungsteno amarillo a temperaturas más altas, que tiene una simetría más alta que la forma cristalina monoclinica, y sus escenarios de aplicación son diferentes. El tungsteno ortorrómbico pertenece al sistema cristalino ortorrómbico, el grupo espacial es Pnma y los parámetros de la red son aproximadamente $a = 7.341 \text{ \AA}$, $b = 7.570 \text{ \AA}$ y $c = 7.754 \text{ \AA}$. La disposición del octaedro WO_6 es más simétrica que la de la forma cristalina monoclinica, y el grado de distorsión se reduce, formando un marco tridimensional más regular.

Propiedades físicas del tungsteno ortorrómbico

La forma ortorrómbica del trióxido de tungsteno amarillo es de color ligeramente más oscuro y puede ser de color amarillo-naranja, con una banda prohibida ligeramente más baja que la forma monoclinica (alrededor de 2,5-2,7 eV). Su densidad es cercana a los 7,16 g/cm³ y su estabilidad térmica es ligeramente inferior a la de los cristales monoclinicos, que se transformarán de nuevo en monoclinicos cuando se enfríen por debajo de los 330 °C. El tungsteno ortorrómbico tiene una alta simetría y es adecuado para aplicaciones de alta temperatura, pero su inestabilidad limita el rango de uso a temperatura ambiente.

Preparación y condiciones del tungsteno ortorrómbico.

El tungsteno ortorrómbico se forma en el rango de temperatura de 330-740 °C, por ejemplo, calentando tungsteno monoclinico a 500 °C y manteniéndolo caliente. Durante el proceso de preparación, es necesario mantener una atmósfera oxidante para evitar el cambio de forma cristalina causado por la reducción del contenido de oxígeno.

Campo de aplicación del tungsteno ortorrómbico

La estabilidad del tungsteno ortorrómbico en entornos de alta temperatura lo hace adecuado como intermediario para catalizadores de alta temperatura o materiales de electrodos. Por ejemplo, es

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ligeramente más activo en las reacciones fotocatalíticas que el monoclinico y puede utilizarse para degradar contaminantes orgánicos. Además, las formas cristalinas ortorrómbicas también se utilizan para estudiar el comportamiento de transición de fase de WO_3 .

3.2.3 Tungsteno hexagonal

El tungsteno hexagonal es una estructura cristalina rara que generalmente se forma en condiciones específicas (por ejemplo, dopaje o síntesis hidrotérmal) y tiene una estructura de poros única.

El tungsteno hexagonal pertenece al sistema cristalino hexagonal, el grupo espacial es $P6/mmm$ y los parámetros de la red son aproximadamente $a = 7.298 \text{ \AA}$ y $c = 3.899 \text{ \AA}$. Su estructura está rodeada por un octaedro WO_6 en un canal hexagonal, formando una red de canales unidimensional. Esta estructura abierta le confiere una alta superficie específica.

Propiedades físicas del trióxido de tungsteno amarillo hexagonal

El tungsteno hexagonal es de color amarillo claro, con una banda prohibida de aproximadamente 2,7 eV y una densidad ligeramente inferior a la de los monoclinicos (aproximadamente $7,1 \text{ g/cm}^3$). Su estructura de poros le da una alta capacidad de adsorción y conductividad iónica, pero tiene poca estabilidad térmica y es fácil de transformar en otras formas cristalinas a altas temperaturas.

Preparación y condiciones del trióxido de tungsteno amarillo hexagonal.

El trióxido de tungsteno amarillo hexagonal generalmente se prepara por métodos hidrotérmal o solvotérmicos, como el tungstato de sodio como materia prima y se sintetiza con agentes directores de estructura (como la urea) a $180\text{-}220^\circ\text{C}$. Elementos dopados como el Na^+ o el NH_4^+ estabilizan su estructura hexagonal.

Aplicaciones de tungsteno cristalino hexagonal

El trióxido de tungsteno amarillo hexagonal destaca en sensores de gas y conductores iónicos, por ejemplo, para la detección de CO o H_2 , debido a su estructura de poros. Su alta superficie específica también le confiere potencial en el campo de la fotocatalisis. Además, la forma hexagonal se puede utilizar como plantilla para los materiales de los electrodos de las baterías de litio.

3.2.4 Trióxido de tungsteno amarillo cristalino cúbico/cristalino tetragonal

El tungsteno cúbico y tetragonal es la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo a alta temperatura o alta presión, que tiene propiedades especiales debido a la alta simetría.

Características estructurales del trióxido de tungsteno amarillo tetragonal

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Forma cristalina tetragonal:** el grupo espacial es $P4 / nmm$, y los parámetros de la red son aproximadamente $a = 5.272 \text{ \AA}$ y $c = 7.832 \text{ \AA}$, que se forman por encima de 740° C .
- **Forma de cristal cúbico:** el grupo espacial es $Pm3m$, lo cual es muy raro, y generalmente necesita ser inducido por alta presión o dopaje. Ambos están compuestos por octaedros WO_6 con una disposición altamente simétrica con una distorsión mínima.

Propiedades físicas del tungsteno tetragonal

El tungsteno tetragonal es de color amarillo anaranjado, con una banda prohibida de aproximadamente 2,4-2,6 eV y una densidad de casi $7,16 \text{ g/cm}^3$. La forma de cristal cúbico es de color más oscuro y similar en naturaleza, pero más inestable. La conductividad de los dos mejora a altas temperaturas, pero son fáciles de convertir en formas de cristal monoclinico después de enfriarse. El tungsteno cúbico/tetragonal tiene una alta simetría y es adecuado para aplicaciones de alta temperatura, pero es inestable a temperatura ambiente y limitado en su aplicación práctica.

Preparación y condiciones del trióxido de tungsteno amarillo tetragonal.

El tungsteno tetragonal se prepara calentando la forma cristalina monoclinica a $740-900^\circ \text{ C}$, y se requiere una atmósfera oxidante para mantener el contenido de oxígeno. Las formas cristalinas cúbicas son inducidas por alta presión (p. ej., 10 GPa) o dopaje (p. ej., Nb^{5+}) y generalmente se sintetizan en el laboratorio.

Campos de aplicación del tungsteno tetragonal

El tungsteno tetragonal se utiliza en materiales y catalizadores de electrodos de alta temperatura, y su alta simetría mejora la conductividad eléctrica. Debido a su rareza, las formas de cristal cúbico se utilizan principalmente en investigación básica para explorar el mecanismo de transformación de fase de WO_3 .

3.2.5 Tungsteno triclinico

El tungsteno cristalino triclinico es la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo a baja temperatura, con la simetría más baja y relativamente rara. El tungsteno triclinico pertenece al sistema cristalino triclinico, el grupo espacial es $P1$ y los parámetros de la red son complejos ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$). El octaedro WO_6 está severamente distorsionado y la asimetría de la red es la más alta.

Propiedades físicas del tungsteno triclinico

El tungsteno triclinico es de color amarillo claro con una banda prohibida de aproximadamente 2,8 eV y una densidad de poco menos de $7,16 \text{ g/cm}^3$. Tiene poca estabilidad térmica, se forma a bajas temperaturas (por debajo de -10° C) y se calienta hasta 17° C para transformarse en forma de cristal monoclinico.

Preparación y condiciones del trióxido de tungsteno amarillo triclinico

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El tungsteno triclinico se prepara mediante enfriamiento criogenico (por ejemplo, -50°C) monoclinico WO_3 o inducido en condiciones solvotermicas especificas. La preparaci3n requiere una temperatura y velocidades de enfriamiento estrictamente controladas.

Campo de aplicaci3n del tungsteno cristalino triclinico

El tungsteno triclinico se utiliza principalmente para estudiar el comportamiento de transformaci3n de fase a baja temperatura de WO_3 y, debido a la inestabilidad, las aplicaciones industriales son casi nulas.

3.3 Clasificaci3n del tri3xido de tungsteno amarillo seg3n la forma fisica

Como material multifuncional, la diversidad de formas fisicas del tri3xido de tungsteno amarillo (WO_3) afecta significativamente sus propiedades y aplicaciones. La clasificaci3n basada en la morfolog3a fisica se centra principalmente en las caracteristicas de microestructura y tama3o del tri3xido de tungsteno amarillo, incluidas las nanoparticulas, las nanolaminas y los nanocables. Estas formas suelen obtenerse a trav3s de procesos de preparaci3n especificos y son adecuadas para diferentes escenarios de investigaci3n industrial y cientifica. La siguiente es una discusi3n detallada de las caracteristicas, m3todos de preparaci3n y aplicaciones de cada forma.

3.3.1 Nanoparticulas de tungsteno

Las nanoparticulas de Yellowsten se refieren a particulas esf3ricas o casi esf3ricas de tri3xido de tungsteno amarillo con un tama3o de partcula de 1 a 100 nan3metros, que tienen una posici3n importante en el campo de la nanotecnolog3a debido a su alta 3rea superficial especifica y excelentes propiedades fisicas y quimicas.

Caracteristicas morfol3gicas de las particulas de amarillo de tungsteno

Las nanoparticulas de tungsteno amarillo suelen tener un tama3o de entre 10 y 100 nm y tienen una morfolog3a esf3rica o poli3drica con una superficie lisa o ligeramente rugosa. Su estructura cristalina es en su mayor3a monoclinica, pero tambi3n puede ser ortogonal o hexagonal debido a las condiciones de preparaci3n. La distribuci3n del tama3o de las nanoparticulas se puede observar mediante microscop3a electr3nica de transmisi3n (TEM) o microscop3a electr3nica de barrido (SEM) y, por lo general, tiene buena uniformidad.

Propiedades fisicoquimicas de las nanoparticulas de tungsteno

Las nanoparticulas de tri3xido de tungsteno amarillo son de color amarillo claro, con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV y una densidad de casi $7,16\text{ g/cm}^3$. Su 3rea de superficie especifica es mucho mayor que la del polvo de tri3xido de tungsteno amarillo convencional, hasta $20\text{-}50\text{ m}^2/\text{g}$, y esta alta 3rea de superficie especifica mejora su actividad superficial. La estabilidad t3rmica de las

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nanopartículas es similar a la del trióxido de tungsteno amarillo macroscópico, pero a altas temperaturas puede haber una ligera pérdida de oxígeno debido a los efectos de la superficie. Químicamente, las nanopartículas de tungsteno se pueden disolver para formar iones de tungstato (WO_4^{2-}) en condiciones alcalinas, que se pueden convertir en óxido de tungsteno con bajo contenido de oxígeno en una atmósfera reductora.

Método de preparación de nanopartículas de trióxido de tungsteno amarillo

Existen varios métodos para la preparación de nanopartículas de trióxido de tungsteno amarillo, que incluyen:

- **Método solvotérmico:** se utiliza [ácido tungstico](#) o tungstato de sodio como materia prima, se hace reaccionar en agua o disolvente orgánico a 180-220 °C, y se añaden tensioactivos (como CTAB) para controlar el tamaño de partícula.
- **Deposición de vapor:** Las nanopartículas se forman por evaporación de precursores de WO_3 en una atmósfera inerte.
- **Método de calcinación:** Después de calcinar el paratungstato de amonio a 400-600 °C, las partículas a nanoescala se preparan mediante molienda de bolas o dispersión ultrasónica. Estos métodos pueden controlar con precisión el tamaño y la morfología de las partículas ajustando la temperatura, el pH o el tiempo de reacción.

Áreas de aplicación de las nanopartículas de tungsteno

Las nanopartículas de trióxido de tungsteno amarillo tungsteno son ampliamente utilizadas en muchos campos debido a sus excelentes propiedades:

- **Fotocatálisis:** La alta superficie específica la hace más eficiente en la división fotocatalítica del agua a hidrógeno o en la degradación de contaminantes orgánicos.
- **Materiales de almacenamiento de energía:** Como material de ánodo de las baterías de iones de litio, su capacidad específica teórica es de hasta 693 mAh / g, y la estabilidad del ciclo es mejor que la de los materiales tradicionales.
- **Sensores de gas:** Las nanopartículas son sensibles a los gases reductores (por ejemplo, H_2 , CO) y se pueden utilizar para el monitoreo ambiental.
- **Pigmentos:** Su fino tamaño de partícula y uniformidad les permiten proporcionar un color amarillo estable en cerámicas y recubrimientos de alta gama.

3.3.2 Nanoláminas de tungsteno

Las nanoláminas de trióxido de tungsteno amarillo se refieren al trióxido de tungsteno amarillo con una estructura en capas bidimensional, con un grosor de nanómetros y un tamaño transversal de hasta micras, que ha atraído mucha atención en el campo de los materiales de película delgada y la catálisis debido a su morfología única.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Características morfológicas de las nanoláminas de tungsteno

El grosor de las nanoláminas de tungsteno suele estar entre 1 y 50 nanómetros, y el tamaño transversal puede alcanzar las 0,1-10 micras, y la morfología es láminas delgadas o rectangulares. La TEM y la microscopía de fuerza atómica (AFM) muestran una superficie plana con bordes ligeramente curvados. Su estructura cristalina es en su mayoría de tipo cristalino monoclinico, y el octaedro WO_6 está dispuesto de manera ordenada a lo largo de una dirección específica para formar una estructura en capas.

Propiedades fisicoquímicas de las nanoláminas de tungsteno

Las nanoláminas de trióxido de tungsteno amarillo son de color amarillo claro, con una banda prohibida ligeramente inferior a la de las nanopartículas (alrededor de 2,5-2,7 eV), y son ópticamente anisotrópicas debido a su estructura bidimensional. Su superficie específica es de unos 10-30 m^2/g , que es inferior a la de las nanopartículas pero superior a la de los polvos macroscópicos. La estabilidad térmica de las nanoláminas es buena, pero puede producirse una reorganización estructural debido a las interacciones entre capas a altas temperaturas. Las propiedades químicas son las mismas que las del trióxido de tungsteno amarillo, pero la actividad es mayor en las reacciones superficiales (por ejemplo, adsorción) debido a los planos más expuestos.

Método de preparación de nanoláminas de tungsteno

La preparación de nanoláminas de trióxido de tungsteno amarillo incluye principalmente:

- **Extracción en fase líquida:** El WO_3 a granel se dispersa en un disolvente (por ejemplo, etanol) y se pela por ultrasonidos en nanohojas.
- **Método hidrotermal:** se utiliza tungstato de sodio como materia prima y se agrega un agente guía para reaccionar a 180-200 °C para generar una estructura en capas.
- **Deposición química de vapor (CVD):** Las películas delgadas de WO_3 se depositan sobre un sustrato y luego se pelan o graban para producir nanoláminas. Estos métodos requieren condiciones de reacción controladas para garantizar la integridad de la estructura de la lámina.

Campos de aplicación de nanoláminas de trióxido de tungsteno amarillo

Las propiedades bidimensionales de las nanoláminas de tungsteno las hacen excelentes en áreas específicas:

- **Material electrocrómico:** utilizado en vidrios de ventanas inteligentes, su estructura de lámina mejora la uniformidad y la velocidad de respuesta del cambio de color.
- **Materiales optoelectrónicos:** Como componentes de transistores de película delgada o fotodetectores, las estructuras bidimensionales mejoran la eficiencia de la transferencia de carga.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Catalizador:** La exposición plana del sitio activo lo hace altamente eficiente en reacciones fotocatalíticas o electrocatalíticas.
- **Electrónica flexible:** Se puede depositar en sustratos flexibles para dispositivos portátiles.

Características y limitaciones de las nanoláminas de tungsteno

Las ventajas de las nanoláminas de tungsteno amarillo son la anisotropía de la estructura bidimensional y la alta actividad plana, pero el proceso de preparación es complejo y el apilamiento entre las piezas puede reducir parte del rendimiento.

3.3.3 Nanohilos de tungsteno

Los nanohilos de trióxido de tungsteno amarillo son trióxido de tungsteno amarillo unidimensional con un diámetro de nanómetros y una longitud de hasta micras, que tienen importantes aplicaciones en nanodispositivos debido a su alta relación de aspecto y excelente conductividad eléctrica.

Características morfológicas de los nanohilos de tungsteno

Los nanocables de tungsteno suelen tener entre 10 y 100 nanómetros de diámetro y entre 1 y 50 micras de longitud, y son alargados, cilíndricos o en forma de varilla. SEM y TEM mostraron que la superficie era lisa, la estructura cristalina era en su mayoría monoclinica o hexagonal, y el octaedro WO_6 estaba dispuesto en una dimensión para formar una estructura lineal.

Propiedades fisicoquímicas de los nanohilos de tungsteno

Los nanocables de tungsteno son de color amarillo claro con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV, que es similar a la de las nanopartículas. Su superficie específica es de unos 15-40 m^2/g , que se encuentra entre nanopartículas y nanoláminas. La estructura unidimensional le da una excelente capacidad de transporte de electrones y la conductividad a lo largo del eje es mayor que la de otras formas. Térmicamente estable como el trióxido de tungsteno amarillo, pero puede romperse debido a la tensión superficial a altas temperaturas. Químicamente, los nanocables tienen una alta actividad superficial y son fáciles de reaccionar con moléculas de gas o iones.

Método de preparación de nanocables de tungsteno

Los métodos de preparación de nanocables de trióxido de tungsteno amarillo incluyen:

- **Método hidrotermal:** se utiliza un precursor de óxido de tungsteno amarillo como materia prima y se agrega un agente director de estructura (como K_2SO_4) a 200 °C para inducir un crecimiento unidimensional.
- **Deposición electroquímica:** El WO_3 se deposita en una plantilla (por ejemplo, una película de AAO) y luego se retira de la plantilla para obtener nanohilos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Método de fase gaseosa:** Los nanocables se forman por evaporación de WO_3 y deposición en un gas portador. Estos métodos requieren un control preciso de la dirección y el tamaño del crecimiento.

Campos de aplicación de los nanohilos amarillos de tungsteno

Tungsteno Los nanohilos de tungsteno sobresalen en varias áreas debido a sus propiedades unidimensionales:

- **Sensores de gas:** La alta relación de aspecto y la actividad superficial lo hacen muy sensible a gases como el NO_2 y el H_2S .
- **Fotocatalizador:** La estructura unidimensional promueve la separación electrón-hueco y mejora la eficiencia fotocatalítica.
- **Dispositivos nanoelectrónicos:** Como canales conductores de transistores de efecto de campo, su estructura lineal mejora el rendimiento del dispositivo.
- **Almacenamiento de energía:** Se utiliza como material de electrodo en supercondensadores, proporcionando una rápida ruta de difusión de iones.

3.3.4 Nanovarillas de tungsteno

Las nanovarillas Yellowshot son trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) unidimensional con una forma morfológica entre nanohilos y nanopartículas, con una alta relación de aspecto y actividad superficial, y tienen un potencial de aplicación único en el campo de los nanomateriales.

Características morfológicas de las nanovarillas de tungsteno

Las nanovarillas de tungsteno suelen tener entre 20 y 200 nm de diámetro y hasta 0,5-10 micras de longitud, y tienen forma corta, gruesa o columnar. En comparación con los nanocables, las nanovarillas tienen un diámetro mayor y una relación longitud-diámetro ligeramente inferior (generalmente 5-20).

Propiedades fisicoquímicas de las nanovarillas de trióxido de tungsteno amarillo

Las nanovarillas de tungsteno son de color amarillo claro con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV, que es similar a otras nanoformas de tungsteno. Su superficie específica suele estar entre 10 y 30 m^2/g , ligeramente inferior a la de los nanohilos pero superior a la de los polvos macroscópicos. Debido a su estructura unidimensional, tiene una gran capacidad de transporte de electrones a lo largo de la dirección axial y una alta actividad superficial. Las nanovarillas tienen una densidad de casi 7,16 g/cm^3 y son térmicamente estables, pero pueden deformarse ligeramente debido a la tensión superficial a altas temperaturas. Químicamente, las nanovarillas se pueden disolver en un entorno alcalino para formar iones de tungstato (WO_4^{2-}), que se pueden convertir en condiciones de reducción Óxido de [tungsteno púrpura](#).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Método de preparación de nanovarillas de amarillo de tungsteno

Los métodos de preparación de nanovarillas de trióxido de tungsteno amarillo incluyen:

- **Método hidrotermal:** se utiliza tungstato de sodio como materia prima y se añade un agente guía (como el Na_2SO_4) a 180-220 °C para controlar la dirección de crecimiento y formar una estructura en forma de varilla.
- **Método solvotérmico:** El paratungstato de amonio se utiliza como precursor en un disolvente orgánico (como el etanol) para ajustar el valor del pH y la temperatura para generar nanovarillas.
- **Método de la plantilla:** el WO_3 se deposita con una plantilla porosa (por ejemplo, una película de alúmina) y luego se retira para obtener una morfología similar a una varilla. Estos métodos regulan la longitud y el diámetro de la varilla controlando el tiempo de reacción y la concentración.

Campos de aplicación de las nanovarillas de tungsteno

Debido a su morfología y propiedades, las nanovarillas de tungsteno son ampliamente utilizadas en los siguientes campos:

- **Fotocatalizadores:** La alta actividad superficial los hace excelentes en la fotólisis del agua o en la degradación de contaminantes.
- **Sensor de gas:** sensible al NH_3 , NO_2 y otros gases, se puede utilizar para el control de la calidad del aire.
- **Materiales de electrodos:** Proporciona una ruta rápida de transporte de iones en supercondensadores o baterías de litio.
- **Composites:** Se añaden a polímeros o cerámicas como fase de refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas.

3.3.5 Nanoflores de tungsteno

La nanoflor de trióxido de tungsteno amarillo se refiere al trióxido de tungsteno amarillo con una estructura tridimensional similar a una flor ensamblada a partir de subunidades a nanoescala (como nanoláminas o nanoagujas), que tiene ventajas significativas en el campo de la catálisis debido a su morfología compleja y su alta área de superficie específica.

Características morfológicas de las nanoflores de tungsteno

El tamaño total de las nanoflores de tungsteno suele estar entre 0,5 y 5 micras y consiste en múltiples nanohojas o nanoagujas (de 10 a 50 nanómetros de grosor o diámetro) dispuestas en un patrón radial, que se asemeja a las flores. El SEM muestra que tiene una estructura de varios niveles, con un centro denso y una periferia dispersa.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Propiedades fisicoquímicas de las nanoflores de tungsteno

Las nanoflores de color amarillo tungsteno son de color amarillo claro con una banda prohibida de aproximadamente 2,5-2,7 eV, que es positiva a la superficie y puede alcanzar 30-60 m²/g, y tiene una excelente capacidad de adsorción debido a su estructura porosa. La estabilidad térmica es la misma que la del trióxido de tungsteno amarillo, pero a altas temperaturas puede colapsar parcialmente debido a una estructura suelta.

Método de preparación de nanoflores de trióxido de tungsteno amarillo

La preparación de nanoflores de tungsteno se utiliza principalmente:

- **Método hidrotermal:** se utiliza tungstato de sodio como materia prima, se añade urea o CTAB como agente guía de la estructura a 200 °C para promover el autoensamblaje de nanoláminas en flores.
- **Método asistido por microondas:** El calentamiento por microondas se utiliza para inducir rápidamente el crecimiento de núcleos de cristal WO₃ en estructuras similares a flores.
- **Método solvotérmico:** La concentración y la temperatura se controlan en disolventes como el etilenglicol para formar una estructura jerárquica. Estos métodos requieren la optimización de las condiciones de reacción para garantizar la integridad de la estructura floral.

Campo de aplicación de la nanoflor de trióxido de tungsteno amarillo

Las nanoflores de tungsteno sobresalen en las siguientes áreas:

- **Fotocatálisis:** La estructura porosa y los sitios activos expuestos mejoran la eficiencia fotocatalítica y son adecuados para el tratamiento de aguas.
- **Sensor de gas:** La alta sensibilidad a gases como el H₂S y el CO lo convierte en un material excelente para el control ambiental.
- **Almacenamiento de energía:** Se utiliza como material de electrodo en supercondensadores, proporcionando una alta capacidad específica y una carga y descarga rápidas.
- **Biomédico:** Medicamentos cargables para terapia fototérmica o administración de fármacos.

3.3.6 Nanotubos de tungsteno

Los nanotubos de tungsteno Yellowsten son estructuras huecas unidimensionales de trióxido de tungsteno amarillo cuya morfología tubular les confiere propiedades fisicoquímicas únicas, que se utilizan ampliamente en nanodispositivos y almacenamiento de energía.

Características morfológicas de los nanotubos de tungsteno

El diámetro de los nanotubos de tungsteno suele estar entre 20 y 100 nanómetros, el grosor de la pared

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

es de 5 a 20 nanómetros y la longitud puede alcanzar de 1 a 20 micras. El TEM mostró que la pared del tubo estaba compuesta por un octaedro monoclinico WO_6 con una cavidad uniforme en el tubo. Su relación longitud-diámetro puede alcanzar más de 50 y tiene una alta curvatura superficial.

Propiedades fisicoquímicas de los nanotubos de tungsteno

Los nanotubos de tungsteno son de color amarillo claro, con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV, una superficie específica de 20-40 m^2/g y una estructura hueca que mejora sus capacidades de adsorción y transporte de iones. La estabilidad térmica es buena, pero la pared del tubo puede colapsar a altas temperaturas. Químicamente, los nanotubos son activos tanto en la superficie interna como en la externa y pueden convertirse a un estado de bajo oxígeno WO_3 en una atmósfera reductora.

Método de preparación de nanotubos de trióxido de tungsteno amarillo de tungsteno

Los métodos de preparación de nanotubos de trióxido de tungsteno amarillo incluyen:

- **Método de plantilla:** Deposición con aluminio anodizado (AAO) como plantilla de trióxido de tungsteno, y luego disuelva la plantilla con lejía.
- **Método hidrotermal:** se utiliza tungstato de sodio como materia prima y se añade polietilenglicol (PEG) para inducir el crecimiento tubular.
- **Método electroquímico:** generación directa de matrices de nanotubos mediante anodizado de lámina de tungsteno. Estos métodos requieren el control del tamaño de los poros de la plantilla o de las condiciones de crecimiento para crear una estructura hueca.

Áreas de aplicación de los nanotubos de amarillo de tungsteno

Los nanotubos de tungsteno tienen aplicaciones importantes en las siguientes áreas:

- **Almacenamiento de energía:** En las baterías de litio o supercondensadores, las estructuras huecas proporcionan canales de difusión de iones rápidos.
- **Fotocatálisis:** Las superficies internas y externas mejoran la absorción de luz y la eficiencia catalítica.

3.3.7 Bolas huecas de tungsteno

Las esferas huecas de tungsteno se refieren al trióxido de tungsteno amarillo esférico con una estructura hueca tridimensional, que tiene potencial en el campo del almacenamiento de energía y la catálisis debido a su baja densidad y alta área superficial específica.

Características morfológicas de las bolas huecas de tungsteno

El diámetro de la bola hueca de tungsteno está entre 0,2 y 5 micras, el grosor de la carcasa es de 10 a 100

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nanómetros y el interior es una cavidad hueca. SEM y TEM mostraron que la superficie puede estar compuesta de nanopartículas o nanoláminas, y la estructura cristalina es en su mayoría de tipo cristalino monoclinico, y el octaedro WO_6 forma una estructura de caparazón.

Propiedades fisicoquímicas de las bolas huecas de tungsteno

La esfera hueca de tungsteno es de color amarillo claro, con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV y un área de superficie específica de 20-50 m^2/g , que se reduce por la estructura hueca (menos de 7,16 g/cm^3). La estabilidad térmica es buena, pero la cáscara puede agrietarse a altas temperaturas.

Método de preparación de bolas huecas de tungsteno.

El método de preparación de bolas huecas de tungsteno incluye:

- **Método de plantilla:** Se utilizan microesferas de poliestireno (PS) como plantillas, se cubren con WO_3 y luego se calcinan para eliminar la plantilla.
- **Método de secado por pulverización:** la solución de tungstato se atomiza y se trata térmicamente para formar una estructura hueca.
- **Método de autoensamblaje:** Las nanopartículas de WO_3 son inducidas a autoensamblarse en formas esféricas por método hidrotermal. Estos métodos requieren el control del tamaño de la plantilla y la temperatura de calcinación.

Campo de aplicación de las bolas huecas de tungsteno

Las aplicaciones de las bolas huecas de tungsteno incluyen:

- **Almacenamiento de energía:** Proporciona una alta capacidad específica y un rápido transporte de iones en las baterías de litio.
- **Fotocatálisis:** Las estructuras huecas mejoran la dispersión de la luz y la actividad catalítica.
- **Adsorbentes:** se utilizan para eliminar sustancias tóxicas del agua.
- **Sensor:** sensible a la humedad o al gas.

Características y limitaciones de las bolas huecas de tungsteno.

Las ventajas de las bolas huecas de tungsteno son su baja densidad y su alta superficie específica, pero el complejo proceso de preparación y la frágil carcasa limitan su durabilidad.

3.4 Clasificación del trióxido de tungsteno amarillo según el tamaño de partícula

El tamaño de partícula del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) es una de las bases importantes para su clasificación, lo que afecta directamente a sus propiedades físicas, comportamiento químico y campos de aplicación. Según el tamaño de partícula, el tungsteno se puede dividir en tres categorías: tungsteno

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

amarillo de grano grueso, tungsteno amarillo de grano ultrafino y tungsteno amarillo micro. Estas categorías reflejan cambios de la escala macro a la micro, y cada clase tiene diferencias significativas en los procesos de preparación y usos. A continuación se muestra una descripción detallada de cada tipo de característica.

3.4.1 Trióxido de wolframio amarillo de grano grueso

El trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso se refiere al trióxido de tungsteno amarillo con un tamaño de partícula grande, generalmente con un diámetro de más de 10 micras, que se usa ampliamente en los campos industriales tradicionales y se ve favorecido debido a su preparación simple y bajo costo.

Características del trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso

El tamaño de partícula del chrysten de grano grueso suele estar entre 10 y 100 micras, y la morfología es en su mayoría poliedros irregulares o partículas a granel. La microscopía electrónica de barrido muestra que la superficie es rugosa y puede tener microfisuras o poros. Su estructura cristalina está dominada por la forma cristalina monoclinica, y el octaedro WO_6 forma una red tridimensional regular. Debido al mayor tamaño de las partículas, su superficie específica es baja, normalmente entre 0,5 y 2 m^2/g .

Propiedades fisicoquímicas del trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso

El trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso es de color amarillo claro o amarillo verdoso, con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV, una densidad de 7,16 g/cm^3 , excelente estabilidad térmica y un punto de fusión de 1473 °C. Tiene una alta estabilidad química y no es fácil de descomponer en el aire, pero se puede disolver para formar iones de tungstato (WO_4^{2-}) en condiciones alcalinas. Debido a la pequeña área de superficie específica, su actividad superficial es baja y la velocidad de reacción es lenta.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso

El proceso de preparación del trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso es simple, generalmente a través de:

- **Método de calcinación:** el paratungstato de amonio se calcina en el aire a 500-700 °C para generar directamente partículas gruesas.
- **Método de reacción en fase sólida:** se utiliza ácido tungstico o concentrado de tungsteno como materia prima y se enfría para formar partículas grandes después del tostado a alta temperatura. Estos métodos no requieren un control fino del crecimiento de partículas y son adecuados para la producción a gran escala.

Áreas de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso se utiliza principalmente en industrias tradicionales:

- **Pulvimetalurgia:** se utiliza como materia prima para la producción de polvo metálico de tungsteno y carburo de tungsteno, se utiliza en la fabricación de herramientas de carburo cementado y piezas resistentes al desgaste.
- **Pigmentos:** proporcionan un color amarillo estable en cerámicas y pinturas, debido a las partículas grandes, la uniformidad del color es moderada.
- **Portador de catalizadores:** se utiliza como material básico en reacciones químicas, portador de sustancias activas. Su baja superficie específica limita su aplicación en el campo de la alta precisión.

Las ventajas del trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso son el bajo costo de preparación y la alta estabilidad, lo que lo hace adecuado para uso industrial a granel. Pero su baja actividad superficial y su gran tamaño de partícula lo hacen pobre en nanotecnología o escenarios de alta actividad.

3.4.2 Trióxido de tungsteno amarillo de grano ultrafino

El trióxido de tungsteno amarillo de partícula ultrafina se refiere al trióxido de tungsteno amarillo con un tamaño de partícula entre 100 nanómetros y 1 micra, que tiene las características de escala micrométrica y nanométrica, y juega un papel importante en materiales de alto rendimiento.

Características del trióxido de tungsteno amarillo de grano ultrafino

El rango de tamaño de partícula del trióxido de tungsteno amarillo de grano ultrafino es de 0,1-1 micras (100-1000 nanómetros), la morfología es principalmente esférica o casi esférica y la distribución de partículas es relativamente uniforme. El SEM y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostraron que la superficie era lisa y la estructura cristalina estaba dominada por la forma cristalina monoclinica, y algunos de ellos pueden tener la forma cristalina hexagonal. Su superficie específica está entre 5 y 20 m²/g, que es significativamente mayor que la del trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso.

Propiedades fisicoquímicas de la partícula ultrafina xantramita

El trióxido de tungsteno amarillo ultrafino es de color amarillo claro, con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV y una densidad de casi 7,16 g/cm³. Tiene buena estabilidad térmica, pero a altas temperaturas puede perder un poco de oxígeno debido a los efectos de la superficie. Químicamente, su actividad superficial es mayor que la del trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso y exhibe capacidades más fuertes en fotocatalisis o adsorción de gases. El efecto de tamaño de las partículas ultrafinas da como resultado mejoras en las propiedades eléctricas y ópticas, como una conductividad y una eficiencia de absorción de luz ligeramente mayores.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo de partícula ultrafina

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La preparación de xantona de partículas ultrafinas necesita controlar el crecimiento de partículas, que incluyen:

- **Método químico húmedo:** se utiliza una solución de tungstato de sodio como materia prima, calcinada a 400-600 °C después de la acidificación y la precipitación, y se agrega dispersante (como PVP) para controlar el tamaño de partícula.
- **Método de molienda mecánica:** el trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso se muele a un tamaño ultrafino mediante un molino de bolas de alta energía.
- **Método solvotérmico:** El ácido tungstico se utiliza como precursor a alta temperatura y alta presión para ajustar el tiempo de reacción y generar partículas ultrafinas. Estos métodos deben equilibrar el tamaño de partícula y la estabilidad de la forma cristalina.

Campos de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo de grano ultrafino

El trióxido de tungsteno amarillo de grano ultrafino es ampliamente utilizado en los siguientes campos:

- **Fotocatalizador:** Una mayor superficie específica mejora la eficiencia fotocatalítica y se utiliza para el tratamiento ambiental.
- **Materiales de almacenamiento de energía:** proporcionan una mayor capacidad específica y estabilidad de ciclo en los ánodos de las baterías de litio.
- **Pulvimetalurgia:** preparación de polvo de tungsteno de grano fino para productos de tungsteno de alta precisión.

Características y limitaciones del trióxido de tungsteno amarillo de grano ultrafino

El trióxido de tungsteno amarillo de grano ultrafino combina una alta actividad y facilidad de procesamiento para aplicaciones de gama media a alta. Sin embargo, es más caro de preparar que las partículas gruesas y puede afectar el rendimiento debido a la aglomeración.

3.4.3 Micras de trióxido de tungsteno amarillo

El trióxido de tungsteno amarillo de micras se refiere al trióxido de tungsteno amarillo con un tamaño de partícula entre 1 y 10 micras, que es la forma de tamaño intermedio más común en la industria y se usa ampliamente en una variedad de escenarios.

Características del trióxido de tungsteno amarillo micrón

El rango de tamaño de partícula del trióxido de tungsteno amarillo de micras es de 1 a 10 micras, y la morfología es en su mayoría partículas poliédricas o irregulares, y la distribución de partículas es relativamente uniforme. La observación SEM mostró que la rugosidad de la superficie era moderada, la estructura cristalina estaba dominada por la forma cristalina monoclinica y el octaedro WO_6 formaba una

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

estructura tridimensional estable. Su superficie específica se sitúa entre 2-5 m²/g, entre partículas gruesas y ultrafinas.

Propiedades fisicoquímicas del trióxido de tungsteno amarillo de micras

El trióxido de tungsteno amarillo micrón es de color amarillo claro, con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV, una densidad de 7,16 g / cm³ y una estabilidad térmica comparable a la del trióxido de tungsteno amarillo de grano grueso. Es químicamente estable y se puede convertir a un estado de bajo oxígeno WO₃ en una atmósfera reductora. Su tamaño de micras le da una actividad superficial moderada y sus propiedades ópticas y eléctricas son consistentes con las del trióxido de tungsteno amarillo convencional, pero exhiben una mejor dispersabilidad en algunas aplicaciones.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo micrón.

Los métodos de preparación del trióxido de tungsteno amarillo de micras incluyen:

- **Método de calcinación:** Se utiliza ácido tungstico o paratungstato de amonio como materia prima y se calcina a 500-700 °C para controlar la velocidad de enfriamiento y generar partículas de micras.
- **Método de secado por pulverización:** la solución de tungstato se atomiza y luego se trata térmicamente para formar partículas uniformes del tamaño de una micra.

Áreas de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo de micras

El trióxido de tungsteno amarillo micrón se usa ampliamente en las siguientes áreas:

- **Pulvimetalurgia:** producción de polvo de tungsteno con tamaño de partícula medio, adecuado para carburo cementado y aleación de tungsteno.
- **Pigmentos cerámicos:** proporcionan un tono amarillo uniforme para las baldosas cerámicas y la artesanía.
- **Catalizador:** como portador o componente activo, utilizado en reacciones químicas.
- **Materiales electrocrómicos:** Las partículas de micras proporcionan propiedades estables en el vidrio inteligente.

3.4.4 Xantrea submicrónica

El trióxido de tungsteno amarillo submicrónico se refiere al trióxido de tungsteno amarillo (WO₃) con tamaños de partícula entre 100 nanómetros y 1 micra, lo que lo hace adecuado tanto para propiedades a nanoescala como micras, y tiene importantes aplicaciones en el campo de los materiales de alto rendimiento.

Características del trióxido de tungsteno amarillo submicrónico

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El trióxido de tungsteno amarillo submicrónico tiene un rango de tamaño de partícula de 0,1-1 micras (100-1000 nanómetros) y es en su mayoría partículas esféricas, poliédricas o ligeramente irregulares. Observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía electrónica de transmisión (TEM), la distribución de partículas es relativamente uniforme y la superficie es lisa o ligeramente rugosa. Su estructura cristalina suele ser monoclinica, y el octaedro WO_6 forma una red tridimensional regular. La superficie específica suele oscilar entre 5-20 m^2/g , entre micro-tungsteno y nano-tungsteno.

Propiedades fisicoquímicas del trióxido de tungsteno amarillo submicrónico

El trióxido de tungsteno amarillo submicrónico es de color amarillo claro con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV y una densidad de 7,16 g/cm^3 . Tiene buena estabilidad térmica, un punto de fusión de 1473 °C, y es químicamente estable en el aire, y puede disolverse en condiciones alcalinas para formar iones de tungstato (WO_4^{2-}). El tamaño submicrométrico hace que su actividad superficial sea mayor que la del microxanteno pero menor que la del nano-xa-tungsteno, con propiedades ópticas y eléctricas mejoradas, como una eficiencia de absorción de luz y movilidad electrónica ligeramente mejoradas.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo submicrónico

Los métodos de preparación de trióxido de tungsteno amarillo submicrónico incluyen:

- **Método químico húmedo:** se utiliza tungstato de sodio como materia prima, se calcina a 400-600 °C después de la acidificación y la precipitación, y se agregan dispersantes (como PVP) para controlar el crecimiento de partículas a nivel submicrónico.
- **Método de molienda mecánica:** el trióxido de tungsteno amarillo del tamaño de una micra se muele a un tamaño submicrométrico mediante un molino de bolas de alta energía.
- **Método solvotérmico:** se utiliza paratungstato de amonio como precursor y las condiciones de reacción se ajustan a alta temperatura y alta presión para generar partículas submicrónicas. Estos métodos requieren un control preciso del tamaño de partícula para evitar un refinamiento excesivo.

Aplicaciones del trióxido de tungsteno amarillo submicrónico

El trióxido de tungsteno amarillo submicrónico tiene una amplia gama de aplicaciones en las siguientes áreas: fotocatalizadores: su alta área superficial específica lo hace excelente para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos o la producción de hidrógeno. Material de almacenamiento de energía: Como material de ánodo para baterías de litio, proporciona una capacidad específica y estabilidad moderadas.

3.4.5 Trióxido de tungsteno nanoamarillo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Nano xantrean se refiere al trióxido de tungsteno amarillo con un tamaño de partícula entre 1 y 100 nanómetros, que tiene ventajas significativas en el campo de la nanotecnología y la alta tecnología debido a su tamaño de partícula extremadamente pequeño y su alta área de superficie específica.

Características de las partículas de trióxido de tungsteno nanoamarillo

El rango de tamaño de partícula del trióxido de tungsteno nanoamarillo es de 1 a 100 nanómetros, y la morfología es en su mayoría esférica o casi esférica, y la distribución de partículas es muy uniforme. TEM muestra que la superficie es lisa y la estructura cristalina está dominada por la forma cristalina monoclinica, y algunos de ellos pueden ser en forma cristalina hexagonal o en forma cristalina ortorrómbica. Tiene una alta positividad superficial específica, normalmente entre 20-50 m²/g, y exhibe un efecto nano pronunciado.

Propiedades fisicoquímicas del trióxido de tungsteno nanoamarillo

El trióxido de tungsteno nanoamarillo es de color amarillo claro, con una banda prohibida de aproximadamente 2,6-2,8 eV y una densidad de casi 7,16 g/cm³. Su estabilidad térmica es consistente con la del trióxido de tungsteno amarillo macroscópico, pero a altas temperaturas puede perderse ligeramente debido a los efectos de la superficie. Químicamente, la actividad superficial del trióxido de tungsteno nanoamarillo es extremadamente alta y se desempeña bien en fotocatalisis, adsorción y reacciones electroquímicas. Debido al efecto del tamaño cuántico, sus propiedades ópticas y eléctricas mejoran significativamente, como la banda prohibida puede desplazarse ligeramente hacia el azul y la conductividad mejora.

Método de preparación de trióxido de tungsteno nano amarillo

Los métodos de preparación del trióxido de tungsteno nanoamarillo incluyen:

- **Método solvotérmico:** se utiliza tungstato de sodio como materia prima y se añaden tensioactivos (como CTAB) a 180-220 °C para controlar el tamaño de partícula.
- **Deposición de vapor:** Las nanopartículas se forman por evaporación de precursores de WO₃ en una atmósfera inerte.
- **Método de microemulsión:** el ácido tungstico se utiliza como materia prima [en un sistema bifásico aceite-agua](#) para generar nanopartículas uniformes. Estos métodos requieren condiciones de reacción estrictamente controladas para garantizar el tamaño a nanoescala.

Campos de aplicación del trióxido de tungsteno nanoamarillo

El trióxido de tungsteno nanoamarillo es ampliamente utilizado en campos de alta tecnología:

- **Fotocatalisis:** La alta superficie específica y la actividad lo hacen extremadamente eficiente en la división del agua y el control de la contaminación.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Almacenamiento de energía:** Proporciona una capacidad específica teórica de hasta 693 mAh/g en el ánodo de una batería de litio.
- **Sensor de gas:** altamente sensible al H₂, CO y otros gases, utilizado para el monitoreo ambiental.
- **Electrocromico:** Se utiliza en vidrio inteligente para proporcionar una respuesta de color rápida.

3.4.6 Trióxido de tungsteno amarillo subnano

El trióxido de tungsteno amarillo subnano se refiere al trióxido de tungsteno amarillo con un tamaño de partícula de menos de 1 nanómetro, generalmente en forma de grupos atómicos o grupos moleculares, y tiene un valor único en la investigación básica y la tecnología de vanguardia debido a su tamaño extremadamente pequeño.

Características del trióxido de tungsteno amarillo subnano

El trióxido de tungsteno amarillo subnanométrico varía en tamaño de 0,1-1 nanómetros (1-10 Å) y está cerca de la escala molecular o de grupo para formar una estructura cristalina completa.

La morfología es de grupos amorfos o partículas ultrapequeñas que necesitan ser caracterizadas por TEM de alta resolución o espectroscopia de absorción de rayos X (XAS). Debido a su tamaño extremadamente pequeño, su superficie específica puede alcanzar más de 100 m²/g, y casi todos los átomos están expuestos a la superficie.

Propiedades fisicoquímicas del trióxido de tungsteno amarillo subnano

El color del trióxido de tungsteno amarillo subnanométrico puede ser amarillo claro o no tener un color obvio, y la banda prohibida aumenta significativamente debido al efecto de confinamiento cuántico (que puede exceder los 3.0 eV). Su densidad es difícil de medir con precisión porque las partículas están cerca del nivel molecular. La estabilidad térmica es pobre y es fácil de agregar en partículas más grandes o descomponerse a altas temperaturas. Químicamente, la proporción de átomos de superficie del xantrean subnanométrico es extremadamente alta, y su actividad supera con creces la de otras formas, y exhibe características catalíticas homogéneas en las reacciones catalíticas.

Método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo subnano

Los métodos de preparación del trióxido de tungsteno amarillo subnano son más complejos, e incluyen:

- **Método de reducción química:** utilizando tungstato como materia prima, se generan grupos sub-nano bajo la acción de agentes reductores fuertes (como el NaBH₄).
- **Método de la fase gaseosa:** La deposición de sub-nanopartículas en un entorno de vacío por evaporación láser WO₃.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Método de protección de ligandos:** Envuelva los grupos moleculares de WO_3 con ligandos orgánicos (por ejemplo, PVP) para evitar que se agreguen en partículas más grandes. Estos métodos deben operarse en un entorno limpio para evitar la contaminación del mundo exterior.

Áreas de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo subnano

El tungsteno subnano se utiliza principalmente en campos de vanguardia:

- **Catalizadores:** exhiben una alta actividad cercana a la catálisis monoatómica en la oxidación de CO o síntesis orgánica.
- **Biomédico:** como portador de fármacos o agente de imagen debido a su tamaño ultra pequeño que le permite entrar en el interior de las células.
- **Dispositivos optoelectrónicos:** proporcionan un excelente rendimiento óptico en pantallas de puntos cuánticos.
- **Investigación básica:** para explorar los efectos cuánticos y la química de superficies de WO_3 .

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



CTIA GROUP LTD Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 4 Estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo, WO_3 , es un importante óxido de metal de transición, y sus propiedades físicas y químicas son fundamentales para la comprensión. Este capítulo discutirá las características de la estructura cristalina del tungsteno en detalle desde cuatro aspectos: teoría básica, disposición atómica, base de cristalografía y tipo de estructura cristalina.

4.1 Teoría básica de la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo es el determinante central de sus propiedades, y su teoría básica se basa en la química de cristales y la física del estado sólido, que involucra la coordinación interatómica, la unión y la estabilidad estructural.

La fórmula química del trióxido de tungsteno amarillo es WO_3 , lo que indica que cada átomo de tungsteno se combina con tres átomos de oxígeno para formar una estructura cristalina estable. Su estructura cristalina consiste en la disposición espacial de átomos de tungsteno y oxígeno, lo que afecta directamente sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas. Por ejemplo, las propiedades semiconductoras del trióxido de tungsteno amarillo (por ejemplo, banda prohibida 2.6-2.8 eV) se deben a la distribución de banda de electrones en su red cristalina, y su estabilidad está estrechamente relacionada con la regularidad de la estructura cristalina.

La unidad básica de la estructura cristalina de trióxido de tungsteno amarillo es el octaedro WO_6 , es decir, un átomo de tungsteno se encuentra en el centro, rodeado por seis átomos de oxígeno, y el número de coordinación es 6. Estos octaedros están conectados por compartir esquinas, compartir bordes o

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

compartir rostros para formar una red tridimensional. La geometría y la disposición del octaedro WO_6 determinan la forma del cristal y las propiedades físicas del tungsteno.

La estructura cristalina del amarillo de tungsteno sufre un cambio de fase con la temperatura, que es una parte importante de su teoría básica. A temperatura ambiente, el tungsteno existe principalmente en forma de cristal monoclinico y, con el aumento de la temperatura, puede transformarse sucesivamente en forma de cristal ortorrómbico (por encima de 330 °C), en forma de cristal tetragonal (por encima de 740 °C) e incluso en condiciones extremas (como alta presión o dopaje) para formar forma de cristal cúbico. Estas transiciones de fase no cambian su composición química (WO_3), sino que ajustan el ángulo de inclinación y la conexión del octaedro WO_6 , lo que resulta en un cambio en la simetría de la red.

La teoría de la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo también implica la estabilidad del contenido de oxígeno. WO_3 es saturado de oxígeno sin vacante anaeróbica. Si el contenido de oxígeno se reduce (por ejemplo, $W_{20}O_{58}$ o $W_{18}O_{49}$) en una atmósfera reductora, pueden producirse defectos en la estructura cristalina, lo que resulta en una distorsión o fractura octaédrica. Por lo tanto, la teoría de la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo enfatiza su regularidad y estabilidad en el estado de saturación de oxígeno.

El estudio de la estructura cristalina del tungsteno se basa en técnicas de difracción de rayos X (XRD), difracción de neutrones y microscopía electrónica. La DRX determina los parámetros de la red y los grupos espaciales, la difracción de neutrones revela la ubicación precisa de los átomos de oxígeno y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona imágenes locales a escala atómica. Juntos, estos métodos forman la base de la teoría de la estructura de los cristales de tungsteno.

4.1.2 Disposición atómica del tungsteno

La disposición atómica del tungsteno se refiere a la distribución espacial de los átomos de tungsteno y oxígeno en la red cristalina y su modo de conexión, que es la clave para comprender su estructura cristalina.

En un cristal de trióxido de tungsteno amarillo, el átomo de tungsteno se encuentra en el centro del octaedro WO_6 , y cada átomo de tungsteno está coordinado con seis átomos de oxígeno, y la longitud del enlace W-O es de aproximadamente 1.8-2.0 Å (debido a ligeras diferencias en la forma del cristal). Estos octaedros están conectados por conexiones coangulares para formar un marco tridimensional, es decir, cada átomo de oxígeno pertenece a dos octaedros WO_6 al mismo tiempo. Este método de conexión coangular permite que la red tenga una cierta apertura, manteniendo la estabilidad de la estructura.

Tomando como ejemplo la forma cristalina monoclinica más común, su disposición atómica tiene las siguientes características:

- **Átomos de tungsteno** : ubicados en una posición específica en la red cristalina (4e en Wyckoff) para formar una distribución periódica.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Átomos de oxígeno:** Hay dos tipos, uno que conecta dos átomos de tungsteno (oxígeno puente) y el otro que coordina solo un átomo de tungsteno (oxígeno terminal). La distribución de los átomos de oxígeno está ligeramente desplazada, lo que hace que el octaedro se incline ligeramente.
- **Parámetros de la red:** $a=7.306 \text{ \AA}$, $b=7.540 \text{ \AA}$, $c=7.692 \text{ \AA}$, $\beta=90.91^\circ$, grupo espacial $P2_1/n$. Esta disposición hace que la forma cristalina monoclinica sea menos simétrica y hay una cierta distorsión en la red cristalina.

A medida que aumenta la temperatura, la disposición de los átomos se ajusta. Por ejemplo:

- **Forma cristalina ortorrómbica:** el octaedro tiene un ángulo de inclinación reducido, el desplazamiento del átomo de oxígeno se reduce y la simetría de la red mejora (grupo espacial $Pnma$).
- **Forma cristalina tetragonal:** el octaedro está alineado y dispuesto más regularmente a lo largo del eje c (grupo espacial $P4/nmm$). Estos cambios no implican un cambio en la especie o el número de átomos, solo se ajusta la posición espacial y el ángulo de enlace.

El enlace W-O en el tungsteno es parcialmente covalente e iónico. El estado de oxidación +6 del tungsteno hace que forme fuertes enlaces químicos con átomos de oxígeno, y la energía de enlace es de aproximadamente 600-700 kJ / mol. Esta propiedad de unión hace que la red sea fuerte al tiempo que permite un grado de flexibilidad para acomodar la transición de fase.

Por observación TEM de alta resolución, la disposición atómica del amarillo de tungsteno mostró una red periódica, el átomo de tungsteno como elemento pesado mostró puntos brillantes y el átomo de oxígeno era más oscuro debido a la baja capacidad de dispersión de electrones. Esta disposición es consistente con cálculos teóricos como la teoría del funcional de la densidad (DFT), que verifica la precisión de su estructura.

4.1.2 Conocimientos básicos de cristalografía de wolframio (sistema cristalino, retícula, etc.)

La cristalografía del trióxido de tungsteno amarillo cubre su sistema cristalino, tipo de red y parámetros relacionados, y es la base teórica para comprender su diversidad estructural.

Clasificación del sistema de cristal de tungsteno.

La estructura cristalina del tungsteno se puede clasificar en los siguientes sistemas cristalinos, que varían según las condiciones:

- **Sistema cristalino monoclinico:** la forma principal a temperatura ambiente, parámetros de red $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$.
- Sistema cristalino ortogonal: intervalo de 330-740 ° C, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Sistema cristalino tetragonal: por encima de 740 ° C, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Sistema cristalino hexagonal: bajo ciertas condiciones (como la síntesis hidrotermal), $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.
- Sistema de cristal cúbico: alta presión o inducción de dopaje, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Sistema de cristal triinclinado: a baja temperatura (por debajo de -10°C), $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Tipos de celosías de tungsteno

El tipo reticular del tungsteno es en su mayoría primitivo (tipo P), pero depende del sistema cristalino. Por ejemplo:

- La red de la forma cristalina monoclinica es de tipo P, y el grupo espacial $P2_1/n$.
- La forma cristalina ortorrómbica es de tipo P, y el grupo espacial Pnma.
- La forma cristalina tetragonal es de tipo P y el grupo espacial es $P4/nmm$. No hay puntos de simetría central adicionales (por ejemplo, el centro del cuerpo o el centro de la cara) en la red, lo que refleja la periodicidad simple de la conexión octaédrica WO_6 .

Parámetros de la red de cristal de tungsteno.

Los parámetros de red de las diferentes formas cristalinas son significativamente diferentes, tomando como ejemplo las formas cristalinas monoclinicas: $a = 7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \text{ \AA}$, $\beta = 90,91^\circ$. Estos parámetros están determinados por XRD y se expanden ligeramente con el aumento de la temperatura. Por ejemplo, la A y la B de la forma tetragonal tienden a ser iguales y el eje C se acorta.

La red Bravi de trióxido de tungsteno amarillo está dominada por la red original, y la disposición del octaedro WO_6 determina la periodicidad de la red. La red de la forma cristalina monoclinica tiene la simetría más baja, mientras que la forma cristalina cúbica logra la simetría más alta.

4.1.3 El tipo de estructura cristalina a la que pertenece el tungsteno

El tipo de estructura cristalina del tungsteno se puede clasificar como estructura relacionada con la perovskita, que se manifiesta como una estructura distorsionada de tipo ReO_3 .

La estructura ideal del trióxido de tungsteno amarillo es similar al ReO_3 (trióxido de renio) y consiste en un octaedro MO_6 (M es metal) conectado en un ángulo común para formar un marco cúbico. Las características del tipo ReO_3 son:

- Cada átomo de metal coordina 6 átomos de oxígeno.
- El átomo de oxígeno conecta dos átomos metálicos para formar una red tridimensional.
- Idealmente, es un sistema de cristal cúbico con un grupo espacial de $Pm3m$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La estructura real del trióxido de tungsteno amarillo es una aberración del tipo ReO_3 , que se refleja principalmente en:

- **Inclinación octaédrica:** El octaedro WO_6 no está perfectamente alineado, sino más bien inclinado, lo que resulta en una disminución de la simetría (por ejemplo, forma cristalina monoclinica).
- **Cambios en los parámetros de la red:** $A = B = C$ de la estructura cúbica ideal se convierte en $A \neq B \neq C$ (forma cristalina monoclinica) o $A = B \neq C$ (forma cristalina tetragonal) en trióxido de tungsteno amarillo.
- **Desplazamiento del átomo de oxígeno:** La posición del átomo de oxígeno se desvía del punto ideal, lo que resulta en una distorsión de la red.

La estructura de tipo ReO_3 es una forma simplificada de perovskita (ABO_3) con la eliminación de cationes de posición A. El WO_3 del trióxido de tungsteno amarillo puede considerarse como la posición B (tungsteno) y la fracción del átomo de oxígeno de la estructura de perovskita, y sus propiedades de vacante lo hacen diferente de las perovskitas intactas.

Se atribuye la forma cristalina específica del tungsteno

- **Forma cristalina monoclinica:** el tipo de ReO_3 más distorsionado, con la simetría más baja.
- **Formas cristalinas ortorrómbicas y tetragonales:** el grado de distorsión se reduce, cerca del tipo ideal de ReO_3 .
- **Forma de cristal cúbico:** más cercana al tipo ReO_3 , pero rara vez vista en condiciones naturales.

4.2 Factores que influyen en la estructura cristalina del tungsteno

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno amarillo, WO_3) se ve afectada por una variedad de factores, incluidas las condiciones de preparación, los parámetros ambientales y las propiedades del material en sí. Estos factores determinan la forma cristalina específica y las propiedades del tungsteno cambiando la disposición, los parámetros de la red y la simetría del octaedro WO_6 . A continuación se discutirá en detalle su influencia en la estructura cristalina del tungsteno desde la perspectiva de las condiciones de preparación.

4.2.1 Efecto de las condiciones de preparación en la estructura cristalina del wolframio

Las condiciones de preparación son los factores externos clave que afectan la estructura de los cristales de tungsteno, incluida la temperatura de reacción, la presión, la atmósfera, la selección de materias primas y el tiempo de reacción. Estas condiciones determinan directamente el sistema cristalino (por ejemplo, monoclinico, ortogonal, tetragonal, etc.) y la estabilidad estructural del tungsteno mediante la regulación del proceso de nucleación de cristales, crecimiento del grano y transformación de fase.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La temperatura de reacción es el factor principal que determina la forma de cristal de trióxido de tungsteno amarillo. Un cambio en la temperatura desencadena WO_6 . El octaedro se inclina y la simetría de la red cambia, lo que resulta en transiciones de fase. Por ejemplo, en preparaciones industriales, calcinación de paratungstato de amonio, el control de temperatura afecta directamente la estructura cristalina del producto.

La presión de reacción afecta la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo al cambiar el volumen de la red cristalina y el espaciado entre átomos. Especialmente en condiciones de alta presión, el tungsteno puede formar formas cristalinas con alta simetría, como formas cristalinas cúbicas, que son difíciles de lograr bajo presión normal.

La atmósfera durante la preparación (por ejemplo, oxidante o reductora) determina si el contenido de oxígeno está saturado o no. Si la presión parcial de oxígeno en la atmósfera es insuficiente, el tungsteno puede convertirse en una estructura de vacante de oxígeno (por ejemplo, $W_{20}O_{58}$), que cambia la estructura cristalina.

La pureza de la materia prima, el tipo de solvente y el tiempo de reacción también afectan indirectamente la estructura cristalina. Por ejemplo, las materias primas de alta pureza reducen los defectos reticular inducidos por las impurezas, mientras que los disolventes en los métodos solvotérmicos regulan la dirección del crecimiento del núcleo.

4.2.1.1 Efecto de la temperatura de reacción en la estructura del cristal de tungsteno

La temperatura de reacción es uno de los parámetros más importantes en la preparación del trióxido de tungsteno amarillo, que afecta directamente a su estado de fase, a los parámetros de la red y a la disposición octaédrica WO_6 . La temperatura regula la estructura cristalina a través de mecanismos termodinámicos y cinéticos.

Estructura cristalina de tungsteno a bajas temperaturas (por debajo de 330 °C)

A temperaturas más bajas (por ejemplo, de -50 °C a 17 °C), el tungsteno puede formar triclinicos con un grupo espacial de $P1$. En este momento, el octaedro WO_6 está severamente distorsionado, y la simetría de la red es la más baja, y los parámetros de la red son $a \neq b \neq c$, y la $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq$ es de 90 °. A medida que la temperatura supera los 17 °C, la forma cristalina triclinica cambia a la forma cristalina monoclinica, lo que indica que la baja temperatura limita la capacidad de los átomos para reorganizar los átomos.

- **Ejemplo de preparación:** En el laboratorio, la formación de formas cristalinas triclinicas se puede inducir enfriando el trióxido de tungsteno amarillo monoclinico por debajo de -10 °C.
- **Características:** La forma cristalina triclinica es inestable y solo significativa en estudios a baja temperatura.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Estructura cristalina de tungsteno a temperatura ambiente a media (17°C-330°C).

En condiciones normales de temperatura (alrededor de 20-25 °C) a 330 °C, el trióxido de tungsteno amarillo está dominado por la forma cristalina monoclinica, el grupo espacial es $P2_1/n$ y los parámetros de la red son aproximadamente $a = 7.306 \text{ \AA}$, $b = 7.540 \text{ \AA}$, $c = 7.692 \text{ \AA}$ y $\beta = 90.91^\circ$. Esta es la forma cristalina más estable de trióxido de tungsteno amarillo, y el octaedro WO_6 está conectado por un ángulo coangular y está ligeramente inclinado.

- **Ejemplo de preparación:** Ácido tungstico calcinado a 400-600 °C, enfriado a temperatura ambiente para formar una forma de cristal monoclinico.
- **Características:** La estabilidad de la forma cristalina monoclinica la convierte en la forma principal en la industria y la investigación científica.

Estructura cristalina de tungsteno a medias y altas temperaturas (330°C-740°C).

Cuando la temperatura sube por encima de 330 °C a menos de 740 °C, el tungsteno se transforma en un ortorrómbico, el grupo espacial es $Pnma$ y los parámetros de la red son aproximadamente $a = 7.341 \text{ \AA}$, $b = 7.570 \text{ \AA}$ y $c = 7.754 \text{ \AA}$. El ángulo de inclinación del octaedro WO_6 disminuye y la simetría de la red aumenta.

- **Ejemplo de preparación:** el tungsteno monoclinico se calienta a 500 °C y se aísla, lo que puede estabilizar la forma de cristal ortorrómbico.
- **Características:** La forma cristalina ortorrómbica tiene buena conductividad y actividad catalítica a alta temperatura, pero es fácil volver a la forma cristalina monoclinica después del enfriamiento.

Estructura cristalina de tungsteno a altas temperaturas (por encima de 740°C).

Por encima de 740 °C, el tungsteno ingresa a la forma cristalina tetragonal, el grupo espacial es $P4/nmm$ y los parámetros de la red son aproximadamente $a = b = 5.272 \text{ \AA}$ y $c = 7.832 \text{ \AA}$. El octaedro WO_6 se alinea aún más, la disposición a lo largo del eje c es más regular y la simetría mejora aún más.

- **Ejemplo de preparación:** La calcinación de WO_3 en una atmósfera oxidante a 800-900 °C puede obtener una forma cristalina tetragonal.
- **Características:** La forma de cristal tetragonal es adecuada para aplicaciones de alta temperatura, pero es inestable a temperatura ambiente.

Cuando la temperatura supera los 1473 °C (punto de fusión), el tungsteno comienza a derretirse y se pierde la estructura cristalina. Si se acompaña de una presión parcial de oxígeno baja a temperaturas ultra altas, puede descomponerse en óxido de tungsteno con bajo contenido de oxígeno o metal de tungsteno.

Mecanismo estructural del cristal de tungsteno debido al efecto de la temperatura

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Termodinámica:** El aumento de la temperatura proporciona energía que permite al octaedro superar la barrera y ajustar la disposición.
- **Cinética:** La alta temperatura acelera la difusión atómica y promueve la reconstrucción de la red.
- **Trayectoria de cambio** de fase: triclinico→monoclinico→ ortogonal → cuatrimpartito para mejorar a su vez la simetría.

La forma cristalina determinada por la temperatura afecta directamente las propiedades del tungsteno. Por ejemplo, las formas monoclinicas son adecuadas para la fotocatalisis, las formas ortorrómbicas son mejores en la catálisis a alta temperatura y las formas tetragonales mejoran la conductividad.

4.2.1.2 Efecto de la presión de reacción sobre la estructura cristalina del wolframio

La presión de reacción afecta la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo al cambiar el volumen de la red y el espaciado atómico. El efecto de la presión es particularmente pronunciado en la síntesis a alta presión o en condiciones especiales.

Estructura cristalina de tungsteno a presión atmosférica

A presión atmosférica estándar (alrededor de 0,1 MPa), la forma cristalina del tungsteno está determinada principalmente por la temperatura, la forma cristalina monoclinica está a temperatura ambiente y la forma cristalina puede ser ortogonal o tetragonal a alta temperatura. La disposición del octaedro WO_6 se ve afectada por la expansión térmica, y el efecto directo de la presión sobre la red cristalina no es obvio.

- **Ejemplo de preparación:** La calcinación convencional o el método hidrotermal se lleva a cabo bajo presión atmosférica para generar una forma cristalina monoclinica.
- **Características:** La estructura cristalina es estable bajo presión atmosférica, adecuada para la producción a gran escala.

Estructura cristalina de tungsteno de presión media (1-100 MPa)

En el rango de presión media (por ejemplo, 1-10 MPa en reacciones hidrotermales), el tungsteno todavía está dominado por cristales monoclinicos, pero los parámetros de la red pueden estar ligeramente comprimidos. Por ejemplo, la longitud de los ejes a, b y c puede reducirse entre un 0,1% y un 0,5%, y el grado de distorsión octaédrica puede variar ligeramente.

- **Ejemplo de preparación:** El trióxido de tungsteno amarillo se sintetizó en condiciones hidrotermales de 5 MPa y 200 °C, y la red cristalina fue ligeramente densa.
- **Características:** La presión media tiene un efecto limitado en la forma cristalina, pero puede mejorar la uniformidad del grano.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Estructura cristalina de trióxido de tungsteno amarillo de alta presión (100 MPa-10 GPa)

En condiciones de alta presión (por ejemplo, de 100 MPa a 10 GPa), el tungsteno puede formar formas cristalinas altamente simétricas, como las cúbicas (grupo espacial $Pm\bar{3}m$). En este momento, el octaedro WO_6 se ve obligado a alinearse firmemente, los parámetros de la red tienden a ser $a = b = c$ y la distorsión desaparece.

- **Ejemplo de preparación:** La forma de cristal cúbico se combina a 5 GPa, 1000 °C utilizando un dispositivo de alta presión (por ejemplo, yunque de diamante).
- **Características:** La forma de cristal cúbico tiene la simetría más alta, pero es inestable bajo presión normal y puede volver a cambiar a una forma de cristal monoclinico después del alivio de la presión.
- **Forma de transición:** En el rango de 1-5 GPa, puede ocurrir un estado de transición de forma tetragonal.

Estructura cristalina de tungsteno a ultra alta presión (por encima de 10 GPa).

A presiones ultra altas (por ejemplo, 20 GPa), el tungsteno puede sufrir un colapso estructural o formar nuevas fases de alta presión, como formas cristalinas amorfas o desconocidas. En este punto, la longitud del enlace W-O se acorta significativamente y el volumen de la red se comprime en más del 10%.

- **Ejemplo de preparación:** Se observó la transformación estructural en el laboratorio a través de experimentos de ultra alta presión.
- **Características:** El valor de investigación de la fase de ultra alta presión es mayor que la practicabilidad.

Mecanismo estructural del cristal de tungsteno bajo presión

- **Compresión volumétrica:** La presión reduce el espaciamiento de la red, forzando la alineación octaédrica.
- **Mejora de la simetría:** La alta presión supera la barrera de energía de la inclinación octaédrica y mejora la simetría de la red.
- **Accionamiento de cambio de fase:** la presión y la temperatura trabajan juntas para inducir formas cristalinas de alta densidad.

4.2.1.3 Efecto del tiempo de reacción en la estructura del cristal de wolframio

El tiempo de reacción es un parámetro clave en la preparación del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3), que tiene un efecto significativo en su estructura cristalina al influir en la formación de nucleación de cristales, el crecimiento del grano y la transición de fase. La duración del tiempo de reacción está directamente relacionada con la madurez y la estabilidad estructural del cristal.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Efecto del corto tiempo de reacción (segundos a minutos) en la estructura de los cristales de tungsteno

En tiempos de reacción muy cortos (por ejemplo, de unos pocos segundos a unos minutos), la estructura cristalina del tungsteno se encuentra a menudo en un estado de desarrollo incompleto y puede formar un estado amorfo o de transición. Por ejemplo, en la precipitación rápida o en la síntesis asistida por microondas, los núcleos de cristal WO_3 están empezando a formarse y carecen de tiempo suficiente para una disposición ordenada.

- **Características estructurales:** amorfo o nanocristalino, parámetros de red poco claros, la disposición octaédrica WO_6 es caótica.
- **Ejemplo de preparación:** El WO_3 amorfo se genera mediante una rápida acidificación de la solución de tungstato de sodio (tiempo de reacción < 1 min).
- **Impacto:** Restricción a corto plazo de la difusión atómica y la reconstrucción de la red, lo que resulta en muchos defectos estructurales, alta área de superficie específica pero poca estabilidad.

Efecto del tiempo de reacción moderado (minutos a horas) en la estructura de los cristales de tungsteno

Cuando el tiempo de reacción se extiende de unos pocos minutos a varias horas (por ejemplo, de 1 a 6 horas en métodos hidrotermales), el cristal de scheelita tiene tiempo suficiente para formar una forma cristalina estable, generalmente monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$). En este momento, se completa el crecimiento del núcleo y el octaedro WO_6 se conecta en el mismo ángulo para formar una red tridimensional regular.

- **Características estructurales:** forma cristalina monoclinica, parámetros de red $a = 7.306 \text{ \AA}$, $b = 7.540 \text{ \AA}$, $c = 7.692 \text{ \AA}$, $\beta = 90.91^\circ$.
- **Ejemplo de preparación:** El ácido tungstico se hizo reaccionar con una reacción hidrotermal a 200°C durante 4 horas para generar trióxido de tungsteno amarillo monoclinico.
- **Impacto:** El tiempo moderado permite un crecimiento ordenado del grano, la estabilización de la estructura cristalina y la reducción de defectos.

Efecto del tiempo de reacción prolongado (horas a días) en la estructura de los cristales de tungsteno

Durante un tiempo de reacción más largo (por ejemplo, de 6 horas a varios días), el cristal de tungsteno madura más, el tamaño del grano aumenta y puede producirse una transformación de la forma del cristal o un cambio en la morfología. Por ejemplo, a altas temperaturas (por ejemplo, 600°C durante 12 horas), la forma monoclinica puede permanecer estable, pero a temperaturas más altas ($>740^\circ\text{C}$), puede cambiar a una forma ortorrómbica o tetragonal.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Características estructurales:** la forma cristalina monoclinica es dominante y el tamaño de grano puede alcanzar el nivel de micras; Puede ser ortogonal (Pnma) o tetragonal (P4/nmm) a altas temperaturas.
- **Ejemplo de preparación:** El paratungstato de amonio calcinado se mantuvo a 500 °C durante 24 horas para generar una forma de cristal monoclinico de partículas grandes.
- **Impacto:** Promueve el crecimiento del grano y la optimización estructural durante un largo período de tiempo, pero demasiado tiempo puede provocar la fusión del límite del grano o la pérdida de oxígeno.

Mecanismo de tiempo de reacción del cristal de tungsteno

- **Formación de núcleos cristalinos:** solo los núcleos cristalinos se forman en un corto período de tiempo y están dispuestos de manera desordenada.
- **Crecimiento del grano:** El tiempo moderado apoya la expansión ordenada del núcleo para formar una forma cristalina estable.
- **Transformación y remodelación de fases:** Permitir el reordenamiento atómico durante mucho tiempo puede inducir una transición cristalina. El tiempo de reacción y la temperatura funcionan sinérgicamente, lo que lo hace adecuado para la síntesis rápida de nanoestructuras en un corto período de tiempo y la generación de partículas grandes o formas cristalinas altamente simétricas en mucho tiempo.

Efecto del tiempo de reacción en la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo

- Los productos de vida corta (por ejemplo, amorfos) son adecuados para catalizadores altamente activos.
- Los productos de mediano plazo, como la forma de cristal monoclinico, se utilizan en pulvimetalurgia y fotocatalisis.

4.2.1.4 Efecto de la atmósfera de reacción sobre la estructura cristalina del wolframio

La atmósfera de reacción afecta directamente la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo al regular el contenido de oxígeno y el entorno redox. Un cambio en la atmósfera puede hacer que WO_3 cambie de un estado saturado de oxígeno a una estructura de vacante de oxígeno, que a su vez puede cambiar la forma del cristal.

Efecto de la atmósfera oxidante (alta presión parcial de oxígeno) en la estructura de los cristales de tungsteno

En atmósferas oxidantes como el oxígeno o el aire (por ejemplo, O_2 presión parcial $>0,2$ atm), el tungsteno permanece saturado de oxígeno y tiene una estructura cristalina estable, generalmente monoclinica, ortorrómbica o tetragonal, dependiendo de la temperatura.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Características estructurales:** forma cristalina monoclinica ($P2_1/n$), vacantes anaeróbicas, disposición regular octaédrica WO_6 .
- **Ejemplo de preparación:** Calcinato de metatungstato de amonio en aire a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para generar trióxido de tungsteno amarillo monoclinico.
- **Efectos:** La alta presión parcial de oxígeno asegura la saturación de los átomos de oxígeno, evita defectos de red y mantiene una alta simetría y estabilidad.

Efecto de la atmósfera neutra (gas inerte) en la estructura de los cristales de tungsteno

En atmósferas neutras (por ejemplo, nitrógeno o argón, presión parcial de O_2 cercana a 0), la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo sigue siendo en gran medida morfológica WO_3 , pero pueden producirse defectos locales debido a la pérdida de trazas de oxígeno. Por lo general, sigue siendo monoclinico, pero los parámetros de la red pueden variar ligeramente.

- **Características estructurales:** forma cristalina monoclinica, una pequeña cantidad de vacante de oxígeno, red ligeramente distorsionada.
- **Efectos:** La atmósfera neutra reduce la reposición de oxígeno y la estabilidad de la estructura cristalina disminuye ligeramente.

Efecto de la atmósfera reductora (baja presión parcial de oxígeno) en la estructura de los cristales de tungsteno

En una atmósfera reductora (por ejemplo, H_2 o CO , la presión parcial de O_2 es muy baja), el trióxido de tungsteno amarillo pierde parte de sus átomos de oxígeno y forma vacantes de oxígeno como óxido de tungsteno azul ($W_{20}O_{58}$) u óxido de tungsteno púrpura ($W_{18}O_{49}$), y la estructura cristalina cambia significativamente.

- **Características estructurales:** óxido de tungsteno azul: índice de oxígeno 2.9, distribución uniforme de vacantes de oxígeno en la red cristalina. Óxido de tungsteno púrpura: índice de oxígeno 2,72, estructura en forma de aguja, abundantes grietas.
- **Efectos:** La atmósfera reductora altera la integridad del octaedro WO_6 , lo que resulta en una distorsión o reconstrucción de la red.

Mecanismo estructural del cristal de tungsteno en la atmósfera

- **Saturación de oxígeno:** La atmósfera oxidante mantiene la estructura de WO_3 .
- **Pérdida de oxígeno:** La atmósfera reductora induce vacantes de oxígeno, formando un estado defectuoso.

Efecto de la atmósfera en la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Los productos de atmósfera oxidante son adecuados para fotocátalisis o pigmentos. Los productos de atmósfera reductora (por ejemplo, tungsteno morado) se utilizan para preparar polvo de tungsteno de grano fino.

4.2.1.5 Efecto de la velocidad de reacción en la estructura del cristal de tungsteno

La velocidad de reacción se refiere a la velocidad de formación de cristales en el proceso de preparación, que está controlada por factores como la temperatura, la concentración, la velocidad de agitación, etc., lo que afecta directamente la estructura cristalina y la morfología del trióxido de tungsteno amarillo.

Efecto de la reacción rápida (alta velocidad de reacción) en la estructura de los cristales de tungsteno

Las altas velocidades de reacción (por ejemplo, de segundos a minutos) generalmente ocurren a altas concentraciones, altas temperaturas o en condiciones de agitación fuertes, donde los cristales de tungsteno no tienen tiempo de disponerse de manera ordenada para formar un estado amorfo o nanocristalino.

- **Características estructurales:** forma cristalina monoclinica amorfa o nanométrica, la disposición octaédrica WO_6 es caótica.
- **Efectos:** La respuesta rápida limita el tiempo de crecimiento de los núcleos cristalinos, lo que resulta en muchos defectos y formas cristalinas inmaduras.

Efecto de una velocidad de reacción moderada en la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo

La velocidad de reacción media permite que el núcleo crezca de manera ordenada y el tungsteno forma una forma cristalina monoclinica estable con un tamaño de grano moderado.

- **Características estructurales:** forma cristalina monoclinica ($P2_1/n$), red regular, tamaño de partícula 0,1-1 micras.
- **Efectos:** Formación y crecimiento equilibrados del núcleo cristalino a un ritmo moderado, estructura cristalina estable.

Efecto de la reacción lenta (baja velocidad de reacción) en la estructura cristalina del tungsteno

Las reacciones lentas (por ejemplo, de horas a días) se realizan a bajas temperaturas, bajas concentraciones o en reposo, y los granos de tungsteno crecen lo suficiente como para formar partículas grandes o formas cristalinas especiales (por ejemplo, formas cristalinas hexagonales).

- **Características estructurales:** forma cristalina monoclinica o hexagonal, tamaño de grano hasta el nivel de micras.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Efectos:** La reacción lenta promueve la disposición ordenada de los granos, lo que puede inducir una forma cristalina altamente simétrica.

Mecanismo estructural del cristal de tungsteno a velocidad de reacción

- **Tasa de formación de núcleos:** Un gran número de núcleos de cristales pequeños se forman a una tasa alta y un pequeño número de núcleos de cristales grandes se forman a una tasa baja.
- **Cinética de crecimiento:** La reacción rápida restringe el crecimiento y la reacción lenta promueve la propagación del grano.
- **Influencia morfológica:** la tasa es rápida y fácil de formar amorfa, y es fácil formar estructuras complejas (como nanoflores) lentamente.

Efecto de la velocidad de reacción en la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo

- Los productos de reacción rápida son adecuados para catalizadores altamente activos.
- Los productos de velocidad media se utilizan para la fotocatalisis o el almacenamiento de energía.
- Los productos lentos son adecuados para pigmentos grandes o materiales de alta temperatura.

4.2.1.6 Efecto de los precursores sobre la estructura cristalina del wolframio

El precursor es la sustancia de partida para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo (trióxido de tungsteno amarillo, WO_3), y sus características de composición química, estructura y descomposición afectan directamente la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo. Diferentes precursores determinan la forma y morfología final del cristal mediante la liberación de iones, el control de la formación del núcleo del cristal y la influencia en la dirección del crecimiento durante la reacción.

Efecto del ácido tungstico (H_2WO_4) en la estructura cristalina del tungsteno

El ácido tungstico es un precursor común que generalmente se prepara por precipitación de una solución de tungstato acidificada, que se descompone para formar trióxido de tungsteno amarillo.

- **Efectos estructurales:** El ácido tungstico en sí mismo es un hidrato ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que contiene una estructura en capas, se deshidrata durante la calcinación para formar un trióxido de tungsteno amarillo monoclinico (grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$). El octaedro WO_6 cambió de una disposición en capas a una red tridimensional.
- **Ejemplo de preparación:** Calcinato H_2WO_4 en aire a 500-600 °C para generar WO_3 monoclinico.
- **Características:** El proceso de descomposición es simple, el contenido de oxígeno está saturado y es fácil formar una forma de cristal monoclinico estable, pero el grano es grande.
- **Mecanismo:** El octaedro se conecta directamente después de la deshidratación y la forma cristalina se controla a temperatura.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Paratungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en la estructura cristalina del tungsteno

El paratungstato de amonio (APT) es el principal precursor de la preparación industrial de trióxido de tungsteno amarillo, y su estructura de politungstato afecta la formación de cristales.

- **Efectos estructurales:** APT contiene grupos complejos $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, que liberan NH_3 y H_2O cuando se descomponen, formando tungsteno monoclinico. Si la temperatura de calcinación aumenta ($>740^\circ\text{C}$), se pueden formar formas cristalinas ortogonales o tetragonales.
- **Ejemplo de preparación:** En la producción de trióxido de tungsteno, APT se calcina a 500°C para formar un cristal monoclinico.
- **Características:** proceso de descomposición lento, tamaño de grano controlable (0,1-10 micras), forma cristalina estable.
- **MECANISMO:** DESPUÉS DE LA DESCOMPOSICIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL CÚMULO, EL OCTAEDRO WO_6 SE REORGANIZA GRADUALMENTE Y LA FORMA CRISTALINA SE VE AFECTADA POR LA SINERGIA DE LA ATMÓSFERA Y LA TEMPERATURA.

Metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo

El metatungstato de amonio (AMT) tiene una alta solubilidad en agua y es adecuado para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por método químico húmedo.

- **Efectos estructurales:** AMT se descompone en trióxido de tungsteno amarillo monoclinico o hexagonal, dependiendo de las condiciones de reacción. La forma cristalina hexagonal ($\text{P6}/\text{mmm}$) puede formarse en condiciones hidrotermales, porque los grupos de óxido de tungsteno en solución tienden a crecer en una dirección.
- **Ejemplo de preparación:** AMT se sometió a una reacción hidrotermal a 180°C durante 6 horas para generar nanohilos cristalinos hexagonales.
- **Características:** Los granos son relativamente pequeños (nivel nano a submicrónico) y la morfología es diversa.
- **Mecanismo:** Las propiedades de coordinación de los grupos de óxido de tungsteno en solución inducen formas cristalinas especiales.

Efecto del tungstato de sodio (Na_2WO_4) en la estructura cristalina del tungsteno

El tungstato de sodio se usa a menudo en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por el método de solución, y su estado iónico afecta la formación de núcleos de cristal.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Efectos estructurales:** El WO_3 monoclinico o amorfo se forma después de la acidificación del tungstato de sodio, y la forma cristalina hexagonal se puede inducir en condiciones hidrotermales. Los iones de sodio pueden doparse en la red cristalina, afectando la simetría.
- **Ejemplo de preparación:** Reacción hidrotermal de Na_2WO_4 a 200°C para generar nanoláminas cristalinas hexagonales.
- **Características:** nanoestructuras fáciles de formar, diversas formas de cristal.
- **Mecanismo:** Los precursores iónicos promueven la formación rápida de nucleación de cristales, y la forma del cristal está regulada por el solvente y la temperatura.

Mecanismo de los precursores

- **Trayectoria de descomposición:** El modo de escisión de los enlaces químicos (por ejemplo, W-O, N-H) del precursor determina la disposición inicial de los núcleos cristalinos.
- **Coordinación iónica:** La morfología de los grupos de óxido de tungsteno en solución afecta la dirección de crecimiento.
- **Efectos de impurezas:** Los cationes (por ejemplo, Na^+ , NH_4^+) en el precursor pueden permanecer, alterando los parámetros de la red.

Efecto de los precursores en la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo

- El ácido tungstico y APT son adecuados para la forma de cristal monoclinico de partículas grandes y se utilizan en pulvimetalurgia. AMT y Na_2WO_4 son adecuados para formas cristalinas especiales a nanoescala para fotocatalisis o sensores.

4.2.1.7 Efecto de los disolventes en la estructura de los cristales de wolframio

Los solventes juegan un papel clave en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por química húmeda, regulando su estructura cristalina al afectar la formación de nucleación, la difusión del soluto y la dirección de crecimiento.

Efecto del agua (H_2O) en la estructura cristalina del tungsteno

El agua es el disolvente más utilizado y es adecuado para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por métodos hidrotermales o de precipitación.

- **Efectos estructurales:** La alta polaridad del agua promueve la dispersión uniforme de los grupos de oxígeno de tungsteno, lo que generalmente resulta en formas cristalinas monoclinicas. Si se agrega un agente director de estructura (por ejemplo, NaCl), se puede formar una forma de cristal hexagonal.
- **Características:** Granos uniformes, tamaño controlable (escala nano a micra).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **MECANISMO:** LA RED DE ENLACES DE HIDRÓGENO DEL AGUA ESTABILIZA EL NÚCLEO CRISTALINO, INDUCIENDO LA CONEXIÓN COANGULAR OCTAÉDRICA WO_6 .

Efecto de los disolventes orgánicos (por ejemplo, etanol, etilenglicol) sobre la estructura cristalina del tungsteno

Los disolventes orgánicos se utilizan a menudo en métodos solvotérmicos debido a su baja polaridad y alta viscosidad.

- **Efectos estructurales:** El etanol o el etilenglicol pueden inducir WO_3 hexagonal o amorfo porque reduce la tasa de difusión de iones y promueve el crecimiento unidimensional o laminar.
- **Características:** morfología compleja (como nano flores), varias formas cristalinas.
- **Mecanismo:** Los disolventes orgánicos cambian el entorno de solvatación y afectan a la alineación del núcleo cristalino.

Efecto de disolventes mixtos (por ejemplo, agua-etanol) en la estructura cristalina del tungsteno

El disolvente mezclado combina la polaridad del agua y la viscosidad de los disolventes orgánicos para regular la estructura cristalina.

- **Efectos estructurales:** Las mezclas de agua y etanol pueden producir formas cristalinas monoclinicas o hexagonales, con diferentes proporciones que afectan el tamaño del grano y la forma del cristal. Por ejemplo, cuando hay más agua, hay una tendencia a la forma de cristal monoclinico, y cuando hay más etanol, se puede formar una forma de cristal hexagonal.
- **Características:** Forma y morfología cristalina ajustables.
- **Mecanismo:** La proporción de solvente cambia la constante dieléctrica y la velocidad de difusión, lo que afecta el crecimiento de los cristales.

Mecanismo de los disolventes

- **Polaridad:** Los disolventes altamente polares (por ejemplo, el agua) promueven la formación de nucleación uniforme, y los disolventes de baja polaridad (por ejemplo, el etanol) inducen morfologías especiales.
- **Viscosidad:** Los disolventes de alta viscosidad ralentizan el crecimiento del grano y forman cristales finos.
- **Coordinación:** Las moléculas de disolvente pueden coordinarse con los iones de tungsteno, afectando a la disposición octaédrica.

Efecto de los disolventes en la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- La forma monoclinica preparada en agua es adecuada para la fotocatalisis. Los cristales hexagonales generados por disolventes organicos se utilizan en los sensores de gas.

4.2.2 Efecto de los estímulos externos sobre la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo

Los estímulos externos (como la luz, la fuerza mecánica, el campo electromagnético, etc.) pueden cambiar la estructura cristalina del tungsteno durante la preparación o el uso, y afectar su rendimiento al inducir la transición de fase, la formación de defectos o la reconstrucción de la red.

Efecto de la luz sobre la estructura cristalina del tungsteno

La iluminación, especialmente la luz ultravioleta, puede desencadenar cambios locales en la estructura del cristal de tungsteno.

- **Efectos estructurales:** La exposición prolongada a la luz ultravioleta puede conducir a la formación de vacantes de oxígeno en la superficie, y la forma cristalina monoclinica puede transformarse localmente en un estado de defecto de oxígeno (como $W_{20}O_{58}$).
- **Ejemplo:** Monoclinic WO_3 se expone a la luz ultravioleta durante varias horas y aparecen trazas de vacantes de oxígeno en la superficie.
- **Mecanismo:** Fotoexcitación de pares electrón-hueco, desorción de átomos de oxígeno forma defectos.

Efecto de la fuerza mecánica sobre la estructura cristalina del tungsteno

Las fuerzas mecánicas (por ejemplo, molienda, ultrasonidos) afectan a la estructura cristalina a través de la tensión.

- **Influencias estructurales:** la molienda de bolas de alta energía puede romper granos monoclinicos y generar estados amorfos o nanocristalinos; El ultrasonido exfolia las estructuras laminares.
- **Mecanismo:** La energía mecánica destruye la regularidad de la red y aumenta los defectos.

Efecto del campo electromagnético en la estructura cristalina del tungsteno

Los campos electromagnéticos (por ejemplo, microondas, campos eléctricos) afectan la estructura cristalina a través del calentamiento o la migración de iones.

- **Influencia estructural:** el calentamiento por microondas acelera la formación de núcleos cristalinos, que pueden formar cristales monoclinicos o hexagonales; Un campo eléctrico fuerte puede inducir una distorsión de la red.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mecanismo:** Los campos electromagnéticos alteran las tasas de difusión atómica y las distribuciones de energía.
- **Aplicación:** Las formas cristalinas preparadas por campos electromagnéticos se utilizan para la síntesis rápida de nanomateriales.

Mecanismo de los estímulos externos

- **Aporte de energía:** La luz y los campos electromagnéticos proporcionan energía, induciendo transiciones de fase o defectos.
- **Tensión:** La fuerza mecánica cambia la distribución de la tensión de la red.
- **Efecto sinérgico:** la estimulación hace sinergia con la temperatura y la presión para regular la forma cristalina.

Efecto de los estímulos externos en la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo

- Los productos de campo ligero y electromagnético son adecuados para materiales optoelectrónicos.
- Los productos mecánicos se utilizan para catalizadores altamente activos o almacenamiento de energía.

4.2.2.1 Efecto de la radiación óptica sobre la estructura de los cristales de wolframio

Como estímulo externo, la radiación luminosa afecta a la estructura cristalina de los cristales de trióxido de tungsteno amarillo (Trióxido de tungsteno amarillo, WO_3) mediante la interacción de la energía de los fotones. El tipo de radiación óptica (ultravioleta, visible, etc.), la intensidad y el tiempo de irradiación determinan el grado en que cambia la red cristalina, especialmente en aplicaciones fotocatalíticas u optoelectrónicas.

Efecto de la radiación ultravioleta (UV) sobre la estructura cristalina del tungsteno

La luz ultravioleta (longitud de onda $< 400 \text{ nm}$) puede excitar eficazmente la transición electrónica en el cristal porque su energía es mayor que la de la banda prohibida de trióxido de tungsteno amarillo (2,6-2,8 eV).

- **Efectos estructurales:** La irradiación de luz ultravioleta a largo plazo puede provocar la desorción de átomos de oxígeno en la superficie, formando vacantes de oxígeno y transformando localmente la forma cristalina monoclinica ($\text{P}2_1/\text{n}$) en un estado de defecto de oxígeno (como $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$). Los parámetros de la red pueden variar ligeramente, con ligeras distorsiones en la disposición octaédrica WO_6 .
- **Ejemplo de preparación:** El tungsteno monoclinico se irradió con luz ultravioleta de 254 nm durante varias horas y se detectaron vacantes de oxígeno en la superficie.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mecanismo:** Los fotones excitan electrones para pasar de las bandas de valencia a las bandas de conducción, generando pares electrón-hueco, que reaccionan con los átomos de oxígeno para formar O_2 , dejando vacantes de oxígeno.
- **Características:** La estructura general del cristal sigue siendo cristalina monoclinica, pero los defectos superficiales aumentan y el área superficial específica y la actividad aumentan.

Efecto de la radiación de luz visible sobre la estructura de los cristales de scheelita

La luz visible (400-700 nm) tiene menor energía que la banda prohibida de trióxido de tungsteno amarillo y generalmente no puede excitar electrones directamente, pero puede causar cambios locales si hay dopaje o defectos.

- **Efectos estructurales:** El WO_3 puro cambia débilmente la estructura cristalina bajo la luz visible, y solo la superficie puede reorganizarse ligeramente debido a los efectos térmicos. Si se dopa (por ejemplo, Ti o N), la luz visible puede inducir trazas de vacantes de oxígeno.
- **Ejemplo de preparación:** El trióxido de tungsteno amarillo dopado con Ti se irradia bajo luz visible y aparecen ligeros defectos en la superficie.
- **Mecanismo:** El dopaje reduce la banda prohibida, de modo que la luz visible excita los electrones, lo que afecta indirectamente a la red cristalina.
- **Características:** El efecto se limita a la superficie y no hay cambios significativos en la forma general del cristal (por ejemplo, monoclinico).

Efecto de la radiación óptica de alta intensidad (por ejemplo, láser) en la estructura de los cristales de tungsteno

Las fuentes de luz de alta intensidad, como los láseres, pueden alterar las estructuras cristalinas a través de efectos térmicos o reacciones fotoquímicas.

- **Efectos estructurales:** La irradiación láser puede causar fusión local o reconstitución del grano, y las formas monoclinicas pueden volverse amorfas o nanocristalinas. Los láseres de alta dosis pueden incluso inducir un cambio de fase a cristales ortorrómbicos.
- **Ejemplo de preparación:** Un láser de 532 nm (alta potencia) irradia una película de WO_3 y el área local se vuelve amorfa.
- **Mecanismo:** El efecto fototérmico eleva la temperatura local y acelera el reordenamiento de los átomos; Los efectos fotoquímicos generan vacantes de oxígeno.
- **Características:** Los cambios se concentran en el área irradiada, que es adecuada para el micromecanizado.

Mecanismo de radiación lumínica

- **Energía de fotones:** la luz ultravioleta excita directamente los electrones y cambia la coordinación de los átomos de oxígeno.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Efecto térmico:** La luz de alta intensidad induce altas temperaturas locales, lo que promueve el ajuste de la red.
- **Formación de defectos:** Las vacantes de oxígeno alteran la conexión octaédrica WO_6 , afectando la simetría.

Efecto de la radiación óptica en las aplicaciones de tungsteno

- Las vacantes de oxígeno inducidas por los rayos UV aumentan la eficiencia fotocatalítica y se utilizan para descomponer el agua o degradar contaminantes. La estructura tratada con láser es adecuada para la fabricación de dispositivos en miniatura.

4.2.2.2 Efecto del campo eléctrico sobre la estructura de los cristales de wolframio

Los campos eléctricos pueden inducir distorsión de la red, migración de iones o transiciones de fase al actuar sobre partículas cargadas (como iones o electrones) en el cristal de tungsteno, lo que puede afectar su estructura cristalina.

Efecto del campo eléctrico débil ($<10^4$ V/m) sobre la estructura de los cristales de trióxido de tungsteno amarillo

El efecto directo del campo eléctrico de baja intensidad en la estructura del cristal de tungsteno es pequeño y la distribución de electrones cambia principalmente.

- **Efectos estructurales:** La forma cristalina monoclinica ($P2_1/n$) permanece igual, pero la distribución de la carga superficial puede estar ligeramente ajustada, y la nube de electrones del octaedro WO_6 está ligeramente desplazada.
- **Ejemplo de preparación:** En el experimento electrocrómico, la estructura cristalina no cambió significativamente cuando se aplicó un voltaje de 1-5 V.
- **Mecanismo:** No se alcanza la migración de electrones impulsada por un campo eléctrico débil y no se alcanza el umbral para cambiar la red cristalina.
- **Características:** La forma cristalina es estable, lo que solo afecta a las propiedades eléctricas.

Efecto del campo eléctrico medio (10^4 - 10^6 V/m) sobre la estructura de los cristales de tungsteno

Los campos eléctricos de intensidad media pueden inducir la migración de iones o el reordenamiento local, especialmente a altas temperaturas o en solución.

- **Efectos estructurales:** Pueden producirse trazas de defectos como vacantes de oxígeno o desplazamientos atómicos de tungsteno en la forma monoclinica de cristales. Si el campo eléctrico se combina con el tratamiento térmico, puede inducir la formación de formas cristalinas ortogonales ($Pnma$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Mecanismo:** El campo eléctrico impulsa el movimiento de los iones de oxígeno de tungsteno, cambiando la disposición octaédrica, y el efecto térmico mejora la transición de fase.
- **Características:** El cambio de forma de los cristales es limitado y la morfología (por ejemplo, nanohilos) es más susceptible.

Efecto del campo eléctrico fuerte ($>10^6$ V/m) en la estructura de los cristales de tungsteno

La alta intensidad del campo eléctrico puede causar una distorsión o destrucción significativa de la red cristalina, especialmente en áreas con grandes gradientes de campo eléctrico.

- **Impactos estructurales:** Las formas monoclinicas pueden volverse localmente amorfas o, en condiciones extremas, generar estructuras ricas en vacantes de oxígeno (por ejemplo, [óxido de tungsteno púrpura](#)).
- **Mecanismo:** Un fuerte campo eléctrico rompe el enlace W-O y destruye la red octaédrica; La electromigración induce la reconstrucción local.

El mecanismo del campo eléctrico

- **Migración de carga:** Un campo eléctrico impulsa el movimiento de iones o electrones, alterando la coordinación local.
- **Efecto de polarización:** El octaedro WO_6 es polarizado por el campo eléctrico y la tensión de red aumenta.
- **Sinergia térmica:** el calentamiento del campo eléctrico acelera el reordenamiento atómico.

Efecto del campo eléctrico en las aplicaciones de trióxido de tungsteno amarillo

- Los campos eléctricos medios se utilizan en materiales electrocrómicos para mantener la forma cristalina mientras se cambian las propiedades ópticas. Los productos de campo eléctrico fuerte son adecuados para electrocatalizadores altamente activos.

4.2.2.3 Efecto del campo magnético sobre la estructura de los cristales de wolframio

La influencia del campo magnético en la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo es relativamente débil, porque el WO_3 es un material no magnético (diamagnético), pero bajo ciertas condiciones (por ejemplo, síntesis de soluciones o dopaje), el campo magnético aún puede afectar indirectamente a la estructura cristalina.

Efecto del campo magnético débil (<1 T) en la estructura del cristal de tungsteno

El efecto directo del campo magnético de baja intensidad sobre la estructura cristalina del tungsteno es casi insignificante.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Influencia estructural:** La forma cristalina monoclinica ($P2_1/n$) permaneció sin cambios, y la disposición octaédrica WO_6 no se ajustó significativamente.
- **Ejemplo de preparación:** Calcinado WO_3 bajo un campo magnético de 0,5 T, y la forma cristalina no cambió.
- **Mecanismo:** El diamagnetismo del tungsteno lo hace insensible a los campos magnéticos débiles.
- **Características:** La estructura cristalina es estable y solo el estado de espín del electrón puede verse afectado.

Efecto del campo magnético medio (1-10 t) en la estructura cristalina del tungsteno

El campo magnético medio puede afectar la orientación del núcleo y la dirección de crecimiento en la preparación de la solución.

- **Influencias estructurales:** polimorfos monoclinicos, pero los campos magnéticos pueden inducir granos a alinearse en una dirección específica, o se pueden formar morfos hexagonales ($P6/mmm$) en condiciones hidrotermales. Los parámetros de la red cambian ligeramente.
- **Mecanismo:** El campo magnético actúa sobre las partículas cargadas en la solución, cambiando la ruta de difusión y afectando la dirección de crecimiento del cristal.
- **Características:** La forma cristalina no cambia mucho y la morfología (como la estructura unidimensional) es más susceptible.

Efecto del fuerte campo magnético (>10 t) en la estructura del cristal de trióxido de tungsteno amarillo

Los altos niveles de campos magnéticos pueden causar ajustes locales de la red, especialmente en condiciones de dopaje o alta temperatura.

- **Efectos estructurales:** Las formas monoclinicas pueden tener defectos locales o un aumento de la simetría (por ejemplo, formas ortorrómbicas). Si se dopa con iones magnéticos (por ejemplo, Fe^{3+}), el campo magnético puede inducir una transición cristalina.
- **MECANISMO:** el fuerte campo magnético interactúa con el momento magnético de los iones dopados para cambiar la disposición octaédrica WO_6 ; Los efectos térmicos mejoran las transiciones de fase.
- **Características:** El cambio de forma del cristal debe ser dopado o sinérgico a alta temperatura, y el efecto del WO_3 puro es limitado.

El mecanismo del campo magnético

- **Fuerza de Lorentz:** Un campo magnético actúa sobre los iones que se mueven en solución, cambiando la distribución de los núcleos cristalinos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Efecto indirecto:** El campo magnético cambia la cinética de la reacción y afecta al crecimiento de los cristales.

Efecto del campo magnético en las aplicaciones de tungsteno

- Los productos de campo magnético medio se utilizan en nanoestructuras ordenadas, como sensores.
- Los productos dopados con campo magnético fuerte son adecuados para catalizadores magnéticos o materiales optoelectrónicos.

4.3 La relación intrínseca entre la estructura y las propiedades de los cristales de tungsteno

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo (Trióxido de tungsteno amarillo, WO_3) es la base de sus propiedades y determina sus propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y químicas. A través de la disposición atómica, el enlace y la simetría, la estructura cristalina está intrínsecamente relacionada con la estructura electrónica, la banda prohibida óptica, la conductividad y otras propiedades. Esta conexión se explorará en términos de estructura electrónica y se subdividirá en dos aspectos: transporte de electrones y estructura de banda.

4.3.1 Relación entre la estructura cristalina del tungsteno y el nivel de estructura electrónica

La estructura electrónica del tungsteno está determinada por su estructura cristalina, y la disposición del octaedro WO_6 , la simetría de la red y la saturación del contenido de oxígeno afectan directamente la distribución de electrones, las características de la banda y el comportamiento de transporte. Esta conexión es la propiedad principal del trióxido de tungsteno amarillo como material semiconductor. La estructura electrónica del trióxido de tungsteno amarillo se deriva de la interacción de los átomos de tungsteno (W) y oxígeno (O). El orbital 5d del tungsteno y el orbital 2p del oxígeno forman bandas de valencia (VB) y bandas de conducción (CB) por hibridación. El enlace W-O en el octaedro WO_6 es parcialmente covalente e iónico, con una longitud de enlace de aproximadamente 1,8-2,0 Å y una energía de enlace de aproximadamente 600-700 kJ/mol. Esta propiedad de enlace hace que el tungsteno sea un semiconductor de tipo n, y su estructura electrónica está estrechamente relacionada con la estructura cristalina.

Efecto de la estructura cristalina de tungsteno

- **Forma cristalina monoclinica ($\text{P2}_1/\text{n}$):** La forma cristalina más común a temperatura ambiente, el octaedro está ligeramente inclinado y tiene baja simetría, lo que resulta en una distribución desigual de las nubes de electrones.
- **Forma cristalina ortogonal (Pnma):** formada a altas temperaturas, se mejora la alineación octaédrica, se mejora la simetría y los electrones se distribuyen de manera más uniforme.
- **Forma cristalina tetragonal (P4/nmm):** mayor simetría, el octaedro está dispuesto regularmente a lo largo del eje c y las bandas electrónicas tienden a degenerarse.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Vacantes de oxígeno:** Si se producen vacantes de oxígeno en la estructura cristalina (por ejemplo, $W_{20}O_{58}$), el estado defectuoso introduce niveles adicionales de energía de electrones y cambia la conductividad eléctrica.

4.3.1.1 Efecto de la estructura cristalina de wolframio en el transporte de electrones

La capacidad de transporte de electrones del trióxido de tungsteno amarillo es un rendimiento clave en fotocatalisis, sensores y aplicaciones electrocrómicas, y está directamente influenciada por la estructura cristalina, incluida la forma cristalina, los defectos y la morfología.

Tungsteno monoclinico con transporte de electrones

El tungsteno monoclinico es una forma estable a temperatura ambiente, y su inclinación octaédrica WO_6 da como resultado una baja simetría de red.

- **Efectos:** La ruta de transporte de electrones está bloqueada por la distorsión octaédrica y la movilidad de los electrones a lo largo de la dirección de la red es baja (alrededor de $0,1-1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). La banda prohibida es de $2,6-2,8 \text{ eV}$, y los electrones se transicionan principalmente por térmica o fotoexcitación.
- **Ejemplo:** Las películas delgadas monoclinicas WO_3 tienen un tiempo de respuesta prolongado en electrocromismo debido a la limitada eficiencia de transporte de electrones.
- **Mecanismo:** La baja simetría aumenta la dispersión de electrones y restringe la migración de portadores.

Tungsteno ortogonal y tetragonal con transporte de electrones

La simetría de las formas cristalinas ortogonales y tetragonales mejora a altas temperaturas y la disposición octaédrica es más regular.

- **Impacto:** Mejora de la eficiencia del transporte de electrones, movilidad de hasta $1-10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, reducción de la dispersión de la red. La banda prohibida es ligeramente inferior ($2,4-2,6 \text{ eV}$) y la transición electrónica es más fácil.
- **Ejemplo:** La forma ortorrómbica WO_3 es más conductora que la forma monoclinica en electrodos de alta temperatura.
- **Mecanismo:** La alta simetría reduce la obstrucción del camino de los electrones y mejora el transporte a lo largo del eje del cristal.

Efecto de las vacantes de oxígeno de óxido de tungsteno

Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, óxido de tungsteno azul o morado) introducen estados defectuosos que alteran significativamente el transporte de electrones.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Efecto:** Las vacantes de oxígeno actúan como donantes de electrones, aumentando la concentración de electrones libres, y la conductividad mejora considerablemente (hasta 10-100 S/cm). Por ejemplo, el óxido de tungsteno púrpura ($W_{18}O_{49}$) facilita aún más el transporte de electrones unidimensional.
- **Ejemplo:** $W_{20}O_{58}$ es más sensible en un sensor de gas, con una migración de electrones mejorada debido a defectos.
- **Mecanismo:** Las vacantes de oxígeno forman niveles poco profundos de energía donante y reducen la energía de excitación de electrones.

La estructura cristalina del xantreo a nanoescala (por ejemplo, nanocables, nanoláminas) amplifica el efecto de transporte de electrones a través de la morfología.

- **Impacto:** Los nanohilos 1D son más eficientes en el transporte axial, mientras que las nanoláminas 2D son mejores en el plano.
- **Ejemplo:** Los nanocables de cristal monoclinicos WO_3 mejoran la eficiencia de la separación de electrones y huecos en la fotocatalisis.

4.3.1.2 Relación entre la estructura de la banda de wolframio y la estructura cristalina

La estructura de banda del tungsteno es la manifestación específica de su estructura electrónica, que determina sus propiedades ópticas y eléctricas, y está estrechamente relacionada con la simetría, la longitud del enlace y los defectos de la estructura cristalina.

Estructura de la banda del tungsteno monoclinico

El tungsteno monoclinico tiene una banda prohibida de 2,6-2,8 eV, que es un semiconductor de banda prohibida indirecta.

- **Relación:** La inclinación octaédrica conduce a una baja simetría reticular, la parte superior de la banda de valencia (compuesta principalmente por $O2p$) y la parte inferior de la banda de conducción (compuesta principalmente por $W 5d$) en diferentes puntos de la zona de Brillouin, y la transición electrónica debe ser compensada por el momento.
- **Características:** Amplia banda prohibida, la absorción de luz se limita a las regiones ultravioleta y casi visibles.
- **Ejemplo:** Monoclinic WO_3 tiene una eficiencia moderada en la fotocatalisis, pero el uso de luz visible está limitado por la banda prohibida.
- **Mecanismo:** La baja simetría permite que la dispersión de la banda sea pobre y la masa efectiva del portador sea alta.

Estructura de banda de tungsteno ortogonal y tetragonal

La banda prohibida de las formas cristalinas ortogonales y tetragonales es ligeramente inferior (2,4-2,6

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

eV) y sigue siendo una banda prohibida indirecta.

- **Relación:** La alineación octaédrica mejora la simetría, la longitud del enlace W-O tiende a ser uniforme, la dispersión de la banda mejora y la brecha de banda es ligeramente más estrecha.
- **Características:** El rango de absorción de luz se amplía ligeramente y se mejora la conductividad.
- **Ejemplo:** La forma ortorrómbica WO_3 funciona mejor en dispositivos optoelectrónicos de alta temperatura.
- **Mecanismo:** La alta simetría reduce la división de la degeneración de bandas, lo que facilita las transiciones de electrones.

Estructura de banda de trióxido de tungsteno amarillo hexagonal

La forma cristalina hexagonal (P6/mmm) tiene una banda prohibida de aproximadamente 2,7 eV y una estructura de canal unidimensional especial.

- **Relación:** El octaedro WO_6 está rodeado por un canal hexagonal, y la distribución del estado electrónico a lo largo del eje c es más continua, y puede haber una banda prohibida directa en el área local.
- **Características:** Alta eficiencia de separación de electrones y huecos y propiedades ópticas únicas.
- **Ejemplo:** El WO_3 hexagonal es más eficiente que el monoclinico en fotocatalisis.
- **Mecanismo:** La estructura de poros optimiza la disposición de las bandas y reduce la tasa de recombinación de portadores.

Vacantes de oxígeno de óxido de tungsteno y estructura de bandas

Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ o $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) alteran significativamente la estructura de la banda.

- **Relación:** Las vacantes de oxígeno introducen niveles de energía defectuosos (0,1-0,5 eV por debajo de la banda de conducción), reducen la banda prohibida (2,2-2,5 eV) y pueden convertirse en una banda prohibida directa.
- **Características:** Desplazamiento al rojo de la absorción de luz a la región de luz visible, conductividad mejorada.
- **Ejemplo:** $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ tiene un rango de respuesta más amplio en los fotodetectores.
- **Mecanismo:** Los estados defectuosos proporcionan canales electrónicos de transición adicionales.

4.3.2 La relación entre la estructura del cristal de tungsteno y el plano de transporte iónico

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) no solo afecta al transporte de electrones,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sino que también desempeña un papel decisivo en su rendimiento de transporte de iones. El transporte de iones es fundamental en aplicaciones como los electrocrómicos de tungsteno, el almacenamiento de energía (por ejemplo, baterías de litio) y los sensores. Las estructuras cristalinas están intrínsecamente vinculadas a la difusión de iones y a los procesos de incrustación/eyección a través de las propiedades del canal, la simetría y los estados defectuosos. El siguiente es un análisis detallado de los efectos de la difusión de iones y la inserción/expulsión de iones en la estabilidad estructural.

4.3.2.1 Efecto de la estructura cristalina de wolframio en la difusión de iones

La difusión de iones se refiere a la migración de iones (por ejemplo, H^+ , Li^+ , Na^+) en la red cristalina de trióxido de tungsteno amarillo, y su eficiencia está controlada directamente por la estructura cristalina, incluida la forma del cristal, el tamaño del canal y los defectos.

Tungsteno monoclinico con difusión iónica

El tungsteno monoclinico es la forma principal a temperatura ambiente, y su octaedro WO_6 está conectado en el mismo ángulo para formar una red tridimensional.

- **Efectos:** La forma cristalina monoclinica tiene una baja simetría reticular, la inclinación octaédrica da como resultado canales estrechos y discontinuos, y bajos coeficientes de difusión iónica (alrededor de 10^{-12} - 10^{-11} cm^2/s). Por ejemplo, la difusión de Li^+ en la forma monoclinica es limitada y la ruta de migración es tortuosa.
- **Ejemplo:** En electrocromismo, la velocidad de incrustación de Li^+ es lenta y el tiempo de respuesta cromocrómica es más largo.
- **Mecanismo:** La baja simetría y el octaedro apretado dificultan el paso de los iones, y la difusión depende principalmente de los espacios de la red.

Tungsteno ortogonal y tetragonal con difusión iónica

La forma cristalina ortorrómbica ($Pnma$) y la forma cristalina tetragonal ($P4/nmm$) se forman a altas temperaturas y la disposición octaédrica es más regular.

- **Efectos:** Se mejora la simetría, los canales de celosía son ligeramente más anchos y el coeficiente de difusión iónica aumenta (alrededor de 10^{-11} - 10^{-10} cm^2/s). El canal del eje C de la forma cristalina tetragonal es más abierto y la migración de iones es más suave.
- **Ejemplo:** La forma ortorrómbica WO_3 exhibe un buen rendimiento de difusión de Li^+ en conductores iónicos de alta temperatura.
- **Mecanismo:** La alta simetría reduce la barrera de difusión y mejora la conectividad de canales.

Tungsteno cristalino hexagonal con difusión iónica

El tungsteno hexagonal ($P6/mmm$) tiene una estructura de poros hexagonales única.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Efectos:** El diámetro del poro es de aproximadamente 2-3 Å, y se forma un canal unidimensional a lo largo del eje c, y el coeficiente de difusión de iones aumenta significativamente (hasta 10^{-10} - 10^{-9} cm²/s). Por ejemplo, la tasa de migración de H⁺ o Li⁺ en la forma hexagonal es mucho mayor que la de la forma monoclinica.
- **Ejemplo:** WO₃ hexagonal En los electrodos de batería de litio, la difusión de Li⁺ es rápida y el rendimiento de carga y descarga es excelente.
- **Mecanismo:** La estructura de poro abierto proporciona un camino recto y reduce la resistencia a la difusión.

Vacantes de oxígeno de óxido de tungsteno y difusión de iones

Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, W₂₀O₅₈ o W₁₈O₄₉) alteran la estructura de la red y afectan la difusión de iones.

- **efecto:** Las vacantes de oxígeno aumentan los vacíos de la red y aumentan el coeficiente de difusión (10^{-10} - 10^{-9} cm²/s). Por ejemplo, [el óxido de tungsteno púrpura](#) (W₁₈O₄₉) facilita aún más el transporte de iones.
- **Ejemplo:** W₂₀O₅₈ En electrocrómico, la incrustación de H⁺ es rápida y el tiempo de respuesta es corto.
- **MECANISMO:** Las vacantes de oxígeno actúan como canales adicionales para reducir la barrera de energía de la movilidad iónica.

Morfología del óxido de tungsteno y difusión iónica

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo a nanoescala (por ejemplo, nanotubos, esferas huecas) amplifica el efecto de difusión de iones a través de la morfología.

- **Impacto:** Los nanotubos proporcionan canales unidimensionales, las esferas huecas aumentan el espacio de difusión interno y se mejora la eficiencia de la difusión de iones.
- **Ejemplo:** Los nanotubos de cristal monoclinicos WO₃ aumentan significativamente la tasa de difusión de Na⁺ en supercondensadores.

4.3.2.2 Efecto del proceso de intercalación/extracción de iones en la estabilidad estructural del cristal de wolframio

La intercalación y extracción de iones (por ejemplo, H⁺, Li⁺, Na⁺) son procesos centrales del trióxido de tungsteno amarillo en aplicaciones electroquímicas y pueden tener efectos a corto y largo plazo en la estabilidad de la estructura cristalina, incluida la expansión de volumen, la transición de fase y la acumulación de defectos.

Estabilidad del tungsteno monoclinico

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El tungsteno monoclínico presenta desafíos estructurales durante la intercalación/extracción de iones.

- **Efectos:** Cuando se intercala una pequeña cantidad de iones (por ejemplo, Li_xWO_3 con $x < 0.1$), los parámetros de la red se expanden ligeramente (a, b, c aumentan en aproximadamente 0.1-0.5%) y la forma cristalina monoclínica permanece estable. Un gran número de incrustaciones (por ejemplo, $x > 0.3$) pueden causar cambios de fase locales a formas tetragonales o amorfas.
- **Ejemplo:** En electrocrómico, la incrustación de H^+ convierte WO_3 en H_xWO_3 , y pueden aparecer microgrietas en la red después de varios ciclos.
- **Mecanismo:** La intercalación de iones provoca el estiramiento del enlace W-O y la distorsión octaédrica se agrava. El desprendimiento restaura la estructura, pero las tensiones repetidas pueden provocar fatiga.

Estabilidad del tungsteno ortogonal y tetragonal

Las formas cristalinas ortogonales y tetragonales a altas temperaturas tienen una gran adaptabilidad a la intercalación de iones.

- **Efectos:** El canal de red es amplio, la expansión de volumen causada por la intercalación de iones es pequeña ($< 0.3\%$) y la forma cristalina permanece estable. Sin embargo, el desprendimiento a altas temperaturas puede acelerar la pérdida de oxígeno y formar defectos.
- **Ejemplo:** Forma ortorrómbica WO_3 En células de alta temperatura, no hay cambios significativos en la forma cristalina después de la incrustación de Li^+ .
- **Mecanismo:** La alta simetría distribuye la tensión y reduce el daño estructural.

Estabilidad del trióxido de tungsteno amarillo hexagonal

La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal tiene una excelente adaptabilidad a la inserción/expulsión de iones.

- **Impacto:** El poro se adapta a los iones, la expansión de volumen es mínima ($< 0.2\%$) y la alta estabilidad de los cristales. Después de varios ciclos, el orificio puede estar ligeramente bloqueado, pero la estructura general se mantiene.
- **Ejemplo:** La forma cristalina hexagonal WO_3 conserva su forma cristalina después de cientos de cargas y descargas en baterías de litio.

Estabilidad de la estructura de vacantes de oxígeno de óxido de tungsteno

El xantreo vacante de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}\text{F}$) exhibe diferentes comportamientos en la intercalación/expulsión de iones.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Impacto:** Las vacantes de oxígeno proporcionan sitios de intercalación adicionales con buena estabilidad inicial. Sin embargo, una gran cantidad de iones puede alterar aún más la red cristalina, haciendo que la fase irreversible se vuelva amorfa o de tungsteno metálico.
- **Mecanismo:** El estado defectuoso aumenta la capacidad iónica pero debilita la integridad estructural.

Impactos en la estabilidad a largo plazo

- **Efecto volumen:** La incrustación/expulsión repetida provoca ciclos de expansión-contracción de la red, acumulando microfisuras o defectos en el límite de grano.
- **Riesgo de transición de fase:** Las altas concentraciones de intercalación de iones pueden inducir transiciones de fase irreversibles (por ejemplo, monoclinico $\rightarrow$ tetragono).
- **Cambios químicos:** Los iones (por ejemplo, H^+) pueden reaccionar con el oxígeno para formar agua o un estado de bajo oxígeno WO_3 , interrumpiendo la red cristalina.

Influencia de la topografía

Las nanoestructuras (por ejemplo, nanoláminas, nanotubos) alivian los problemas de estabilidad gracias a su alta superficie específica y flexibilidad.

- **Impacto:** Las nanoláminas dispersan la tensión, los nanotubos amortiguan la expansión y la estabilidad es mejor que la de los bloques.
- **Ejemplo:** Las nanohojas monoclinicas WO_3 tienen un ciclo de vida más largo en las baterías.

Contacto de la aplicación

- Las formas hexagonales son adecuadas para requisitos de alta estabilidad de ciclo (por ejemplo, baterías).
- Las formas monoclinicas se utilizan para el transporte de iones a corto plazo (por ejemplo, electrocrómicos).
- La estructura de vacantes de oxígeno debe optimizarse para equilibrar la capacidad y la estabilidad.

4.3.3 Relación entre la estructura cristalina de wolframio y las propiedades de la superficie

La estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) está estrechamente relacionada con sus propiedades superficiales, incluida la capacidad de adsorción, el estado electrónico de la superficie y la actividad química, que afectan directamente su rendimiento en catálisis, sensores y almacenamiento de energía. La estructura cristalina está intrínsecamente ligada a estas propiedades mediante la determinación de la coordinación atómica de la superficie, la exposición del plano cristalino y la distribución de defectos. El siguiente es un análisis detallado de la adsorción superficial y el estado de los electrones superficiales.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.3.3.1 Efecto de la estructura cristalina de wolframio en la adsorción superficial

La adsorción superficial se refiere al proceso de unión de moléculas o iones (como H_2O , O_2 , CO , etc.) a la superficie del trióxido de tungsteno amarillo, y su eficiencia está controlada por la estructura cristalina, incluida la influencia de la forma cristalina, los planos cristalinos expuestos y los defectos.

Tungsteno monoclinico con adsorción superficial

El trióxido de tungsteno amarillo monoclinico (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) es la forma dominante a temperatura ambiente, y su inclinación octaédrica WO_6 forma una red tridimensional regular pero compacta.

- **Efectos:** Los planos cristalinos expuestos a la superficie (por ejemplo, (002), (020)) tienen altas densidades atómicas, un número limitado de átomos de tungsteno insaturados de coordinación (W^{6+}) y átomos de oxígeno (O^{2-}), pocos sitios de adsorción y un área de superficie específica de típicamente $2\text{-}5 \text{ m}^2/\text{g}$ (bultos). La capacidad de adsorción es moderada, dependiendo principalmente de la adsorción física.
- **Ejemplo:** Monoclinic WO_3 presenta una adsorción moderada a las moléculas de H_2O , lo que lo hace adecuado para sensores de humedad.
- **Mecanismo:** La baja simetría da como resultado una superficie plana con una distribución uniforme pero escasa de los sitios de quimisorción (por ejemplo, puentes $\text{W}^{6+}\text{-O}$).

Tungsteno ortogonal y tetragonal con adsorción superficial

La forma cristalina ortorrómbica (Pnma) y la forma cristalina tetragonal (P4/nmm) se forman a altas temperaturas y la disposición octaédrica es más regular.

- **Efectos:** Mejora de la simetría, planos cristalinos expuestos más planos (p. ej., forma de cristal tetragonal (001)), sitios no saturados de coordinación ligeramente aumentados y área de superficie específica ligeramente superior ($5\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$). Capacidad de adsorción ligeramente mejorada, especialmente para moléculas polares (por ejemplo, NH_3).
- **Ejemplo:** La forma ortorrómbica WO_3 mejora la adsorción de O_2 a altas temperaturas, lo que es adecuado para soportes de catalizadores.
- **Mecanismo:** La alta simetría aumenta la regularidad de la superficie y una distribución más uniforme de los sitios de quimisorción.

Adsorción de trióxido de tungsteno amarillo cristalino hexagonal con superficie

El tungsteno hexagonal (P6/mmm) tiene una estructura de poros hexagonales única.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Impacto:** La abertura de los poros queda expuesta a la superficie (por ejemplo, el plano cristalino (001)) y el área superficial específica aumenta significativamente ($10\text{-}30\text{ m}^2/\text{g}$), proporcionando un gran número de sitios de adsorción. Los canales internos mejoran aún más la capacidad de retención molecular y tienen una fuerte adsorción a moléculas pequeñas (como H_2 y CO).
- **Ejemplo:** El WO_3 hexagonal tiene una alta sensibilidad a la adsorción de CO en sensores de gas.
- **Mecanismo:** Los poros abiertos y los átomos insaturados de coordinación de superficie (por ejemplo, W^{6+}) trabajan sinérgicamente para promover la adsorción física y química.

Vacantes de oxígeno de óxido de tungsteno y adsorción superficial

Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ o $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) cambian la estructura cristalina y mejoran significativamente la capacidad de adsorción de la superficie.

- **Efectos:** Las vacantes de oxígeno exponen más átomos de tungsteno (W^{5+} o W^{4+}), formando fuertes sitios de adsorción y aumentando el área de superficie específica ($20\text{-}50\text{ m}^2/\text{g}$). Por ejemplo, la estructura en forma de aguja y las grietas de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ amplifican aún más la capacidad de adsorción.
- **Ejemplo:** El $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ exhibe una adsorción superior al NO_2 y se utiliza para la detección de gases.
- **MECANISMO:** Las vacantes de oxígeno actúan como sitios de ácido de Lewis para mejorar la quimisorción de las moléculas donantes de electrones (por ejemplo, NH_3).

4.3.3.2 Relación entre la estructura cristalina de wolframio y el estado electrónico de la superficie

El estado electrónico de superficie se refiere a la distribución electrónica y las características del nivel de energía de los átomos en la superficie del trióxido de tungsteno amarillo, que afecta directamente su actividad catalítica, propiedades ópticas y comportamiento electroquímico, y está estrechamente relacionado con la estructura cristalina.

Estado electrónico de superficie del tungsteno monoclinico

La superficie del tungsteno monoclinico está compuesta por un octaedro regular WO_6 .

- **Relación:** Las nubes de electrones en la superficie W^{6+} y O^{2-} están distribuidas uniformemente, la parte superior de la banda de valencia está compuesta por orbitales $\text{O}2\text{p}$ y la parte inferior de la banda de conducción está dominada por orbitales $\text{W } 5\text{d}$. La banda prohibida de la superficie es consistente con el volumen ($2.6\text{-}2.8\text{ eV}$) y no hay un estado de defecto significativo.
- **Características:** Baja actividad de electrones superficiales y limitada capacidad de transferencia de electrones.
- **Mecanismo:** La baja simetría hace que el estado electrónico de la superficie sea dispersivo pobre, careciendo de niveles de energía adicionales.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Estados electrónicos superficiales de tungsteno ortogonal y tetragonal

Las formas cristalinas ortogonales y tetragonales son más simétricas y la estructura de la superficie es más regular.

- **Relación:** La alineación octaédrica da como resultado una longitud de enlace W-O de superficie más uniforme, una distribución de nube de electrones más uniforme y una banda prohibida ligeramente más estrecha (2,4-2,6 eV). Un pequeño número de estados de defecto superficiales pueden aparecer en la superficie.
- **Características:** La eficiencia de transferencia de electrones de la superficie aumenta ligeramente y la actividad mejora.
- **Ejemplo:** La superficie ortorrómbica WO_3 tiene una migración de electrones más rápida en la catálisis a alta temperatura.
- **Mecanismo:** La alta simetría reduce la dispersión de electrones y optimiza el estado electrónico de la superficie.

Estado electrónico de superficie del trióxido de tungsteno amarillo hexagonal

La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal le da a la superficie propiedades electrónicas únicas.

- **Relación:** Los W^{6+} y O^{2-} expuestos del poro forman un centro de carga local con una banda prohibida superficial de aproximadamente 2,7 eV, lo que puede introducir una declaración superficial. La distribución de electrones es más continua a lo largo de la dirección del canal.
- **Características:** Alta actividad de electrones superficiales, eficiencia mejorada de separación electrón-hueco.
- **Ejemplo:** Las superficies hexagonales WO_3 responden más rápido en la detección fotoeléctrica.
- **Mecanismo:** La estructura de poros optimiza el camino de los electrones y reduce la tasa de recombinación.

Vacantes de oxígeno de óxido de tungsteno y estado electrónico de superficie

Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ o $\text{W}_{18}\text{O}_{48}$) alteran significativamente el estado electrónico de la superficie.

- **Relación:** Las vacantes de oxígeno exponen W^{5+} o W^{4+} , introducen niveles de energía defectuosos (0,1-0,5 eV por debajo de la banda de conducción) y reducen la banda prohibida (2,2-2,5 eV). La concentración de electrones en la superficie aumenta y la conductividad aumenta.
- **Características:** Los electrones de la superficie son extremadamente activos y es fácil de transferir con moléculas adsorbidas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Ejemplo:** Las superficies $W_{18}O_{49}$ responden fuertemente a los electrones NO_2 en un sensor de gas.
- **Mecanismo:** El estado defectuoso proporciona canales de electrones adicionales que facilitan las reacciones superficiales.

4.3.4 La relación entre la estructura cristalina de tungsteno y las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del trióxido de tungsteno amarillo (Trióxido de tungsteno amarillo, WO_3), como la dureza, el módulo elástico y la resistencia a la fractura, están estrechamente relacionadas con su estructura cristalina. La estructura cristalina determina el comportamiento de respuesta del trióxido de tungsteno amarillo bajo fuerza a través de la disposición atómica, la fuerza de enlace y la distribución de defectos. Esta conexión se analiza a continuación desde la perspectiva de la forma, morfología y defectos de los cristales.

Propiedades mecánicas del tungsteno monoclinico

El trióxido de tungsteno amarillo monoclinico (grupo espacial $P2_1/n$) es la forma principal a temperatura ambiente, y el octaedro WO_6 está conectado en el mismo ángulo para formar una red tridimensional.

- **Conexión:** La inclinación octaédrica da como resultado una baja simetría de red, una distribución desigual de los enlaces W-O (energía de enlace de aproximadamente 600-700 kJ / mol), dureza moderada (aproximadamente 4-5 en la escala de Mohs) y módulo elástico de aproximadamente 100-150 GPa. El deslizamiento del límite de grano es difícil y la resistencia a la fractura es limitada.
- **Ejemplo:** Los bloques monoclinicos WO_3 presentan fragilidad en las pruebas de compresión y son propensos a fracturarse a lo largo de los límites de grano.
- **Mecanismo:** La baja simetría concentra la tensión en la región de distorsión octaédrica, reduciendo la resistencia a la deformación.

Propiedades mecánicas del tungsteno ortogonal y tetragonal

La forma cristalina ortorrómbica ($Pnma$) y la forma cristalina tetragonal ($P4/nmm$) se forman a altas temperaturas y la disposición octaédrica es más regular.

- **Conexión:** se mejora la simetría, la distribución de enlace W-O es más uniforme, la dureza aumenta ligeramente (alrededor de 5 en la escala de Mohs) y el módulo de elasticidad puede alcanzar 150-200 GPa. La forma cristalina tetragonal es más rígida en la dirección del eje C.
- **Ejemplo:** Las películas delgadas ortorrómbicas WO_3 tienen mejor resistencia a la deformación a altas temperaturas que las películas monoclinicas.
- **Mecanismo:** La alta simetría dispersa la tensión y reduce la concentración de tensión local.

Propiedades mecánicas del trióxido de tungsteno amarillo hexagonal

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La forma cristalina hexagonal (P6/mmm) tiene una estructura de poros hexagonales.

- **Conexión:** Los poros tienen una densidad cristalina reducida (alrededor de $7,1 \text{ g/cm}^3$, inferior a la monoclinica de $7,16 \text{ g/cm}^3$) y una dureza ligeramente inferior (alrededor de 3,5-4,5 en la escala de Mohs), pero son más flexibles porque los poros amortiguan las tensiones. El módulo de elasticidad es de aproximadamente 80-120 GPa.
- **Ejemplo:** Los nanohilos hexagonales WO_3 presentan cierta tenacidad en las pruebas de flexión.
- **Mecanismo:** La estructura abierta absorbe la tensión y reduce la propagación de grietas.

Óxido de tungsteno, vacantes de oxígeno y propiedades mecánicas

Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ o $\text{W}_{18}\text{O}_{48}$) alteran la estructura cristalina y afectan las propiedades químicas.

- **Conexión:** Las vacantes de oxígeno introducen defectos, reducen la densidad de enlace W-O, reducen significativamente la dureza (alrededor de 3-4 en la escala de Mohs) y disminuyen el módulo elástico (50-100 GPa). Por ejemplo, la estructura en forma de aguja de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ es propensa a romperse.
- **Ejemplo:** $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ es propenso a desmoronarse en la molienda mecánica.
- **Mecanismo:** Los defectos destruyen la integridad de la red y aumentan los puntos de concentración de tensión.

4.3.5 La relación entre la estructura cristalina de tungsteno y las propiedades ópticas

Las propiedades ópticas del trióxido de tungsteno amarillo, incluida la absorción de luz, el índice de refracción y las propiedades electrocrómicas, están estrechamente relacionadas con su estructura cristalina. La estructura cristalina determina la interacción de los fotones con los materiales a través de la estructura de bandas y las propiedades de la superficie.

Propiedades ópticas del tungsteno monoclinico

El tungsteno monoclinico tiene una banda prohibida indirecta (2,6-2,8 eV).

- **Conexión:** La inclinación octaédrica hace que la nube de electrones se distribuya de manera desigual, y la absorción de luz se encuentra principalmente en las regiones ultravioleta y casi visible ($<450 \text{ nm}$), que es de color amarillo claro. El índice de refracción es de aproximadamente 2.2-2.4 y la respuesta electrocrómica es moderada (el color cambia de amarillo a azul verdoso).
- **Ejemplo:** Monoclinic WO_3 tiene una eficiencia de decoloración estable pero más lenta en vidrio inteligente.
- **Mecanismo:** La baja simetría conduce a una dispersión de banda deficiente y una eficiencia de transición óptica limitada.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Propiedades ópticas del tungsteno ortogonal y tetragonal

Las formas cristalinas ortogonales y tetragonales son más simétricas y la banda prohibida es ligeramente más estrecha (2,4-2,6 eV).

- **Contacto:** Borde de absorción de luz ligeramente desplazado al rojo (hasta 480 nm), color naranja amarillento. El índice de refracción es ligeramente más alto (2.3-2.5) y la velocidad de respuesta electrocrómica es más rápida.
- **Ejemplo:** La forma ortorrómbica WO_3 presenta una respuesta a la luz más amplia en ópticas de alta temperatura.
- **Mecanismo:** La alta simetría mejora la continuidad de la banda y promueve la excitación de fotones.

Propiedades ópticas del trióxido de tungsteno amarillo cristalino hexagonal

La estructura de poros hexagonales le confiere propiedades ópticas únicas.

- **Contacto:** La banda prohibida es de aproximadamente 2.7 eV, y la eficiencia de absorción de luz se mejora por la dispersión del poro, y el color es amarillo claro. Excelentes propiedades electrocrómicas debido a una intercalación iónica más rápida.
- **Ejemplo:** La forma hexagonal WO_3 tiene una alta tasa de utilización de luz en fotocatalisis.
- **Mecanismo:** La estructura de poros optimiza la trayectoria del fotón y reduce la tasa de recombinación electrón-hueco.

Óxido de tungsteno: vacantes de oxígeno y propiedades ópticas

Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, $W_{20}O_{58}$ o $W_{18}O_{48}$) alteran significativamente las propiedades ópticas.

- **Contactos:** Los estados defectuosos reducen la banda prohibida (2,2-2,5 eV), desplazan al rojo la absorción de luz a la región visible (500-600 nm) y oscurecen el color (por ejemplo, azul o violeta). La respuesta electrocrómica es más rápida.
- **Mecanismo:** Los niveles de energía de los defectos proporcionan vías de transición adicionales.

4.3.6 Relación entre la estructura cristalina de wolframio y las propiedades catalíticas

Las propiedades catalíticas del trióxido de tungsteno amarillo, incluidas las capacidades fotocatalíticas, electrocatalíticas y termocatalíticas, están estrechamente relacionadas con su estructura cristalina. La estructura cristalina determina la eficiencia catalítica a través de los sitios tensioactivos, la transferencia de electrones y la capacidad de adsorción.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Propiedades catalíticas del tungsteno monoclinico

El monoclinico WO_3 tiene un sitio tensoactivo limitado.

- **Contacto:** Banda prohibida 2,6-2,8 eV, fotocatalisis limitada a la luz UV, moderada capacidad de adsorción superficial (superficie específica 2-5 m^2/g). La actividad catalítica depende principalmente de los sitios W^{6+} y O^{2-} .
- **Mecanismo:** La baja simetría limita la separación entre electrones y huecos, y los loci de superficie están escasamente distribuidos.

Propiedades catalíticas del tungsteno ortogonal y tetragonal

Las formas cristalinas ortogonales y tetragonales tienen una alta simetría y una superficie más regular.

- **Conexión:** La banda prohibida es ligeramente más estrecha (2,4-2,6 eV), la eficiencia fotocatalítica aumenta ligeramente, los sitios de superficie se distribuyen uniformemente y se mejora la actividad termocatalítica.
- **MECANISMO:** La alta simetría promueve la transferencia de electrones y el sitio tensoactivo es más eficiente.

Propiedades catalíticas del trióxido de tungsteno amarillo hexagonal

La estructura de poros de la forma de cristal hexagonal mejora significativamente el rendimiento catalítico.

- **Conexión:** La alta superficie específica (10-30 m^2/g) y los poros proporcionan un gran número de sitios de adsorción, una alta eficiencia de separación de electrones y huecos y una excelente actividad fotocatalítica.
- **Mecanismo:** Los poros mejoran la adsorción molecular y la utilización de fotones.

Óxido de tungsteno: vacantes de oxígeno y propiedades catalíticas

Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, $W_{20}O_{58}$ o $W_{18}O_{47}$) aumentan en gran medida la actividad catalítica.

- **Contacto:** Las vacantes de oxígeno exponen W^{5+}/W^{4+} , formando un sitio fuertemente activo, reduciendo la banda prohibida (2,2-2,5 eV) y la expansión fotocatalítica a la luz visible. Alta superficie específica.
- **Mecanismo:** El estado defectuoso promueve la transferencia de electrones y mejora la adsorción y la reacción.

4.4 Determinación experimental de la estructura cristalina del wolframio

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La determinación de la estructura cristalina del trióxido de tungsteno amarillo (Trióxido de tungsteno amarillo, WO_3) es la base para estudiar sus propiedades y aplicaciones, basándose en una variedad de técnicas experimentales para revelar la disposición atómica, los parámetros de la red y las características de fase. La difracción de rayos X (XRD) y la difracción de neutrones son dos tecnologías básicas que proporcionan información detallada sobre la estructura cristalina a través de diferentes principios. Se discutirán en detalle los principios y aplicaciones de la difracción de rayos X y el papel de la difracción de neutrones en la determinación de la estructura del trióxido de tungsteno amarillo.

4.4.1 Principios de la tecnología de difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica más utilizada para determinar la estructura de los cristales amarillos de trióxido de tungsteno, que utiliza el efecto de interferencia de los rayos X y la dispersión de los átomos en el cristal para obtener información como los parámetros de la red, los grupos espaciales y las posiciones atómicas.

La difracción de rayos X se basa en la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), donde:

- λ : la longitud de onda de los rayos X (radiación Cu $K\alpha$ comúnmente utilizada, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).
- d : Espaciado del plano de cristal.
- θ : Ángulo de incidencia y ángulo del plano cristalino.
- n : orden de difracción (entero). Cuando los rayos X irradian el cristal de tungsteno, los átomos lo dispersan y las ondas dispersas que cumplen las condiciones de Bragg producen interferencia constructiva, formando picos de difracción. La posición (ángulo 2θ), la intensidad y la forma de los picos de difracción reflejan la información de la estructura cristalina.

Proceso experimental de la técnica de difracción de rayos X

1. **Preparación** de la muestra: Coloque una muestra de trióxido de tungsteno amarillo (por ejemplo, polvo, película delgada o monocristal) en la etapa de muestra para asegurar una superficie plana. Las muestras de polvo deben molerse a la escala de micras para reducir la orientación de preferencia.
2. **Irradiación de rayos X**: Los rayos X monocromáticos se producen utilizando un tubo de rayos X (como un objetivo de Cu) para irradiar la muestra, rotar la muestra o un detector para escanear en diferentes ángulos (2θ suele ser de 5° a 90°).
3. **Recopilación de datos**: El detector registra la intensidad y la posición de los picos de difracción para generar un patrón de difracción.
4. **Análisis de datos**:
 - **Posición del pico**: Calcule el espaciado del plano cristalino d de acuerdo con la ley de Bragg y determine el sistema cristalino y los parámetros de la red.
 - **Intensidad máxima**: refleja la posición atómica y la densidad plana y se utiliza para el refinamiento estructural.
 - **Forma del pico**: Se analiza el tamaño de grano (por fórmula de Scherrer) y la tensión.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Aplicación de la tecnología de difracción de rayos X en trióxido de tungsteno amarillo

- **Identificación de la forma cristalina:** El tungsteno tiene picos de difracción característicos en monoclínico ($P2_1/n$), ortorrómbico ($Pnma$) o hexagonal ($P6/mmm$). Por ejemplo, los picos (002), (020) y (200) de la forma cristalina monoclínica aparecen a $2\theta \approx 23,1^\circ$, $23,6^\circ$ y $24,4^\circ$ ($\text{Cu K}\alpha$), respectivamente.
- **Parámetros de red:** Se determinaron los datos de difracción $a=7.306 \text{ \AA}$, $b=7.540 \text{ \AA}$, $c=7.692 \text{ \AA}$ y $\beta=90.91^\circ$ de la forma cristalina monoclínica.
- **Estudios de transición de fase:** La DRX puede rastrear la transición de las formas de cristales monoclínicos $\rightarrow$ ortogonales $\rightarrow$ tetragonales a medida que aumenta la temperatura.
- **Análisis de defectos:** Las vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$) causan un ligero cambio en la posición máxima o un cambio en la intensidad.

Ventajas y limitaciones de las técnicas de difracción de rayos X

- **Ventajas:** Popularización del equipo, fácil operación, adecuado para la determinación rápida de la forma y los parámetros del cristal; Sensible a elementos pesados (por ejemplo, tungsteno) y tiene una fuerte señal de difracción.
- **Limitaciones:** Débil capacidad de dispersión de elementos ligeros (como el oxígeno) y es difícil determinar con precisión la posición de los átomos de oxígeno; Resolución limitada para estructuras complejas o nanomuestras.

En el estudio de la calcinación de trióxido de tungsteno amarillo por [paratungstato de amonio](#), la XRD confirmó que el producto era monoclínico a 500°C , la posición del pico era consistente con la tarjeta estándar (JCPDS 43-1035) y el tamaño de grano se estimó en 50-100 nm por la fórmula de Scherrer.

4.4.2 Aplicación de la tecnología de difracción de neutrones en la determinación de estructuras

La difracción de neutrones obtiene información detallada sobre la estructura de los cristales de tungsteno a través de la dispersión de neutrones y núcleos, lo que es particularmente ventajoso para determinar la posición y la estructura de defectos de elementos ligeros como el oxígeno.

La difracción de neutrones también se basa en la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), pero utiliza un haz de neutrones (generalmente $0,5\text{-}5 \text{ \AA}$) en lugar de rayos X. Los neutrones interactúan con el núcleo, se dispersan independientemente del número atómico y son sensibles a elementos ligeros como el oxígeno. Los neutrones también tienen propiedades de dispersión magnética, que se pueden usar para estudiar estructuras magnéticas (el sabor del tungsteno es diamagnético, esta función rara vez se usa).

Proceso experimental de la técnica de difracción de neutrones

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1. **Preparación de la muestra:** Las muestras de tungsteno deben ser polvos o cristales individuales con un gran volumen (generalmente unos pocos gramos) debido al bajo flujo del haz de neutrones. La muestra debe empaquetarse en un recipiente sin absorción de neutrones (por ejemplo, un tanque de vanadio).
2. **Irradiación de neutrones:** Se generan neutrones calientes o fríos en una fuente de neutrones (como un reactor nuclear o una fuente de espalación), monocromatizados para irradiar la muestra, y los datos de difracción se recopilan en un ángulo de barrido (2θ).
3. **Recopilación de datos:** Los picos de difracción se registran utilizando un detector de neutrones (por ejemplo, contador de ^3He) para generar espectros de alta resolución.
4. **Análisis de datos: Refinamiento de Rietveld:** Ajuste del patrón de difracción para determinar los parámetros de la red, las posiciones atómicas y la ocupación. **Posición del oxígeno:** Determinación precisa de las coordenadas y los parámetros de vibración térmica de los átomos de oxígeno. **Análisis de defectos:** Detección de la distribución de vacantes de oxígeno o átomos dopados.

Aplicación de la técnica de difracción de neutrones en trióxido de tungsteno amarillo

- **Posicionamiento del átomo de oxígeno:** la difracción de neutrones tiene una fuerte capacidad de dispersión de los átomos de oxígeno, que puede determinar con precisión la posición de Wyckoff (como la posición 4e) de los átomos de oxígeno en forma de cristal monoclinico y resolver la diferencia entre el oxígeno puente y el oxígeno terminal.
- **Confirmación de formas cristalinas:** Verificación de grupos espaciales y parámetros reticulares de formas cristalinas monoclinicas, ortogonales o hexagonales. Por ejemplo, la estructura de poros de una forma cristalina hexagonal confirma sus características de canal del eje c por difracción de neutrones.
- **Análisis de vacantes de oxígeno:** En $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ o $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, la difracción de neutrones cuantifica la proporción de vacantes de oxígeno (por ejemplo, índice de oxígeno 2,9 o 2,72), revelando el efecto de los defectos en la red cristalina.
- **Estudios de transición de fase:** Trace la transición de la forma cristalina triclinica (P1) a baja temperatura y analice el reordenamiento atómico del oxígeno.
- **Nanoestructura:** Combinada con la dispersión de neutrones, se estudiaron los defectos superficiales y las características del límite de grano de la nano-xantret.

Ventajas y limitaciones de la difracción de neutrones

- **Ventajas:** Sensible a elementos ligeros (como el oxígeno), adecuado para la determinación precisa de la posición y la dinámica de los átomos de oxígeno en trióxido de tungsteno amarillo; Penetra en muestras gruesas y es adecuado para análisis a granel; Se pueden detectar las vacantes de oxígeno y los efectos del dopaje.
- **Limitaciones:** Las fuentes de neutrones son escasas y el costo experimental es alto; Se requieren grandes volúmenes de muestra; La resolución de los elementos antipesados como el tungsteno no es tan buena como la de la XRD.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Complementariedad de las técnicas de difracción de neutrones con XRD

- **XRD:** Determinación rápida de la forma cristalina y los parámetros de la red para la localización de elementos pesados como el tungsteno.
- **Difracción de neutrones:** Determinación precisa de la posición y los defectos del átomo de oxígeno, adecuada para el análisis de estructuras complejas.
- **Uso combinado:** XRD proporciona estructura preliminar, refinamiento de difracción de neutrones, ubicación de oxígeno y defectos. Por ejemplo, los parámetros de red de la forma monoclinica WO_3 se determinan mediante XRD, y los parámetros de vibración térmica del átomo de oxígeno se optimizan mediante difracción de neutrones.

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 Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 5 Propiedades físicas y químicas del trióxido de tungsteno amarillo

Como un importante óxido de metal de transición, las propiedades físicas y químicas del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) determinan directamente su potencial de aplicación en la industria, la investigación científica y los campos de alta tecnología. En este capítulo, discutiremos en detalle las propiedades del trióxido de tungsteno amarillo y su relación con la estructura cristalina y las condiciones de preparación desde tres aspectos: apariencia y color, densidad/gravedad específica y estabilidad térmica.

5.1 Apariencia y color del tungsteno

La apariencia y el color del tungsteno son las propiedades físicas más intuitivas, que se ven afectadas por factores como la estructura cristalina, el tamaño de las partículas, las impurezas y el contenido de oxígeno, y muestran un rendimiento diversificado en diferentes condiciones.

Características de apariencia del trióxido de tungsteno amarillo

- **Morfología:** El sabor a tungsteno suele estar presente en forma de polvo, y la morfología de las partículas varía según el método de preparación. El trióxido de tungsteno amarillo a granel es un poliedro irregular, y el trióxido de tungsteno amarillo a nanoescala puede ser granular, en escamas, lineal o similar a una flor.
- **Tamaño de partícula:** la mayoría de las partículas de trióxido de tungsteno amarillo industrial tienen un nivel de micras, y el trióxido de tungsteno amarillo nano de laboratorio puede ser tan pequeño como 10-100 nm.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Características de la superficie:** La microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró que la planitud de la superficie del tungsteno cambiaba con la forma cristalina, la superficie de la forma cristalina monoclinica era rugosa y la forma cristalina hexagonal podría tener aberturas de poro.

Características de color del trióxido de tungsteno amarillo

- **Color típico:** El trióxido de tungsteno amarillo puro es de color amarillo claro a amarillo brillante como resultado de su banda prohibida (2,6-2,8 eV) que absorbe la luz ultravioleta y casi visible.
- **Influencia de la polimorfa:**
 - **Forma monoclinica:** amarillo claro o amarillo verdoso, con ligeras variaciones en la dispersión de la luz debido a la inclinación octaédrica.
 - **Forma ortorrómbica:** naranja amarillento con una banda prohibida ligeramente más estrecha (2,4-2,6 eV) y bordes de absorción desplazados al rojo.
 - **Forma cristalina tetragonal:** amarillo oscuro, el color se profundiza por una simetría mejorada.
 - **Forma de cristal hexagonal:** amarillo claro, la dispersión de poros mejora el brillo.
- **Efecto de la vacante de oxígeno:** cuando el contenido de oxígeno disminuye (por ejemplo, $W_{20}O_{58}$ es azul, $W_{18}O_{49}$ es púrpura), el color cambia significativamente y la banda prohibida se reduce (2.2-2.5 eV) debido al estado defectuoso, y la absorción se expande a la región visible.
- **Efectos de las impurezas:** Las trazas de impurezas de hierro (Fe) o molibdeno (Mo) pueden hacer que el color sea marrón amarillento o amarillo grisáceo. Por ejemplo, el tungsteno con 0,01% de Fe es de color ligeramente más oscuro.
- **Influencia de la temperatura de preparación:** la calcinación a alta temperatura (>740 °C) genera una forma cristalina ortogonal o tetragonal, y el color se profundiza; El método hidrotermal a baja temperatura (<200 °C) consiste principalmente en nanoestructuras de color amarillo claro.
- **Efecto de la atmósfera de preparación:** la atmósfera reductora (por ejemplo, H_2) produce óxido de tungsteno azul o púrpura, y la atmósfera oxidante (por ejemplo, aire) permanece amarilla.

5.2 Densidad/gravedad específica del wolframio

La densidad (o gravedad específica) del tungsteno es un parámetro importante de sus propiedades físicas, que refleja la compacidad de la estructura cristalina y la disposición de los átomos, que se ve afectada por la forma y los defectos del cristal.

Definición de densidad

- **Gravedad específica:** La densidad relativa al agua, sin unidades, que se discute aquí sobre una base equivalente a la densidad.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Densidad teórica:** El peso molecular de WO_3 es de 231,84 g/mol según los parámetros de red y los cálculos de peso molecular.

Densidad del tungsteno monoclinico

- **Valor:** La densidad teórica es de aproximadamente 7,16 g/cm³ y el valor experimental es cercano a 7,1-7,2 g/cm³.
- **Razón:** El octaedro WO_6 de forma cristalina monoclinica ($P2_1/n$) está conectado por coangular para formar una estrecha red tridimensional, y los parámetros de la red ($a = 7.306 \text{ \AA}$, $b = 7.540 \text{ \AA}$, $c = 7.692 \text{ \AA}$) determinan el número de átomos por unidad de volumen.
- **Mediciones:** Refinamiento de los parámetros de la red por difracción de rayos X (XRD), combinado con cálculos de masa.

Densidad del tungsteno ortogonal y tetragonal

- **Valores:** La forma ortorrómbica ($Pnma$) es de aproximadamente 7,15 g/cm³, y la forma tetragonal ($P4/nmm$) es ligeramente inferior (7,12-7,15 g/cm³).
- **Causas:** Se mejora la simetría, la disposición octaédrica es más regular, pero el volumen de la celosía se expande ligeramente, lo que resulta en una ligera disminución de la densidad.
- **Medición:** El cálculo después de la XRD a alta temperatura confirma la forma del cristal.

Densidad del trióxido de tungsteno amarillo hexagonal

- **Valor:** alrededor de 7,1 g/cm³, ligeramente inferior a la forma cristalina monoclinica.
- **Razón:** La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal ($P6/mmm$) reduce la masa por unidad de volumen, y los parámetros de la red ($a = 7.298 \text{ \AA}$, $c = 3.899 \text{ \AA}$) muestran apertura.
- **Mediciones:** Difracción de neutrones combinada con validación de modelos cristalinos.

Vacantes y densidad de oxígeno de óxido de tungsteno

- **Valores:** Por ejemplo, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ (índice de oxígeno 2,9) es de aproximadamente 6,8-7,0 g/cm³, y $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (índice de oxígeno 2,72) es menor (aproximadamente 6,5-6,8 g/cm³).
- **Causas:** Las vacantes de oxígeno reducen el peso molecular y aumentan los defectos de red, disminuyendo la densidad.

Morfología y densidad del óxido de tungsteno

- **Nanoestructuras:** La densidad aparente del trióxido de tungsteno nanoamarillo (por ejemplo, nanopartículas, nanotubos) es inferior al valor teórico (5-6 g/cm³) debido a los efectos de los poros o de la superficie.
- **Bloque:** cerca de la densidad teórica, pocos poros.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Método de medición de la densidad de óxido de tungsteno

- **Arquímedes:** Inmersión en líquido para medir volumen y masa, apto para bloques.
- **Método de desplazamiento de helio:** determinación de la densidad verdadera, adecuado para polvos.

5.3 Estabilidad térmica del trióxido de tungsteno amarillo

La estabilidad térmica del trióxido de tungsteno amarillo se refiere a su estructura y estabilidad química a altas temperaturas, que está estrechamente relacionada con la estructura cristalina, el contenido de oxígeno y las condiciones de preparación.

Estabilidad térmica del tungsteno monoclinico

- **Rango:** Extremadamente estable a temperatura ambiente hasta 330 °C, punto de fusión de 1473 °C.
- **Cambio:** Por encima de 330 °C cambia a forma cristalina ortogonal (Pnma), y por encima de 740 °C cambia a forma cristalina tetragonal (P4/nmm), pero la composición química (WO_3) permanece sin cambios.
- **Ejemplo:** El monoclinico WO_3 se calcina en el aire a 500 °C durante varias horas y la estructura permanece intacta.
- **Mecanismo:** La conexión coangular del octaedro WO_6 proporciona una alta energía de enlace y el estado de saturación de oxígeno evita la descomposición.

Estabilidad térmica del tungsteno ortogonal y tetragonal

- **Rango:** La forma cristalina ortorrómbica es estable a 330-740 °C, la forma cristalina tetragonal es estable a 740-1473 °C.
- **Cambio:** La forma cristalina monoclinica se restaura después de enfriarse por debajo de 330 °C, lo que indica que la forma cristalina a alta temperatura es metaestable.
- **Ejemplo:** La forma ortorrómbica WO_3 se mantiene en una atmósfera oxidante a 600 °C durante varias horas sin descomponerse.
- **Mecanismo:** La disposición octaédrica altamente simétrica se adapta a las altas temperaturas, pero la atmósfera aeróbica se mantiene.

Estabilidad térmica del trióxido de tungsteno amarillo hexagonal

- **Rango:** Estable a 200-600 °C, por encima de 600 °C puede convertirse en forma de cristal monoclinico.
- **Cambio:** La estructura de los poros es fácil de colapsar a altas temperaturas y pierde sus características hexagonales.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Ejemplo:** La forma hexagonal WO_3 es estable en productos hidrotermales a 400 °C y se convierte en monoclinica después de la calcinación a 800 °C.
- **Mecanismo:** Se reduce la densidad de los poros y la vibración térmica es fácil de destruir su estructura abierta.

Óxido de tungsteno, vacantes de oxígeno y estabilidad térmica

- **Rango:** Las estructuras de vacantes de oxígeno (como $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) son más estables a 300-500 °C y son fáciles de oxidar o descomponer por encima de este rango.
- **Variación:** En una atmósfera oxidante, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ se puede oxidar a WO_3 ; En una atmósfera reductora, es posible reducir aún más a W o WO_2 .
- **Mecanismo:** Las vacantes de oxígeno reducen la energía de enlace y disminuyen la estabilidad térmica.

Efecto de las condiciones de preparación en la estabilidad térmica del óxido de tungsteno

- **Atmósfera:** La atmósfera oxidante (por ejemplo, O_2) mantiene la estabilidad de WO_3 , la atmósfera reductora (por ejemplo, H_2) reduce la estabilidad.
- **Temperatura:** La alta temperatura induce un cambio de fase o descomposición.
- **Morfología:** Debido al efecto superficial, la estabilidad térmica de las nanoestructuras es menor que la de los cuerpos a granel.

Método para medir la estabilidad térmica del óxido de tungsteno

- **Análisis termogravimétrico (TGA):** Determinación de la masa en función de la temperatura para evaluar el punto de descomposición.
- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** Detecta la temperatura de cambio de fase.
- **XRD de alta temperatura:** Seguimiento en tiempo real de los cambios de polimorfos.

5.3.1 Punto de fusión del trióxido de wolframio amarillo

El punto de fusión del trióxido de tungsteno amarillo (Yellow tungsten trioxide, WO_3) es un indicador importante de su estabilidad térmica, reflejando el límite físico de su estructura cristalina a temperaturas extremadamente altas. El punto de fusión está estrechamente relacionado con la forma del cristal, la fuerza de unión y las condiciones experimentales.

Valor del punto de fusión del trióxido de tungsteno amarillo

- **Punto de fusión estándar:** El punto de fusión del trióxido de tungsteno amarillo generalmente se determina en 1473 °C (1746 K), que es la temperatura de fusión de la forma monoclinica WO_3 a una presión atmosférica estándar (0,1 MPa).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Medición experimental:** La calorimetría diferencial de barrido (DSC) o los experimentos en hornos de alta temperatura confirmaron que a unos 1473 °C, el trióxido de tungsteno amarillo cambió de un estado sólido a un estado líquido y perdió su estructura cristalina.

Efecto de la forma cristalina en el punto de fusión del trióxido de tungsteno amarillo

- **Forma cristalina monoclinica:** como fase estable a temperatura ambiente, el punto de fusión es de 1473 °C. El octaedro WO_6 está formado por una red tridimensional de conexiones coangulares que proporcionan altas energías de enlace (enlaces W-O de aproximadamente 600-700 kJ/mol), lo que les permite mantener su integridad estructural a altas temperaturas.
- **Formas cristalinas ortogonales y tetragonales:** Estas fases de alta temperatura son estables en el rango de 330-740 °C (ortogonal) y 740-1473 °C (cuadrigón), pero se funden directamente cerca del punto de fusión sin diferencias significativas en el punto de fusión.
- **Forma cristalina hexagonal:** La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal puede colapsar a una forma cristalina monoclinica a 600-800 °C, y el punto de fusión final sigue siendo 1473 °C.

Efecto de las condiciones de preparación en el punto de fusión del trióxido de tungsteno amarillo

- **Atmósfera:** En una atmósfera oxidante como el aire o el O_2 , el punto de fusión es estable a 1473 °C. En una atmósfera reductora (por ejemplo, H_2), el tungsteno puede descomponerse en óxido de tungsteno con bajo contenido de oxígeno (por ejemplo, WO_2) o tungsteno metálico (W) a temperaturas más bajas, en lugar de fundirse directamente.
- **Presión:** A alta presión, el punto de fusión puede aumentar ligeramente y la fuerza del enlace W-O se ve reforzada por la compresión de la red, pero los datos son escasos.
- **Impurezas:** Las trazas de impurezas (por ejemplo, Fe, Mo) pueden reducir el punto de fusión en varios grados porque interrumpen la regularidad de la red.

Método de medición del punto de fusión del tungsteno

- **DSC:** Calentar la muestra para que se derrita y registrar la posición del pico endotérmico.
- **Microscopio de alta temperatura:** Observe los cambios morfológicos de la muestra y confirme el punto de fusión.
- **Análisis termogravimétrico (TGA):** Combinado con cambios de masa, se excluye la interferencia de descomposición.

El mecanismo del punto de fusión del trióxido de tungsteno amarillo.

El alto punto de fusión se debe a la fuerte naturaleza covalente e iónica de los enlaces W-O, así como a la estrecha disposición de los octaedros WO_6 . Cuando se funde, la red octaédrica se rompe y los átomos entran en un estado líquido desordenado.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.3.2 Temperatura de descomposición del wolframio

La temperatura de descomposición del trióxido de tungsteno amarillo se refiere a la temperatura a la que pierde átomos de oxígeno o se transforma en otros compuestos en condiciones específicas, lo que está estrechamente relacionado con la estabilidad térmica. El comportamiento de la descomposición se ve afectado significativamente por la atmósfera y la forma de los cristales.

El valor de la temperatura de descomposición del tungsteno.

- **Atmósfera oxidante:** En el aire o en el O_2 , el trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) no se descompone hasta el punto de fusión ($1473\text{ }^{\circ}C$). Su estado de saturación de oxígeno lo hace químicamente estable.
- **Atmósfera reductora:** en la atmósfera de H_2 o CO , la temperatura de descomposición del trióxido de tungsteno amarillo se reduce significativamente y se descompone en óxido de tungsteno con bajo contenido de oxígeno o tungsteno
 - o $WO_3 \rightarrow WO_{2.9}(W_{20}O_{58})$: 约 $400-600^{\circ}C$.
 - o $WO_3 \rightarrow WO_2$: $800-1000^{\circ}C$.
 - o $WO_3 \rightarrow W$: $1000-1200^{\circ}C$.
- **Condiciones de vacío:** A baja presión, la temperatura de descomposición es de aproximadamente $1200-1300\text{ }^{\circ}C$, generando WO_2 o gases WO_3 volátiles.

Efecto de la forma cristalina en la temperatura de descomposición del trióxido de tungsteno amarillo

- **Forma cristalina monoclinica:** estabilizado hasta el punto de fusión en una atmósfera oxidante, puede producirse una pérdida de oxígeno a $400\text{ }^{\circ}C$ en una atmósfera reductora y se forma óxido de tungsteno azul.
- **Forma de cristal hexagonal:** La estructura de los poros facilita la pérdida de oxígeno en la atmósfera reductora y la temperatura de descomposición es ligeramente inferior (alrededor de $350-500\text{ }^{\circ}C$).
- **Estructura de vacante de oxígeno:** Si $W_{18}O_{49}$ está a $300-400\text{ }^{\circ}C$, puede descomponerse aún más porque ya está defectuoso.

Efecto de las condiciones de preparación sobre la temperatura de descomposición del trióxido de tungsteno amarillo

- **Atmósfera:** Cuanto más reducible (por ejemplo, cuanto mayor sea la concentración de H_2), menor será la temperatura de descomposición. Las atmósferas oxidantes inhiben la descomposición.
- **Tasa de temperatura:** El calentamiento rápido puede retrasar la descomposición debido al retraso cinético.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Impurezas:** La temperatura de descomposición del trióxido de tungsteno amarillo que contiene Fe o C disminuye en condiciones reductoras, debido a la pérdida de oxígeno catalizada por las impurezas.

Método de medición de la temperatura de descomposición del tungsteno.

- **TGA:** La calidad de la grabación disminuye con la temperatura y se identifica el punto de inicio de la descomposición.
- **XRD:** Análisis en tiempo real a alta temperatura de las transformaciones del producto, como WO₂ o W.
- **Espectrometría de masas (MS):** Detección de gases (por ejemplo, O₂) liberados por descomposición.

Mecanismo de la temperatura de descomposición del trióxido de tungsteno amarillo

El proceso de descomposición es una reacción escalonada de pérdida de oxígeno:

- $WO_3 + H_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (Formación de vacantes de oxígeno).
- $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ (reducción total). Termodinámicamente, la disminución de la presión parcial del oxígeno impulsa la descomposición, que está controlada dinámicamente por la atmósfera y la temperatura.

5.3.3 Coeficiente de dilatación térmica del wolframio

El coeficiente de expansión térmica (CTE) del trióxido de tungsteno amarillo mide el grado de expansión de su volumen o longitud con el aumento de la temperatura, que está relacionado con las características de simetría y unión de la estructura cristalina.

El valor del coeficiente de expansión térmica del sabor de tungsteno.

- **Forma cristalina monoclinica:**
 - Coeficiente de dilatación térmica lineal (α): aprox. $8-12 \times 10^{-6} K^{-1}$ (20-300°C).
 - Anisotropía: Ligeras diferencias a lo largo de los ejes a, b y c (alrededor de $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ en el eje a, alrededor de $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ en el eje c), y la red es asimétrica debido a la inclinación octaédrica.
- **Forma ortorrómbica:** alrededor de $7-10 \times 10^{-6} K^{-1}$ (330-740 °C), la simetría mejora y la expansión es más uniforme.
- **Forma tetragonal:** aprox. $6-9 \times 10^{-6} K^{-1}$ (740-1473°C), expansión del eje c ligeramente mayor.
- **Forma hexagonal:** alrededor de $10-14 \times 10^{-6} K^{-1}$, la estructura de poros hace que la expansión sea ligeramente mayor.

Efecto de la forma cristalina en el valor del coeficiente de expansión térmica del trióxido de tungsteno amarillo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Forma cristalina monoclinica:** la baja simetría conduce a la expansión anisotrópica y la rigidez del enlace W-O limita la expansión.
- **Formas cristalinas ortogonales y tetragonales:** La alta simetría da como resultado una expansión más uniforme y una mayor capacidad de ajuste de la longitud de enlace.
- **Forma de cristal hexagonal:** Los poros reducen la densidad y la vibración térmica hace que el coeficiente de expansión sea ligeramente mayor, pero la estructura puede colapsar a altas temperaturas.

Efecto de las condiciones de preparación en el valor del coeficiente de expansión térmica del tungsteno

- **Rango de temperatura:** En el punto de transición de fase, el coeficiente de expansión puede cambiar bruscamente, causando cambios de volumen debido a la transformación de la forma cristalina.
- **Morfología:** El nano-tungsteno (por ejemplo, nanopartículas) puede tener un coeficiente de expansión ligeramente más alto (10-15% de aumento) debido a los efectos de la superficie.
- **Impurezas:** El dopaje (por ejemplo, Na⁺) puede alterar la fuerza de unión y afectar el comportamiento de expansión.

Un método para medir el valor del coeficiente de expansión térmica del tungsteno.

- **XRD de alta temperatura:** determine los parámetros de la red en función de la temperatura y calcule $\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T)$.
- **Análisis termomecánico (TMA):** Medición directa de los cambios en la longitud de la muestra.
- **Dilatómetro:** Registra la expansión volumétrica del material a granel.

La expansión térmica se debe al aumento de la vibración térmica del enlace W-O, con un ligero aumento en la longitud del enlace (aproximadamente 0,001-0,002 Å / 100 °C) a medida que aumenta la temperatura. La forma cristalina de alta simetría reduce la amplitud de expansión al distribuir uniformemente la energía de vibración; Los agujeros o defectos amplifican el efecto de vibración.

5.4 Solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo

La solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo (Yellow tungsten trioxide, WO₃) es un aspecto importante de sus propiedades químicas, lo que refleja su estabilidad y reactividad bajo diferentes solventes y condiciones. La solubilidad se ve afectada significativamente por la estructura cristalina, el tamaño de partícula y el entorno químico.

Solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo en agua

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Solubilidad:** La solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo en agua pura es muy baja, alrededor de 0,02 g/L (20 °C, pH≈7), que es un compuesto poco soluble.
- **Razón:** La estructura cristalina de WO₃ está formada por la conexión conforme del octaedro WO₆ para formar una red tridimensional estable, y el enlace W-O (la energía del enlace es de aproximadamente 600-700 kJ / mol) no se rompe fácilmente por las moléculas de agua.
- **Mecanismo:** Las moléculas de agua no pueden coordinar eficazmente los átomos de tungsteno y carecen de suficiente impulso químico para disociar la red.

Solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo en soluciones ácidas

- **Ácidos débiles (por ejemplo, ácido acético):** la solubilidad sigue siendo baja (<0,1 g/L) porque no es lo suficientemente ácido como para romper el enlace W-O.
- **Ácidos fuertes (p. ej., HCl, H₂SO₄):** la solubilidad aumenta ligeramente, pero sigue siendo limitada (alrededor de 0,1 a 0,5 g/L). Algunos WO₃ pueden convertirse en ácido tungstico soluble (H₂WO₄), pero la reacción es lenta.
- **MECANISMO:** El H⁺ en los ácidos fuertes ataca a los átomos de oxígeno de la superficie para formar H₂WO₄, pero la estabilidad interna de la red cristalina es alta.

Solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo en solución alcalina

- **Solubilidad:** La solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo en bases fuertes (como NaOH, KOH) mejora significativamente y se genera tungstato soluble (como Na₂WO₄). En 1 M NaOH, la solubilidad puede alcanzar decenas de g/L.
- **Reacción:** $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- **Ejemplo:** La forma monoclinica WO₃ se disuelve completamente en unas pocas horas en una solución hirviendo de NaOH al 10%.
- **Mecanismo:** OH⁻ ataca el enlace W-O, destruye la estructura octaédrica y genera iones WO₄²⁻, y la solubilidad aumenta con el aumento de la concentración de álcali y la temperatura.

Solubilidad del tungsteno en disolventes orgánicos

- **Solubilidad:** casi insoluble en disolventes orgánicos comunes como el etanol y la acetona.
- **Razón:** Los solventes orgánicos carecen de una fuerte capacidad de coordinación y no pueden disociar la red de WO.

Factores que influyen en la solubilidad del trióxido de tungsteno amarillo

- **Forma cristalina:** La forma cristalina monoclinica tiene la solubilidad más baja debido a la estructura compacta, y la forma cristalina hexagonal es ligeramente soluble en la base debido a la estructura de poros.
- **Tamaño de partícula:** La nano-xachetamita (por ejemplo, 10-100 nm) tiene una solubilidad ligeramente superior a las micras debido a su alta superficie específica.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Temperatura:** Las altas temperaturas aceleran la disolución, especialmente en condiciones alcalinas.
- **Vacantes de oxígeno:** como el $W_{18}O_{49}$, que se disuelve más rápidamente en la base debido al aumento de los defectos.

Método para medir la solubilidad del tungsteno

- **Método gravimétrico:** Pesar la masa de los sólidos antes y después de la disolución.
- **Espectrometría:** Determinación del contenido de tungsteno en solución (por ejemplo, ICP-MS).

5.5 Propiedades catalíticas del trióxido de tungsteno amarillo

Las propiedades catalíticas del trióxido de tungsteno amarillo incluyen capacidades fotocatalíticas, electrocatalíticas y termocatalíticas, que son las propiedades principales del amarillo de tungsteno como material funcional, que están estrechamente relacionadas con la estructura cristalina, las propiedades de la superficie, el área de superficie específica y el estado electrónico. Estas propiedades lo hacen ampliamente utilizado en los campos de la fotólisis del agua para la producción de hidrógeno (tasa de producción de hidrógeno $> 1 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$), degradación de contaminantes (eficiencia $> 90\%$), pilas de combustible (sobrepotencial $< 500 \text{ mV}$) y purificación de gases de escape (tasa de conversión $> 90\%$). La actividad catalítica del trióxido de tungsteno amarillo se debe a sus propiedades semiconductoras de tipo n, sitios tensioactivos y estados defectuosos, y la eficiencia catalítica se puede mejorar significativamente ($> 50\%$) optimizando la forma del cristal, la morfología y el dopaje. El siguiente es un análisis popular pero profesional de las propiedades fotocatalíticas, electrocatalíticas y termocatalíticas y sus mecanismos, influencias morfológicas, efectos condicionales y ejemplos de aplicación en forma de párrafos, con el fin de proporcionar una guía completa para sus aplicaciones catalíticas.

El rendimiento fotocatalítico del trióxido de tungsteno amarillo se basa en sus propiedades semiconductoras, que impulsan reacciones redox mediante pares electrón-hueco fotoexcitados. La forma cristalina monoclinica ($P2_1/n$) tiene una banda prohibida de 2,6-2,8 eV, absorbe solo luz ultravioleta ($< 450 \text{ nm}$) y tiene una actividad fotocatalítica moderada, como una eficiencia del 50-70% para los colorantes de descomposición (por ejemplo, rodamina B). Debido a la estructura de poros y la alta superficie específica ($10\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$), la forma cristalina hexagonal ($P6_3/mmm$) mejora la tasa de utilización de fotones (la dispersión $>$ aumentar en un 20%) y la capacidad de adsorción (tasa de adsorción $> 80\%$), y la eficiencia fotocatalítica alcanza el 80-90%, lo que es adecuado para la fotólisis del H_2 acuático (tasa de producción de hidrógeno $> 1 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$). La banda prohibida de la estructura de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $W_{20}O_{58}$) se reduce a 2,2-2,5 eV, la absorción se extiende a la región visible ($500\text{-}600 \text{ nm}$) y la eficiencia catalítica de la luz visible es del 70-85%, lo cual es excelente en la degradación de la materia orgánica (tasa de degradación $> 90\%$). Las nanoestructuras (por ejemplo, nanoláminas, tamaño de partícula de 20 a 200 nm) mejoran aún más la eficiencia fotocatalítica ($> 30\%$) debido a la alta superficie específica ($30\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$) y al corto recorrido de difusión del portador ($< 10 \text{ nm}$). El mecanismo fotocatalítico implica la transición de electrones fotoexcitados de la banda de valencia $O2p$ a la banda de conducción $W 5d$, la generación de pares electrón-hueco y la generación de H_2O por oxidación de huecos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

OH, generación de O₂ por reducción de electrones $\cdot O_2^-$, reacciones de conducción como $H_2O + h^+ \rightarrow \cdot OH + H^+$.

El rendimiento electrocatalítico del trióxido de tungsteno amarillo se refleja principalmente en la reacción de evolución del oxígeno (OER) y la reacción de evolución del hidrógeno (HER), que dependen de la conductividad y los sitios tensioactivos. El monoclínico WO₃ tiene una actividad electrocatalítica limitada debido a la baja conductividad (10⁻⁷ S/cm) (sobrepotencial de REA > 700 mV). La conductividad ortogonal (Pnma) y tetragonal (P4/nmm) es ligeramente superior (10⁻⁶–10⁻⁵ S/cm), pero sigue siendo limitada. Las estructuras de vacantes de oxígeno (p. ej., W₁₈O₄°F) tienen una actividad electrocatalítica significativamente mayor (sobrepotencial de REA ≈ 500 mV) debido a la alta conductividad (10⁻¹–10² S/cm) y a los estados defectuosos (>10¹⁸ cm⁻³). Debido a la elevada superficie específica (30-60 m²/g) y a la corta trayectoria de transporte de la carga (<10 nm), las nanoestructuras (por ejemplo, los nanotubos) tienen un sobrepotencial de REA de unos 500 mV y una pendiente de Tafel HER de 100-150 mV/dec en electrolitos ácidos (por ejemplo, 0,5 M H₂SO₄). El mecanismo electrocatalítico se basa en el sitio W⁶⁺/W⁵⁺ para promover la transferencia de carga, el proceso de REA es 2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻, y la vacante de oxígeno mejora la adsorción de OH⁻ (la energía de adsorción se reduce >en un 20%). Nano WO₃ se comporta bien en pilas de combustible (densidad de corriente > 10 mA/cm²) y puede reducirse aún más mediante dopaje Pt (0,1-1% en peso) (> 10%).

Las propiedades termocatalíticas del trióxido de tungsteno amarillo son excepcionales en reacciones redox a alta temperatura, como la oxidación de CO y la reducción de NO_x. La forma ortorrómbica es muy eficiente a 300-600 °C para la oxidación de CO y la reducción de NO_x (tasa de conversión > 90%) debido a su estructura estable (resistencia a la temperatura <740 °C) y área de superficie específica moderada (5-10 m²/g). La estructura de vacantes de oxígeno (por ejemplo, W₁₈O₄°F) mejora la adsorción de gas (tasa de adsorción >80%) debido a sitios defectuosos (>10¹⁷ cm⁻³) y cataliza la tasa de conversión de la oxidación de CO a 300 °C >90%. La forma de cristal hexagonal promueve la difusión del gas debido a la estructura de poro (tamaño de poro > 1 nm), y la eficiencia en la reducción de NO_x es superior al 85%. El mecanismo termocatalítico implica la adsorción de reactivos (por ejemplo, CO) por vacantes de oxígeno, la participación de oxígeno reticular: CO + O²⁻ → CO₂ + e⁻, y el sitio del defecto reduce la energía de activación (> un 30%). Las mediciones se realizaron utilizando conversión de prueba de reactor de lecho fijo (±1% de precisión) y espectroscopia infrarroja in situ (resolución ±1 cm⁻¹) para especies adsorbidas, con temperatura (±1 °C) y caudal de gas (±0,1 mL/min) controlados.

La morfología tiene un efecto significativo en la resistencia a la compresión. Debido a la alta superficie específica (30-60 m²/g) y a la abundancia de emplazamientos superficiales (>10¹⁷ cm⁻³), las nanoestructuras (por ejemplo, nanotubos, nanoláminas, tamaño de partícula de 20-200 nm) aumentan la eficiencia fotocatalítica en un 30%, reducen el sobrepotencial electrocatalítico en un 20% y aumentan la tasa de conversión termocatalítica en un 50%, superando con creces la estructura a granel. Las micropartículas (1-10 μm) tienen baja actividad debido a su baja superficie específica (2-10 m²/g), pero tienen buena estabilidad a altas temperaturas (resistencia a la temperatura > 1000 °C), lo que las hace adecuadas para la catálisis térmica. La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal mejora la difusión de gas y la captura de fotones (aumento del 20%> mejorando aún más el rendimiento catalítico).

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

La optimización de la morfología (por ejemplo, nanotubos) puede aumentar significativamente la actividad catalítica (> un 50%).

Las condiciones de reacción son clave para la influencia de la resistencia a la compresión. Las altas temperaturas (300-600 °C) aumentan la eficiencia de la termocatálisis (conversión > 50%), pero las temperaturas excesivas (>800 °C) pueden causar transiciones de forma cristalina (monoclínicas → hexagonales) y una reducción de la actividad (> 20%). La fotocatalisis requiere controlar la intensidad de la fuente de luz (>10 mW/cm²) y el pH (6-8), mientras que la electrocatalisis requiere optimizar el electrolito (0,5-1 M) y el voltaje (1-3 V). El Pt o Pd dopado (0,1-1% en peso) mejora la actividad a través de efectos catalíticos, como un aumento del 30% en la conversión oxidativa de CO > tasa de WO dopado con Pt. La humedad (>50%) puede inhibir la eficiencia catalítica (> 20%), que debe mejorarse mediante la modificación hidrofóbica. La optimización de las condiciones puede mejorar el rendimiento catalítico (eficiencia > 30%).

Las propiedades catalíticas del tungsteno tienen aplicaciones importantes en muchos campos. En cuanto a la fotocatalisis, los polimorfos hexagonales y los nano-WO₃ se utilizan para la producción de hidrógeno mediante fotólisis del agua (tasa de producción de hidrógeno >1 mmol/h·g) y la degradación de contaminantes (tasa de degradación >90%), promoviendo nuevas energías y la purificación ambiental (tamaño del mercado > 100 millones de dólares EE.UU./año). En términos de electrocatalisis, nano-WO₃ funciona bien en REA y HER de pilas de combustible (sobrepotencial ≈ 500 mV) y apoya la conversión eficiente de energía (eficiencia > 80%). En términos de catálisis térmica, las formas cristalinas ortorrómbicas y las vacantes de oxígeno WO₃ se utilizan para la purificación de los gases de escape, como la oxidación de CO (tasa de conversión >90%) y la reducción de NO_x (eficiencia >85%), contribuyendo al control de emisiones industriales (crecimiento del mercado > 10%/año). El rendimiento catalítico puede mejorarse aún más mediante materiales compuestos (por ejemplo, WO₃/TiO₂) y caracterización in situ (resolución temporal < 1 ms).

Las propiedades catalíticas del tungsteno incluyen la fotocatalisis (80-90% de eficiencia), la electrocatalisis (sobrepotencial ≈500 mV) y la catálisis térmica (conversión >90%), que están reguladas por la forma cristalina, la morfología y los defectos. Las formas cristalinas hexagonales y las nanoestructuras exhiben un excelente rendimiento debido a su alta área superficial específica (>30 m²/g) y estados defectuosos (>10¹⁸ cm⁻³), y la estructura de vacante de oxígeno mejora la capacidad catalítica de la luz visible y la baja temperatura. Al optimizar la temperatura (200-600 °C), el dopaje (Pt, Pd) y la morfología (nanotubos), la eficiencia catalítica se puede aumentar en más del 50%. La investigación futura debe centrarse en los materiales compuestos y el funcionamiento a baja temperatura (<100 °C) para promover la amplia aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el campo de la energía y la protección del medio ambiente.

5.6 Superficie específica del wolframio

El área superficial específica del trióxido de tungsteno amarillo (WO₃, Trióxido de tungsteno amarillo) es un parámetro clave de sus propiedades físicas, definida como el área superficial por unidad de masa

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(unidad: m^2/g), que afecta directamente a su capacidad de adsorción, rendimiento fotocatalítico (producción de hidrógeno $>1 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$), actividad electroquímica (capacitancia específica $>500 \text{ F/g}$) y sensibilidad al gas (sensibilidad >100). El área superficial específica está estrechamente relacionada con la estructura cristalina, la morfología, el tamaño de partícula y las condiciones de preparación del trióxido de tungsteno amarillo, lo cual es un índice importante para evaluar su potencial de aplicación en catalizadores (conversión $>90\%$), sensores (límite de detección $<0,1 \text{ ppm}$) y materiales de almacenamiento de energía (>1000 ciclos). A través de métodos de medición precisos y análisis microscópicos, podemos comprender profundamente el mecanismo regulador del área de superficie específica y su valor de aplicación.

El amarillo-tungsteno con diferentes formas cristalinas mostró diferencias significativas en el área superficial específica. Debido a su estructura de red tridimensional compacta, la forma cristalina monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$) tiene una superficie relativamente plana y un área de superficie específica baja. La superficie específica de los bloques cristalinos monoclinicos suele ser de 2 a $5 \text{ m}^2/\text{g}$, y las partículas de tamaño micrométrico (tamaño de partícula de 1 a $10 \mu\text{m}$) aumentan ligeramente a 5 a $10 \text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial específica de las formas ortorrómbicas ($Pnma$) y tetragonales ($P4/nmm$) es de 5 - $10 \text{ m}^2/\text{g}$, que es ligeramente superior a la de los bloques monoclinicos, ya que su mayor simetría reticular hace que la superficie sea ligeramente más rugosa y aumenta la superficie efectiva. Debido a su estructura de poros única, la forma cristalina hexagonal ($P6/mmm$) expone más superficie en los poros internos, y el área de superficie específica aumenta significativamente a 10 - $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) aumentan aún más el área de superficie específica a 20 - $50 \text{ m}^2/\text{g}$ debido a la morfología de la aguja y los defectos de grieta en la red cristalina. El tungsteno nanoestructurado (por ejemplo, nanopartículas, nanoflores, tamaño de partícula de 20 a 200 nm) exhibe una excelente actividad superficial debido a su alta relación superficie-volumen y su área de superficie específica de 30 a $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

El efecto de la topografía sobre la resistencia a la compresión es particularmente importante. Debido a su gran tamaño de grano ($>10 \mu\text{m}$) y su superficie plana, el trióxido de tungsteno amarillo a granel tiene una superficie específica baja (2 - $5 \text{ m}^2/\text{g}$) y es adecuado para aplicaciones que requieren una alta resistencia mecánica (por ejemplo, recubrimientos duros, dureza $>600 \text{ MPa}$). Las partículas de tamaño micrométrico (1 - $10 \mu\text{m}$) aumentan ligeramente la superficie específica (5 - $10 \text{ m}^2/\text{g}$) al reducir su tamaño, lo que las hace adecuadas para escenarios catalíticos parciales. Las nanoestructuras (por ejemplo, nanocables, nanoláminas, nanoflores) tienen un aumento significativo en el área de superficie específica debido a los efectos del tamaño y las altas relaciones superficie-volumen, por ejemplo, la nanoflor WO_3 puede alcanzar 50 - $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Los poros internos de las estructuras porosas, como las formas cristalinas hexagonales o las nanoflores, aportan una superficie adicional que las hace excelentes en aplicaciones de adsorción y catalíticas (tasa de adsorción $>80\%$). Por ejemplo, la tasa de eliminación de materia orgánica en la degradación fotocatalítica de las nanoflores de WO_3 puede alcanzar el $>90\%$.

Las condiciones de preparación y los factores externos afectan significativamente el área de superficie específica. El método de preparación es clave, ya que la hidrotermal (180 - 200°C , 12 - 24 h) produce WO_3 nanoestructurado (tamaño de partícula $<200 \text{ nm}$) con una alta área de superficie específica (30 - $60 \text{ m}^2/\text{g}$),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mientras que el WO_3 a granel generado por calcinación a alta temperatura ($>800^\circ\text{C}$) tiene una área de superficie específica baja ($<5\text{ m}^2/\text{g}$) debido al crecimiento del grano ($>10\text{ }\mu\text{m}$). El tamaño de partícula es inversamente proporcional al área de superficie específica, con tamaños más pequeños (por ejemplo, 10 nm) que aumentan el área de superficie específica ($>50\%$). La sinterización a alta temperatura ($>800^\circ\text{C}$) reduce el área de superficie específica ($>30\%$) al promover el crecimiento del grano y el cierre de poros, y la temperatura de sinterización ($<600^\circ\text{C}$) debe controlarse para retener un área de superficie alta. Además, el dopaje (por ejemplo, N, Ti) o la modificación de la superficie pueden optimizar aún más la rugosidad de la superficie y aumentar el área superficial específica ($>20\%$).

La medición de la superficie específica se basa principalmente en el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que se calcula mediante isoterma de adsorción-desorción de N_2 (77 K) con alta precisión ($\pm 0,1\text{ m}^2/\text{g}$), que es el método estándar para la investigación industrial y académica. La microscopía electrónica de barrido (SEM, resolución $<1\text{ }\mu\text{m}$) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, resolución $<0,1\text{ nm}$) pueden combinarse con el análisis de imágenes para estimar el tamaño de partícula y el área de superficie y proporcionar apoyo topográfico. El método de Langmuir se basa en un modelo de adsorción de una sola capa y se utiliza para validar los resultados de BET para muestras de baja superficie ($<10\text{ m}^2/\text{g}$). Estos métodos deben utilizarse en un entorno limpio y libre de humedad ($<10\%$) para garantizar la fiabilidad de los datos (error $<5\%$).

El mecanismo del área superficial específica está determinado por la apertura de la estructura cristalina y el tamaño de las partículas. La estructura hermética de la forma cristalina monoclinica limita el crecimiento de la superficie ($<10\text{ m}^2/\text{g}$) y es adecuada para escenarios con altos requisitos de propiedades mecánicas. Las aberturas de poro hexagonales exponen la superficie interna ($10\text{-}30\text{ m}^2/\text{g}$), mejorando significativamente la capacidad de adsorción y catalítica. El efecto del tamaño de las nanoestructuras (tamaño de partícula $<200\text{ nm}$) aumenta en gran medida el área superficial específica ($30\text{-}60\text{ m}^2/\text{g}$) al aumentar la relación atómica de la superficie ($>20\%$) y la densidad del límite de grano. Las grietas y la morfología en forma de aguja de las estructuras vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_4\text{F}$) aumentan aún más el área superficial ($20\text{-}50\text{ m}^2/\text{g}$) pero pueden reducir la estabilidad mecánica.

En cuanto a las aplicaciones, los polimorfos hexagonales y las nanoestructuras WO_3 ($>30\text{ m}^2/\text{g}$) con una alta superficie específica son ideales para catalizadores y sensores. Por ejemplo, la forma hexagonal WO_3 exhibe una alta eficiencia (producción de hidrógeno $>1\text{ mmol/h}\cdot\text{g}$) en la producción fotocatalítica de hidrógeno, y el límite de detección de NO_2 en sensores de gas puede alcanzar $<0,1\text{ ppm}$ (sensibilidad >100). Las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_4\text{F}$) son adecuadas para catalizadores soportados ($>90\%$ de conversión) debido a su alta área superficial ($20\text{-}50\text{ m}^2/\text{g}$). Los bloques monoclinicos con una superficie específica baja ($2\text{-}5\text{ m}^2/\text{g}$) son más adecuados para materiales estructurales como recubrimientos duros (dureza $>600\text{ MPa}$) o materiales matriciales (resistencia a la compresión $>800\text{ MPa}$) debido a sus bajos requisitos de actividad superficial.

5.7 Densidad suelta del tungsteno

La densidad aparente del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3 , trióxido de tungsteno amarillo) se refiere

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

a la densidad del polvo en el estado de empaquetamiento natural, medida en g/cm^3 , que refleja la eficiencia del empaque y la porosidad de las partículas. Este parámetro está estrechamente relacionado con la estructura cristalina, la morfología de las partículas, el tamaño y las condiciones de preparación del trióxido de tungsteno amarillo, lo que afecta directamente su rendimiento de aplicación en pulvimetalurgia (densidad $> 95\%$), soporte de catalizador (conversión $> 90\%$), materiales de almacenamiento de energía (capacitancia específica $> 500 \text{ F/g}$) y otros campos. La densidad aparente determina la eficiencia de transporte del polvo (reducción de volumen $> 20\%$), las características de procesamiento (fluidez $> 80\%$) y las propiedades del producto final (por ejemplo, dureza $> 600 \text{ MPa}$). A través de mediciones precisas y análisis microscópicos, las características de acumulación de tungsteno se pueden optimizar para satisfacer necesidades específicas.

Hubo una diferencia significativa en la densidad del pino de tungsteno con diferentes formas de cristal. La forma cristalina monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$) tiene una densa densidad de partículas y una alta densidad aparente debido a la estrecha estructura de red formada por el octaedro WO_6 . Las micropartículas monoclinicas (de 1 a $10 \mu\text{m}$ de tamaño) tienen una densidad aparente de 1,5 a $2,5 \text{ g/cm}^3$ y los polvos a granel ($>$ de grano de $10 \mu\text{m}$) pueden alcanzar 2,0 a $3,0 \text{ g/cm}^3$. La densidad aparente de 2,0-2,8 g/cm^3 para las formas ortorrómbicas y tetragonales ($P4/nmm$) es ligeramente inferior a la de las formas monoclinicas, ya que la preparación a alta temperatura ($> 800^\circ\text{C}$) puede dar lugar a un ligero aumento de la eliminación de partículas (porosidad $> 5\%$). La forma de cristal hexagonal ($P6/mmm$) reduce la densidad de las propias partículas debido a su estructura de poros, y la porosidad es mayor cuando se empaquetan, y la densidad aparente es de 1,2-2,0 g/cm^3 . Las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$) tienen una reducción adicional en la eficiencia de empaquetamiento debido a la morfología de la aguja y los defectos de la red, y la densidad aparente es de solo 1,0-1,8 g/cm^3 . El tungsteno nanoestructurado (por ejemplo, nanopartículas, nanoflores, tamaño de partícula de 20 a 200 nm) tiene una reducción significativa en la densidad aparente en el rango de 0,5 a $1,5 \text{ g/cm}^3$ debido a la alta porosidad y los efectos de la superficie, lo que lo hace adecuado para aplicaciones livianas.

La morfología de las partículas tiene una influencia importante en la densidad del empaquetamiento suelto. Las partículas de tamaño micrométrico (1-10 μm) suelen tener forma esférica o poliédrica, están muy empaquetadas y tienen una alta densidad aparente (1,5-3,0 g/cm^3), lo que las hace adecuadas para la pulvimetalurgia (por ejemplo, preparación de polvo de tungsteno, densidad $> 95\%$). Las nanoestructuras (por ejemplo, nanopartículas, nanocables, nanoflores) tienen una disminución significativa en la densidad aparente (0,5-1,5 g/cm^3) debido a los efectos de la superficie y al aumento de los vacíos entre partículas (porosidad $> 30\%$). Las estructuras porosas (por ejemplo, nanoflores hexagonales) tienen la densidad aparente más baja ($< 1,5 \text{ g/cm}^3$) debido a la reducción adicional de la eficiencia de empaquetamiento debido a los poros internos, pero su alta área de superficie específica ($> 50 \text{ m}^2/\text{g}$) las hace excelentes en aplicaciones catalíticas (producción de hidrógeno $> 1 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$). Por ejemplo, la tasa de adsorción de las nanoflores de WO_3 en fotocatalizadores puede alcanzar el $> 80\%$ debido a su baja densidad y alta superficie.

Las condiciones de preparación afectaron significativamente la densidad aparente. Los métodos de calcinación (por ejemplo, descomposición térmica del paratungstato de amonio, 600-800 $^\circ\text{C}$) producen

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

partículas de micras con granos grandes, morfología regular y alta densidad aparente (2,0-3,0 g/cm³). El WO₃ nanoestructurado (tamaño de partícula < 200 nm) generado por método hidrotermal (180-200 °C, 12-24 h) tiene una baja densidad aparente (0,5-1,5 g/cm³) debido a sus pequeñas partículas y poros. El tamaño de partícula es un factor clave, y cuanto menor sea el tamaño (por ejemplo, 10 nm), mayor será el vacío entre partículas y menor será la densidad aparente (> 30%). Aunque la sinterización a alta temperatura (>800 °C) aumenta la densidad del grano, puede provocar la aglomeración de partículas y reducir ligeramente la densidad aparente (< un 10%). La optimización del proceso de preparación (por ejemplo, el control de la temperatura hidrotermal <200 °C) equilibra la densidad y la superficie en un 20% (> 20%).

La densidad aparente se mide principalmente por el método volumétrico, en el que el polvo de trióxido de tungsteno amarillo se empaqueta naturalmente en un recipiente de volumen conocido, y la densidad se calcula después del pesaje ($\rho = m/V$, precisión $\pm 0,01$ g/cm³). El método de vibración simula el estado de aflojamiento mediante ligeras vibraciones (frecuencia < 10 Hz) para obtener un valor de densidad cercano a la acumulación real. En combinación con la densidad real (7,1-7,16 g/cm³), se puede estimar la porosidad (porosidad = 1 - densidad aparente/densidad verdadera), lo que proporciona una base para el diseño del material. Las mediciones deben realizarse en un ambiente seco (humedad < 10%) para evitar que la humedad (capacidad de adsorción <0,1 % en peso) afecte la eficiencia de acumulación. La microscopía electrónica de barrido (SEM, resolución <1 μ m) ayuda en el análisis de la topografía y el empaquetamiento de las partículas, lo que garantiza la fiabilidad de los datos (<5% de error).

El mecanismo de la densidad aparente está determinado por la acumulación física entre las partículas y la densidad intrínseca de la estructura cristalina. La compacidad y la morfología regular de la forma cristalina monoclinica (por ejemplo, partículas esféricas) la hacen muy eficiente y suelta (2,0-3,0 g/cm³). La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal y la porosidad de la nanoestructura (porosidad >30%) reducen la eficiencia del empaquetamiento, lo que resulta en una baja densidad aparente (0,5-2,0 g/cm³). La morfología en forma de aguja y la superficie irregular de las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, W₁₈O₄°F) reducen aún más el área de contacto entre las partículas y reducen la densidad (1,0-1,8 g/cm³). El núcleo del efecto nano radica en el aumento de los vacíos entre partículas (>20%) y la mejora de los efectos de superficie, que reducen significativamente la densidad aparente.

En cuanto a las aplicaciones, el monoclinico de tamaño micrométrico WO₃ (1,5-3,0 g/cm³) con alta densidad aparente es adecuado para la pulvimetalurgia, como el polvo de tungsteno y la preparación de carburo cementado (dureza > 90 HRA), debido a su alta eficiencia de empaquetamiento y a su mayor densidad de formación (>95%). Las densidades moderadas (2,0-2,8 g/cm³) en formas cristalinas ortogonales y tetragonales son adecuadas para materiales estructurales (por ejemplo, recubrimientos resistentes al desgaste con una vida útil de > 2000 horas). La forma cristalina hexagonal y el WO₃ nanoestructurado (0,5-2,0 g/cm³) con baja densidad aparente son ideales para soportes de catalizadores ligeros, como fotocatalizadores (rendimiento cuántico >5%) y sensores de gas (sensibilidad >100), que mejoran la actividad superficial debido a su alta superficie específica (>50 m²/g). La baja densidad de la estructura de vacantes de oxígeno (1,0-1,8 g/cm³) es adecuada para catalizadores soportados (>90% de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

conversión).

5.8 Propiedades ópticas del trióxido de tungsteno amarillo

Las propiedades ópticas del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3 , trióxido de tungsteno amarillo), incluida la absorción de luz, el índice de refracción y las propiedades de cambio de color, son propiedades clave para sus aplicaciones en fotocatalisis, optoelectrónica y materiales inteligentes. Estas propiedades están estrechamente relacionadas con la estructura cristalina, la estructura electrónica y la morfología del trióxido de tungsteno amarillo, lo que determina su potencial en los campos de la fotólisis del agua (producción de hidrógeno $>1 \text{ mmol/h} \cdot \text{g}$), la degradación de contaminantes (eficiencia $> 90\%$) y el vidrio inteligente (cambio de transmitancia de luz $>70\%$). Como semiconductor de tipo n, la banda prohibida del tungsteno está en el rango de 2,2-2,8 eV, lo que determina su rango de absorción de luz, que se concentra principalmente en las regiones ultravioleta y casi visible ($<500 \text{ nm}$). Tiene un índice de refracción de aproximadamente 2,2-2,5 y varía con la forma del cristal y la longitud de onda, lo que lo hace adecuado para dispositivos ópticos (desviación del índice de refracción $<5\%$). El color del tungsteno varía de amarillo claro (forma monoclinica WO_3) a azul o púrpura (estructuras de vacantes de oxígeno como $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) y está determinado por defectos de red y estado electrónico. El tungsteno con diferentes formas de cristal exhibe propiedades ópticas únicas, que afectan su rendimiento de aplicación.

El efecto de la forma cristalina sobre la resistencia a la compresión es significativo. La forma cristalina monoclinica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) tiene una banda prohibida de 2,6-2,8 eV, y la absorción de luz está limitada a luz ultravioleta y una pequeña cantidad de luz azul ($<450 \text{ nm}$), y es de color amarillo claro, que es adecuado para la fotocatalisis ultravioleta (tasa de degradación 50-70%). La forma ortorrómbica (Pnma) y la forma tetragonal (P4/nmm) tienen una banda prohibida ligeramente más estrecha de 2,4-2,6 eV, el borde de absorción está desplazado al rojo a unos 480 nm y el color es naranja amarillento, lo que mejora la respuesta a la luz visible ($> 10\%$). La forma de cristal hexagonal (P6 / mmm) tiene una banda prohibida de aproximadamente 2,7 eV, y su estructura de poros mejora la dispersión de la luz y la eficiencia de atrapamiento, lo que contribuye a la fotocatalisis (eficiencia de producción de hidrógeno $> 80\%$). La banda prohibida de la estructura de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) se reduce a 2,2-2,5 eV, el rango de absorción se extiende a la región visible (500-600 nm) y el color se profundiza a azul-violeta, lo que mejora significativamente la actividad catalítica de la luz visible (eficiencia 70-85%).

5.8.1 Absorción de luz y propiedades fotocatalíticas del tungsteno

La absorción de luz y las propiedades fotocatalíticas del trióxido de tungsteno amarillo son el núcleo de sus propiedades ópticas, que determinan directamente su eficiencia de aplicación en la fotólisis del agua, la degradación de contaminantes y la purificación ambiental. La forma cristalina monoclinica tiene una banda prohibida indirecta de 2,6-2,8 eV, que absorbe principalmente la luz ultravioleta y una pequeña cantidad de luz azul ($<450 \text{ nm}$), y tiene una alta transmitancia en la región visible y una apariencia amarilla clara. Debido a la amplia banda prohibida, la eficiencia de separación entre electrones y huecos es baja y la actividad fotocatalítica es moderada, lo que la hace adecuada para la fotocatalisis UV, como los tintes degradantes (50-70% de eficiencia). Las formas cristalinas ortogonales y tetragonales tienen

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

una banda prohibida estrecha (2,4-2,6 eV), un rango de absorción extendido de 480 nm y un color naranja amarillento, lo que mejora el rendimiento fotocatalítico (la eficiencia > aumentado en un 10%). La forma cristalina hexagonal tiene una banda prohibida de aproximadamente 2,7 eV, y su estructura de poros y su alta superficie específica (10-30 m²/g) mejoran la capacidad de adsorción y la utilización de fotones, lo que resulta en un aumento significativo de la eficiencia fotocatalítica, como el 80-90% en el H₂ acuático fotolizado. Debido a la presencia de estados defectuosos, la banda prohibida de la estructura de vacantes de oxígeno (por ejemplo, W₂₀O₅₈) se reduce a 2,2-2,5 eV, el corrimiento al rojo de la absorción se desplaza a la región visible (500-600 nm) y la actividad fotocatalítica aumenta considerablemente bajo luz visible (eficiencia 70-85%). Debido a la alta superficie específica (>50 m²/g) y al corto camino de difusión del portador, la eficiencia fotocatalítica de las nanoestructuras (como nanoláminas y nanoflores) es mejor que la de los cuerpos a granel, y la eficiencia de degradación de los contaminantes orgánicos puede alcanzar el >90%.

El mecanismo de absorción de luz surge de la transición de electrones del orbital O2p (banda de valencia) al orbital W 5d (banda de conducción). Las vacantes de oxígeno introducen niveles de energía defectuosos, reducen la energía de transición y amplían el rango de absorción (corrimiento al rojo >50 nm). La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal optimiza la captura de fotones (la dispersión > aumentar en un 20%) y la nanoestructura acorta la ruta de difusión del portador (<10 nm) a través del efecto de tamaño, y mejora la eficiencia de separación electrón-hueco (> 30%). El rendimiento fotocatalítico se midió mediante espectroscopía UV-Vis (precisión de longitud de onda ± 1 nm) para determinar el borde de absorción, y la banda prohibida (error < 0,1 eV) se calculó mediante la fórmula $E_g = 1240/\lambda$. Los experimentos fotocatalíticos evalúan el rendimiento mediante el seguimiento de la tasa de degradación de los contaminantes (por ejemplo, rodamina B, tasa de degradación >90%) o el rendimiento de H₂/O₂ (>1 mmol/h·g), con control de la intensidad de la fuente de luz (>10 mW/cm²) y las condiciones de reacción (pH 6-8).

En términos de aplicaciones, el monoclinico WO₃ se usa ampliamente en el tratamiento de agua (tasa de degradación del 50-70%) y la purificación del aire (tasa de eliminación de COV >60%) debido a sus propiedades fotocatalíticas UV estables. Debido a su alta área de superficie específica y respuesta a la luz visible, las estructuras cristalinas hexagonales y de vacante de oxígeno son adecuadas para fotocatalizadores eficientes, como la fotólisis de la producción de agua a hidrógeno (eficiencia >80%) y la degradación orgánica (eficiencia > 90%). La alta eficiencia fotocatalítica del nano-WO₃ está impulsando su aplicación en la remediación ambiental (tamaño del mercado > USD 100 millones/año) y nuevas energías (tasa de crecimiento > 10%/año). En el futuro, el rendimiento catalítico de la luz visible puede mejorarse aún más mediante el dopaje (por ejemplo, N, Ti, respuesta >30%) y la composición (por ejemplo, WO₃/TiO₂, eficiencia aumentada en un >20%).

5.8.2 Propiedades fotocromáticas del tungsteno

Las propiedades fotocromáticas del tungsteno se refieren a su capacidad de cambiar de color de forma reversible bajo la exposición a la luz, lo que es la base de su aplicación en vidrio inteligente (ahorro de energía > 20%), pantallas (tiempo de respuesta < 1 segundo) y sensores ópticos (sensibilidad > 100).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La forma monoclinica WO_3 cambia de amarillo claro a azul verdoso (HxWO_3 o WxO_3) cuando se irradia con luz ultravioleta ($<400 \text{ nm}$), lo que se debe a la reducción parcial de W^{6+} a W^{5+} debido a H^+ o inyección de electrones. Las formas cristalinas ortogonales y tetragonales tienen una tasa de decoloración ligeramente más rápida y aumentan la eficiencia de difusión iónica (coeficiente de difusión $>10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) debido a su alta simetría. Debido a la incrustación acelerada de H^+ de la forma de cristal hexagonal, la forma de cristal hexagonal tiene un excelente rendimiento de cambio de color, y el tiempo de cambio de color se puede acortar a unos pocos segundos debido a la incrustación acelerada de H^+ de la estructura de poros. Las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) tienen un color inicial más oscuro (azul-violeta) y una respuesta fotocromática más rápida y un azul más profundo, que es adecuado para dispositivos crómicos de alta eficiencia. Las nanoestructuras (por ejemplo, nanopelículas de 10 a 100 nm de grosor) han mejorado significativamente la eficiencia de decoloración ($70\% >$ transmisión de luz) debido a las cortas trayectorias de difusión ($<10 \text{ nm}$) y la alta superficie ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$).

El mecanismo del fotocromismo se basa en la siguiente reacción: $\text{WO}_3 + xh\nu \rightarrow \text{W}^{6+}\text{O}_3 + x\text{H}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{HxW}^{5+}_x\text{W}^{6+}_{1-x}\text{O}_3$. La excitación de fotones produce pares electrón-hueco, y los huecos reaccionan con el H_2O de la superficie para formar H^+ , y el H^+ y los electrones se incrustan en la red, reduciendo W^{6+} a W^{5+} , formando centros de color, lo que resulta en cambios de color. La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal (tamaño de poro $> 1 \text{ nm}$) y el nivel de energía del defecto de las vacantes de oxígeno aceleran el transporte de H^+ y electrones (tasa de $>$ en un 30%) y mejoran la profundidad y la velocidad del cambio de color. La corta ruta de difusión de la nanoestructura mejora aún más la eficiencia de la decoloración (tiempo de respuesta $> 50\%$). Los parámetros de rendimiento incluyen el tiempo de cambio de color (segundos a minutos para formas monoclinicas, segundos para formas hexagonales y nanoestructuras $<$ segundos), cambio en la transmitancia ($>70\%$) y reversibilidad (1000 ciclos para 1000 ciclos $>$ s con atenuación $<5\%$ cuando se expone al aire o al calor).

El rendimiento fotocromático se midió registrando el cambio de transmitancia antes y después de la iluminación mediante prueba de transmitancia (espectrómetro UV-Vis, precisión $\pm 0,1\%$), y la transición de color se cuantificó combinando con el sistema de coordenadas de color CIE (error $<0,01$). El análisis espectroscópico monitorea los cambios en los picos de absorción (por ejemplo, picos de absorción de 600-800 nm en W^{5+}) para revelar el mecanismo de decoloración. La intensidad de la fuente de luz ($>10 \text{ mW}/\text{cm}^2$) y la humedad ambiental ($<50\%$) se controlaron para garantizar la fiabilidad de los datos (error $< 5\%$). SEM (resolución $< 1 \mu\text{m}$) y XPS (resolución de energía $<0,1 \text{ eV}$) ayudan en el análisis de la topografía de la superficie y los cambios de estado químico.

En cuanto a las aplicaciones, el monoclinic WO_3 es adecuado para dispositivos fotocromáticos básicos, como materiales de grabación óptica (vida útil > 1000 veces), debido a sus propiedades fotocromáticas estables. Los WO_3 hexagonales, cristalinos y nanoestructurados son adecuados para ventanas inteligentes de alta eficiencia (cambio de transmitancia de luz $> 70\%$, ahorro de energía $>20\%$) y pantallas (tiempo de respuesta <1 segundo) debido a la respuesta rápida y al profundo efecto de cambio de color. El rápido cambio de color de la estructura de vacantes de oxígeno la convierte en un potencial en óptica dinámica (tamaño del mercado >50 millones de dólares/año). Al optimizar la forma polimórfica (hexagonal), nano (espesor $< 100 \text{ nm}$) y compuesta (por ejemplo, $\text{WO}_3 / \text{grafeno}$, eficiencia $> 20\%$), las propiedades

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

fotocromáticas se pueden mejorar aún más y la amplia aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el campo de los materiales inteligentes (tasa de crecimiento > 10% / año).

5.9 Propiedades eléctricas del trióxido de tungsteno amarillo

Las propiedades eléctricas del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) son las propiedades principales del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) como material funcional, que están estrechamente relacionadas con la estructura cristalina, la estructura electrónica y las condiciones externas. Como semiconductor típico de tipo n, las propiedades eléctricas del trióxido de tungsteno amarillo incluyen banda prohibida, conductividad y movilidad del portador, lo que determina su amplia aplicación en dispositivos electrocrómicos (cambio de transmitancia de luz > 70%), sensores de gas (sensibilidad > 100) y materiales de almacenamiento de energía (capacitancia específica > 500 F / g).

5.9.1 Propiedades semiconductoras del amarillo de wolframio

Las propiedades semiconductoras del tungsteno se deben a su estructura electrónica única, que lo hace exhibir excelentes propiedades en términos de conductividad, movilidad del portador y banda prohibida. El amarillo de tungsteno proporciona electrones libres para semiconductores de tipo n, vacantes de oxígeno u otros defectos como niveles de energía donante, lo que afecta significativamente su conductividad. Con un rango de banda prohibida de 2,2 a 2,8 eV, es un semiconductor de banda prohibida amplia adecuado para aplicaciones optoelectrónicas y electroquímicas. Pure WO_3 tiene una baja conductividad de 10^{-7} – 10^{-6} S/cm a temperatura ambiente, lo que limita su aplicación en escenarios altamente conductores. Sin embargo, la conductividad del xanthosten (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) en las estructuras de vacantes de oxígeno se puede aumentar significativamente a 10^{-1} – 10^2 S/cm, lo que lo convierte en un excelente rendimiento en electrodos conductores y sensores (> un 50% más de sensibilidad).

El efecto de la forma cristalina sobre la resistencia a la compresión es significativo. La forma cristalina monoclinica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) tiene una banda prohibida indirecta de 2,6–2,8 eV, una conductividad de aproximadamente 10^{-7} S/cm, y una baja movilidad electrónica ($0,1$ – $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Esto se debe a que la estructura inclinada del octaedro WO_6 aumenta la dispersión de electrones, lo que limita la eficiencia del transporte del portador y es adecuada para aplicaciones aislantes o de baja conductividad (por ejemplo, recubrimientos aislantes, resistencia > $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$). La forma ortorrómbica (Pnma) y la forma tetragonal (P4/nmm) tienen una banda prohibida ligeramente más estrecha (2,4–2,6 eV), una conductividad de 10^{-6} – 10^{-5} S/cm, y un aumento de movilidad de 1 – $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. La alta simetría reduce la dispersión de electrones y optimiza la ruta de transporte de electrones, lo que lo hace adecuado para escenarios moderadamente conductores (por ejemplo, materiales de electrodos con un aumento de 10 veces en la conductividad >). La forma cristalina hexagonal (P6/mmm) tiene una banda prohibida de aproximadamente 2,7 eV, una conductividad de 10^{-6} – 10^{-4} S/cm, y su estructura de poros promueve el transporte unidimensional de electrones, reduciendo la tasa de recombinación del portador (tasa de recombinación < 5%) y es adecuada para sensores (tiempo de respuesta < 10 segundos). Las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) tienen una banda prohibida de 2,2–2,5 eV, una

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

conductividad de hasta 10^{-1} - 10^2 S/cm y una movilidad de 10 - 50 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. La vacante de oxígeno introduce un nivel de energía donante poco profundo, lo que aumenta en gran medida la concentración de electrones libres ($>10^{18}$ cm^{-3}) y mejora significativamente la conductividad, que es adecuada para electrodos conductores de alto rendimiento (conductividad > 1000 veces más).

La influencia de la topografía en las propiedades eléctricas es igualmente importante. El WO_3 nanoestructurado (por ejemplo, nanocables, nanoláminas, tamaño de partícula de 20 a 200 nm) es superior a los materiales a granel debido a las cortas rutas de transmisión (<10 nm) y a las altas concentraciones de defectos superficiales ($>10^{17}$ cm^{-3}). Por ejemplo, el nanocable WO_3 exhibe una alta sensibilidad (>100) en sensores de gas. La conductividad del WO_3 a granel está cerca del valor teórico (10^{-7} - 10^{-6} S/cm), pero los portadores están limitados por la dispersión del límite de grano (movilidad <1 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), que es adecuada para escenarios con bajos requisitos de conductividad (por ejemplo, materiales de matriz). Los efectos superficiales y los estados defectuosos de las nanoestructuras mejoran significativamente el rendimiento eléctrico (conductividad > 100 veces), lo que impulsa su uso en dispositivos de alto rendimiento.

No se puede ignorar la influencia de las condiciones externas en la resistencia a la compresión. El efecto de la temperatura sobre la conductividad se ajusta a la ecuación de Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$), la energía de activación (E_a) es de aproximadamente $0,3$ - $0,5$ eV y la conductividad aumenta exponencialmente con el aumento de la temperatura. Por ejemplo, la conductividad de la WO_3 monoclinica se puede aumentar a 10^{-4} S/cm a 300 °C. Las condiciones atmosféricas también son cruciales, ya que las atmósferas reductoras (p. ej., H_2 , concentración del 5%) aumentan la conductividad al aumentar las vacantes de oxígeno ($>$ un factor de 10), mientras que las atmósferas oxidantes (p. ej., O_2 , concentración del 21%) reducen la conductancia al reducir los defectos ($> 50\%$). El dopaje (p. ej., Nb^{5+} , Ti^{4+} , dopaje $0,1$ - 1 at%) puede mejorar aún más la conductividad de tipo n y aumentar la conductividad a 10^{-3} - 10^{-11} S/cm al aumentar la concentración de electrones libres ($>10^{19}$ cm^{-3}) mediante la introducción de un nivel adicional de energía donante. Estas condiciones proporcionan un medio flexible para optimizar las propiedades eléctricas del trióxido de tungsteno amarillo (rendimiento $> 30\%$).

Se utilizan una variedad de métodos para medir las propiedades de los semiconductores. El método de cuatro sondas se utiliza para determinar la conductividad (precisión $\pm 0,1$ $\mu\text{S}/\text{cm}$) aplicando una corriente constante y midiendo la caída de voltaje para garantizar que los resultados no se vean afectados por la resistencia de contacto. Las mediciones del efecto Hall se realizan para determinar el tipo de portador (tipo n) y la movilidad (precisión $\pm 0,1$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) a una intensidad de campo magnético (por ejemplo, $0,5$ T). La banda prohibida ($E_g = 1240/\lambda$, error $< 0,1$ eV) se determinó indirectamente mediante análisis de borde de absorción, y la precisión se mejoró mediante el mapeo de Tauc. La prueba debe realizarse en un entorno controlado (temperatura 25 ± 1 °C, humedad $< 50\%$) para garantizar la fiabilidad de los datos (error $< 5\%$). Se utilizaron microscopía electrónica de barrido (SEM, resolución < 1 μm) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, resolución de energía $< 0,1$ eV) para ayudar en el análisis de la topografía y los estados defectuosos.

En cuanto a las aplicaciones, la baja conductividad (10^{-7} S/cm) del monoclinico WO_3 es adecuada para

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aplicaciones aislantes como capas dieléctricas (tensión de ruptura $> 1 \text{ MV/cm}$) o revestimientos aislantes (resistencia $> 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$). La conductividad moderada (10^{-6} – 10^{-5} S/cm) de las formas ortogonales y tetragonales es adecuada para materiales de electrodos como electrodos de almacenamiento de energía (capacitancia específica $> 500 \text{ F/g}$). La forma de cristal hexagonal es adecuada para sensores de gas (límite de detección de $\text{NO}_2 < 0,1 \text{ ppm}$) debido a su estructura de poros y alta conductividad (10^{-6} – 10^{-4} S/cm). La alta conductividad de la estructura de vacante de oxígeno (10^{-1} – 10^2 S/cm) la hace excelente en electrodos conductores (por ejemplo, transistores de efecto de campo con una movilidad de $> 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) y sensores de alta eficiencia (sensibilidad > 100). La alta conductividad de nanoWO_3 impulsa sus aplicaciones de alto rendimiento en almacenamiento de energía (> 1000 ciclos) y detección (tamaño de mercado > 100 millones de dólares/año).

5.9.2 Propiedades electrocrómicas del tungsteno

Las propiedades electrocrómicas del amarillo de tungsteno cambian de amarillo claro (o transparente) a azul, azul oscuro o incluso púrpura bajo la acción de un campo eléctrico, y el color original se puede restaurar después de que se elimina el campo eléctrico. La forma cristalina monoclinica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) WO_3 cambia de amarillo claro a azul (se forma MxWO_3 , M es H^+ , Li^+ , etc.) cuando se aplica un campo eléctrico (1-3 V), con un tiempo de respuesta de segundos a minutos, y una difusión iónica más lenta (coeficiente de difusión $< 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$) debido a su baja simetría. La forma cristalina ortogonal (Pnma) y la forma cristalina tetragonal (P4/nmm) tienen cambios de color similares, pero el tiempo de respuesta se reduce a unos pocos segundos, gracias a la alta simetría que acelera el transporte iónico (el coeficiente de difusión aumenta en un $> 20\%$). La forma cristalina hexagonal ($\text{P6} / \text{mmm}$) exhibió excelentes propiedades de cambio de color, el color cambió de amarillo claro a azul oscuro, la profundidad del cambio de color fue grande (la transmitancia se redujo a $< 20\%$), el tiempo de respuesta fue de 1 a 5 segundos y su estructura de poro (tamaño de poro $> 1 \text{ nm}$) promovió la eficiencia de intercalación iónica (la tasa de intercalación fue $> 80\%$). Las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) son de color azul más oscuro debido al color inicial (azul-púrpura) y se vuelven más oscuras bajo la acción del campo eléctrico, con un tiempo de respuesta extremadamente rápido (< 1 segundo) y una conductividad mejorada (conductividad $> 10^{-1} \text{ S/cm}$) debido al estado defectuoso. Las nanoestructuras (por ejemplo, nanopelículas, nanoláminas de 10-100 nm de espesor) tienen una alta eficiencia de cambio de color debido a las cortas trayectorias de difusión ($< 10 \text{ nm}$) y la alta superficie específica ($> 50 \text{ m}^2/\text{g}$), con un tiempo de respuesta de tan solo < 1 segundos y un cambio del 70-80% en la transmitancia de la luz.

El mecanismo del electrocromismo se basa en la siguiente reacción reversible: $\text{WO}_3 + x\text{M}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{MxWO}_3$ (M es H^+ , Li^+ , Na^+). Los procesos específicos incluyen: 1) un campo eléctrico aplicado que impulsa M^+ e inyección de electrones en la red WO_3 ; 2) W^{6+} se reduce a W^{5+} para formar un centro de color, lo que mejora la absorción de la luz visible a 600-800 nm, lo que resulta en un cambio de color azul; 3) El campo eléctrico inverso hace que el M^+ y los electrones salgan y vuelvan a su color original. La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal y los estados defectuosos de la vacante de oxígeno aceleran el transporte de M^+ y electrones (la tasa aumenta en un $> 30\%$), y la velocidad y profundidad de la decoloración aumentan. Las propiedades semiconductoras de tipo n del trióxido de tungsteno amarillo

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

proporcionan un canal de transporte de electrones (movilidad $> 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), mientras que el nivel de energía del donante poco profundo ($>10^{18} \text{ cm}^{-3}$) introducido por las vacantes de oxígeno mejora la conductividad (conductividad > 100 veces), optimizando aún más las propiedades de cambio de color. El corto camino de difusión y los defectos superficiales de la nanoestructura (concentración $>10^{17} \text{ cm}^{-3}$) aumentan significativamente la eficiencia de intercalación iónica ($> 50\%$).

Los parámetros clave para el rendimiento electrocrómico incluyen la eficiencia de cambio de color (CE), la estabilidad del ciclo y la variación de la transmitancia. La eficiencia de cambio de color se define como la relación entre el cambio en la densidad óptica y la densidad de carga ($\text{CE} = \Delta\text{OD}/Q$), con formas monoclinicas de aproximadamente $30\text{-}50 \text{ cm}^2/\text{C}$ y formas hexagonales y nanoestructuras de hasta $80\text{-}100 \text{ cm}^2/\text{C}$, lo que indica una mayor utilización de la carga. En términos de estabilidad cíclica, las formas cristalinas monoclinicas pueden soportar > 1000 ciclos (atenuación $<5\%$) y las nanoestructuras pueden soportar 5000 ciclos (atenuación $<3\%$) debido a su alta estabilidad estructural. El cambio en la transmitancia se reduce del $70\text{-}80\%$ inicial (transparente) al $10\text{-}20\%$ (azul) para satisfacer las necesidades de las ventanas inteligentes (cambio de transmitancia $>70\%$). Estos parámetros se pueden mejorar aún más optimizando la forma y morfología de los cristales ($\text{CE} > 20\%$).

La influencia de las condiciones externas sobre la resistencia a la compresión es significativa. El tipo de electrolito afecta las propiedades de cambio de color, y los electrolitos basados en H^+ (por ejemplo, H_2SO_4 , $0,1 \text{ M}$) se ven afectados por la alta movilidad iónica ($>10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). La decoloración rápida (tiempo de respuesta < 1 segundo), pero poca estabilidad a largo plazo (500 ciclos); Los electrolitos a base de Li^+ (por ejemplo, LiClO_4 , 1 M) tardan en cambiar de color (tiempo de respuesta de 1 a 5 segundos) pero tienen una alta durabilidad (> 5000 ciclos). El rango de voltaje es de 1 a 3 V y la sobretensión ($> 3 \text{ V}$) puede acelerar la decoloración (tiempo $> 50 \%$), pero puede causar daños en la red (estabilidad reducida $> 10 \%$). Los aumentos de temperatura (por ejemplo, $60 \text{ }^\circ\text{C}$) reducen el tiempo de respuesta al aumentar la tasa de difusión de iones ($> 30 \%$), pero las altas temperaturas ($>100 \text{ }^\circ\text{C}$) pueden desencadenar la descomposición del electrolito y es necesario controlar la temperatura de funcionamiento ($<80 \text{ }^\circ\text{C}$). La optimización de estas condiciones puede mejorar significativamente el rendimiento del cambio de color (aumento del 20% en la eficiencia). La eficiencia.

Las propiedades electrocrómicas se miden de varias maneras. La prueba de transmitancia se realizó registrando el cambio de transmitancia antes y después de la aplicación de voltaje por espectrómetro UV-Vis (precisión de longitud de onda $\pm 1 \text{ nm}$), y se cuantificó la profundidad de decoloración (error $< 0.1\%$). Se utilizó voltamperometría cíclica (CV) para determinar la capacidad de inyección/expulsión de carga (precisión $\pm 0,1 \text{ mC}/\text{cm}^2$), lo que refleja la eficiencia de intercalación de iones. El análisis espectroscópico monitorea los cambios en los picos de absorción (por ejemplo, el pico de 650 nm de W^{5+}) para revelar el mecanismo del cambio de color. Las pruebas se realizaron en un ambiente controlado (humedad $< 50\%$, temperatura $25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), combinado con SEM (resolución $< 1 \text{ }\mu\text{m}$) y XPS (resolución de energía $< 0,1 \text{ eV}$) para analizar la topografía y el estado químico para garantizar la fiabilidad de los datos (error $< 5\%$).

En términos de aplicación, el monoclinico WO_3 es adecuado para dispositivos electrocrómicos básicos, como interruptores ópticos (vida útil > 1000 ciclos) debido a sus propiedades electrocrómicas estables.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Los WO_3 hexagonales, cristalinos y nanoestructurados son adecuados para ventanas inteligentes de alta eficiencia (ahorro de energía > 20%, cambio de transmitancia de luz > 70%) y pantallas (tiempo de respuesta < 1 segundo) debido a su rápido tiempo de respuesta (< 1 segundo) y su alta eficiencia de cambio de color (80-100 cm^2/C). El rápido cambio de color de la estructura de vacantes de oxígeno la convierte en un potencial en óptica dinámica (tamaño del mercado > 50 millones de dólares/año). Al optimizar la forma polimórfica (hexagonal), nano (espesor < 100 nm) y compuesta (por ejemplo, WO_3 / grafeno, con un 20% > aumento en la eficiencia), las propiedades electrocrómicas se pueden mejorar aún más y el uso generalizado de trióxido de tungsteno amarillo en el campo de los materiales inteligentes (crecimiento del mercado > 10% / año).

5.10 Propiedades térmicas del trióxido de tungsteno amarillo

La estabilidad térmica del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3 , trióxido de tungsteno amarillo) se refiere a su capacidad para mantener la estructura cristalina y la composición química a altas temperaturas, lo cual es un rendimiento importante del trióxido de tungsteno amarillo como material funcional, que está estrechamente relacionado con la forma del cristal, el contenido de oxígeno, la morfología y las condiciones externas. La estabilidad térmica del tungsteno determina su idoneidad en los campos de cerámica de alta temperatura (resistencia a la temperatura > 1000 $^{\circ}\text{C}$), catalizadores (conversión > 90%), dispositivos electrocrómicos (> 1000 ciclos) y sensores (estabilidad > 50 horas). El rango de estabilidad térmica, el comportamiento de transición de fase y las características de descomposición de las diferentes formas de cristal son diferentes, y el análisis térmico y la caracterización in situ pueden proporcionar información sobre su comportamiento térmico y proporcionar orientación para aplicaciones de alta temperatura.

El tungsteno monoclinico (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) es la estructura más común de WO_3 y exhibe una excelente estabilidad térmica. En el rango de temperatura ambiente a 330 $^{\circ}\text{C}$, la forma cristalina monoclinica es extremadamente estable, con un punto de fusión de hasta 1473 $^{\circ}\text{C}$. Por encima de 330 $^{\circ}\text{C}$, la forma cristalina monoclinica cambia gradualmente a la forma cristalina ortorrómbica (Pnma), y por encima de 740 $^{\circ}\text{C}$, cambia aún más a la forma cristalina tetragonal (P4/nmm), pero la composición química (WO_3) permanece sin cambios. Por ejemplo, el monoclinico WO_3 se calcina en aire a 500 $^{\circ}\text{C}$ durante varias horas, dejando intactas la estructura cristalina y la química (pérdida de masa < 0,1%), lo que lo hace adecuado para cerámicas de alta temperatura (dureza > 600 MPa). La forma ortorrómbica es estable a 330-740 $^{\circ}\text{C}$ y la forma tetragonal es estable a 740-1473 $^{\circ}\text{C}$, pero estas fases de alta temperatura son metaestables y vuelven a formas monoclinicas cuando se enfrían por debajo de 330 $^{\circ}\text{C}$. Por ejemplo, la forma ortorrómbica WO_3 es estable en una atmósfera de oxidación a 600 $^{\circ}\text{C}$ y es adecuada para el soporte del catalizador en entornos de oxidación a alta temperatura (conversión > 90%). La forma cristalina hexagonal (P6/mmm) es estable a 200-600 $^{\circ}\text{C}$, y la estructura de los poros es fácil de colapsar por encima de 600 $^{\circ}\text{C}$ y transformarse en forma de cristal monoclinico. Por ejemplo, la forma hexagonal WO_3 es estable en productos hidrotermales a 400 $^{\circ}\text{C}$, pero se convierte completamente en monoclinica después de la calcinación a 800 $^{\circ}\text{C}$, lo que limita sus aplicaciones a alta temperatura. Las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$) tienen baja estabilidad térmica y son estables a 300-500 $^{\circ}\text{C}$, por encima de lo cual son propensas a la oxidación a WO_3 o a la descomposición en WO_2 o W.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

metálico en una atmósfera reductora. Por ejemplo, $W_{20}O_{58}$ se convierte en WO_2 en una atmósfera de H_2 a 400 °C, lo que requiere un control estricto de la atmósfera para mantener el rendimiento.

La influencia de las condiciones externas sobre la resistencia a la compresión es significativa. La atmósfera es un factor clave, en una atmósfera oxidante (por ejemplo, O_2 , concentración del 21%), el WO_3 se puede estabilizar hasta el punto de fusión (1473 °C) y la estructura de vacante de oxígeno (por ejemplo, $W_{18}O_{49}$) se oxidará a WO_3 (tasa de oxidación >95%), mejorando la estabilidad térmica. Bajo la atmósfera de reducción (como H_2 , concentración del 5%), la estabilidad de WO_3 disminuye, la pérdida de oxígeno comienza a 400-600 °C y el metal W se reduce completamente a metal W (tasa de reducción >90%) a 1000-1200 °C, y se debe evitar el entorno de reducción a alta temperatura. La tasa de aumento y caída de temperatura afecta el comportamiento de transformación de fase, y el rápido aumento de temperatura (>10 °C / min) puede retrasar la transición de fase o la descomposición (retraso >50 °C) debido a la histéresis cinética, y la velocidad de calentamiento (<5 °C / min) debe optimizarse. No se puede ignorar la influencia de la morfología en la resistencia a la compresión, y las nanoestructuras (como las nanopartículas, tamaño de partícula de 20 a 200 nm) son propensas al crecimiento del grano o a la transformación de fase (> del grano al 50%) a temperaturas más bajas (por ejemplo, 500 °C) debido a su alta energía superficial (>10%) y defectos superficiales (>10¹⁷ cm⁻³) y menor estabilidad térmica que los cuerpos a granel. Por ejemplo, el nano- WO_3 puede convertirse en monoclinico a 600 °C, mientras que el WO_3 a granel puede estabilizarse a temperaturas más altas (>1000 °C).

Se utilizan una variedad de métodos complementarios para medir la estabilidad térmica. El análisis termogravimétrico (TGA) determina la temperatura de descomposición mediante el control del cambio de masa (precisión ±0,01 mg) y es adecuado para evaluar reacciones de oxidación o reducción (pérdida de masa <0,1%). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) detecta picos endotérmicos/exotérmicos de cambio de fase (con una precisión de ±0,1 J/g) y puede identificar con precisión la temperatura de transición cristalina (por ejemplo, transición monoclinica a ortogonal de 330 °C). La difracción de rayos X a alta temperatura (XRD, resolución ± 0,01°) rastrea la transición de la forma cristalina en tiempo real y proporciona datos sobre los cambios en los parámetros de la red (error < 0,1%). Estos métodos se realizan bajo atmósfera controlada (flujo de O_2 o N_2 , impurezas < 1 ppm) y temperatura (precisión ±1 °C), combinados con SEM (resolución <1 μm) para analizar los cambios en la topografía y garantizar la fiabilidad de los datos (error <5%).

El mecanismo de la estabilidad térmica se deriva de la conexión coangular del octaedro WO_6 y la estabilidad intrínseca de la red cristalina. La alta energía de enlace del enlace W-O (alrededor de 600-700 kJ/mol) proporciona integridad estructural a altas temperaturas, lo que hace que el WO_3 sea resistente a 1473 °C en una atmósfera oxidante. El WO_3 saturado de oxígeno (por ejemplo, forma cristalina monoclinica) exhibe una excelente estabilidad térmica debido a la alta densidad de enlace (>95%), mientras que las estructuras vacantes de oxígeno (por ejemplo, $W_{18}O_{49}$) son susceptibles a la descomposición u oxidación debido a la reducción de la densidad de enlace (<90%). La transición de fase es impulsada por vibraciones térmicas, y el reordenamiento octaédrico da como resultado una transición cristalina (por ejemplo, 330 °C monoclinico - ortogonal), pero no cambia la composición química. El efecto superficial de las nanoestructuras reduce la estabilidad de la red (la temperatura de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

transición de fase cae $>50\text{ }^{\circ}\text{C}$), y la estabilidad térmica $>$ debe mejorarse mediante la composición (por ejemplo, WO_3 / grafeno) en un 20%.

5.10.2 Propiedades de expansión térmica del tungsteno

Las propiedades de expansión térmica del trióxido de tungsteno amarillo se caracterizan por el coeficiente de expansión térmica (CTE, unidad: K^{-1}), que refleja el cambio de volumen o longitud causado por el aumento de la temperatura. Este rendimiento está estrechamente relacionado con la estructura cristalina, las características de unión de los enlaces W-O, la morfología y las condiciones externas, y afecta directamente la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en los campos de cerámica de alta temperatura (resistencia a la temperatura $\gg 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), dispositivos electrocrómicos (1000 ciclos), sensores (estabilidad > 50 horas) y óptica de precisión (deformación $< 0,1\%$). Las diferencias en las propiedades de expansión térmica se deben a la simetría de la forma cristalina, la estructura de poros y los estados defectuosos, y su estabilidad a alta temperatura (reducción de la deformación $> 20\%$) y el rendimiento de la aplicación se pueden optimizar mediante mediciones precisas y análisis de mecanismos.

El coeficiente de expansión térmica del tungsteno de diferentes formas cristalinas mostró diferencias significativas. El CTE lineal de la forma cristalina monoclinica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) es de $8\text{--}12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ a $20\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, con expansión anisotrópica debida a la inclinación del octaédrico WO_6 con una expansión anisotrópica de aproximadamente $10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ en el eje a, $9 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ en el eje b y $12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ en el eje c. Esta anisotropía hace necesario considerar el estrés térmico direccional (estrés $< 50\text{ MPa}$) en los dispositivos de precisión. La forma cristalina ortogonal (Pnma) tiene un CTE de $7\text{--}10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ a $330\text{--}740\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una forma cristalina tetragonal (P4/nmm) de $6\text{--}9 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ a $740\text{--}1473\text{ }^{\circ}\text{C}$, con alta simetría para una expansión más uniforme y una expansión del eje c ligeramente mayor (aprox. $10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), lo que la hace adecuada para aplicaciones estables a alta temperatura (p. ej., materiales de electrodos, 1000 ciclos). La forma de cristal hexagonal (P6/mmm) tiene un CTE más alto de $10\text{--}14 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, lo que reduce la densidad de la estructura de poros y amplifica el efecto de vibración térmica, pero es propenso al colapso de poros a alta temperatura ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que limita su aplicación. El CTE de las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) puede alcanzar $15 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, y los defectos reducen la densidad de los enlaces W-O, debilitan la rigidez de la red y conducen a una expansión significativa, por lo que es necesario evitar la escena de alto estrés térmico (estrés $> 100\text{ MPa}$).

El efecto de la forma cristalina sobre la resistencia a la compresión se debe a las propiedades estructurales. La baja simetría de la forma monoclinica da como resultado una expansión anisotrópica, y la alta rigidez del enlace W-O (energía de enlace $600\text{--}700\text{ kJ/mol}$) limita la amplitud de expansión ($<12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$). La alta simetría de las formas cristalinas ortogonales y tetragonales dispersa la energía de vibración térmica, tiene un CTE bajo ($6\text{--}10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) y se expande uniformemente, lo que lo hace adecuado para dispositivos de alta temperatura de precisión (deformación $< 0,1\%$). La estructura de poros hexagonales reduce la densidad de la red (alrededor de $6,5\text{--}7\text{ g/cm}^3$) y el coeficiente de expansión aumenta por vibración térmica ($>10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), pero el colapso de los poros a alta temperatura puede causar fallas estructurales. Las estructuras vacantes de oxígeno (por ejemplo, óxido de tungsteno púrpura) tienen una densidad de enlace W-O reducida ($<90\%$) debido a defectos, expansión térmica significativa (15×10^{-6}

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

K⁻¹) y requieren condiciones estrictamente controladas (temperatura < 500 °C) en aplicaciones de alta temperatura.

No se puede ignorar la influencia de las condiciones externas en la resistencia a la compresión. El rango de temperatura es crítico, y cerca del punto de transición de fase (p. ej., 330 °C monoclínico → ortogonal, 740 °C ortogonal → cuádruple), la ETC puede ser abrupta (aumentar o disminuir en un >20%) y pueden producirse cambios de volumen (alrededor de 0,5-1%) debido a la transición cristalina. La morfología tiene un efecto significativo en la resistencia a la compresión, y el CTE de las nanoestructuras (por ejemplo, nanopartículas, tamaño de partícula de 20 a 200 nm) es un 10-15% más alto que el de los cuerpos a granel debido a los efectos superficiales y la alta energía superficial (>10%), por ejemplo, el nano-WO₃ CTE puede alcanzar 13-16 × 10⁻⁶ K⁻¹. Las impurezas o el dopaje (p. ej., Na⁺, dopaje 0,1-1 at%) afectan el comportamiento de hinchazón al cambiar la fuerza del enlace W-O (energía del enlace se reduce en un >5%), y es necesario controlar el contenido de impurezas (<50 ppm). La optimización de estas condiciones puede regular eficazmente el rendimiento de la expansión térmica (reducción de CTE > 10%).

El coeficiente de expansión térmica se mide de varias maneras. La difracción de rayos X a alta temperatura (XRD, resolución ±0,01 °) calcula CTE($\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T)$) con una precisión de ±0,1 × 10⁻⁶ midiendo los parámetros de la red en función de la temperatura K⁻¹), adecuada para la expansión anisotrópica. El análisis termomecánico (TMA) mide directamente los cambios en la longitud de la muestra (± 0,1 μm de precisión) para películas gruesas y delgadas (espesor > 1 μm). El dilatómetro registra la expansión de volumen del bloque (con una precisión de ±0,01%) y es adecuado para muestras grandes (> 10 mm). Las pruebas se realizaron en atmósfera controlada (N₂ u O₂, impurezas <1 ppm) y temperatura (precisión ±1 °C), combinadas con SEM (resolución < 1 μm) para analizar los cambios en la topografía y garantizar la fiabilidad de los datos (error <5%).

El mecanismo de expansión térmica se deriva de la vibración térmica del enlace W-O y el cambio de la estructura de la red. El aumento de la temperatura aumenta ligeramente la longitud del enlace W-O (alrededor de 0,001-0,002 Å/100 °C), y el aumento de la vibración térmica hace que la red se expanda. Las formas cristalinas altamente simétricas (por ejemplo, ortogonales, tetragonales) reducen el CTE (<10 × 10⁻⁶ K⁻¹) al distribuir uniformemente la energía vibratoria, mientras que las estructuras de poros (hexagonales) y las vacantes de oxígeno amplifican los efectos vibratorios y aumentan el CTE (>10 × 10⁻⁶ K⁻¹). Las transiciones de fase (p. ej., monoclínicas → ortogonales) inducen reordenamientos octaédricos con un ligero aumento de volumen (0,5-1%), lo que da lugar a una anomalía transitoria (> aumento del 20% en la CTE). El efecto superficial de las nanoestructuras aumenta ligeramente el CTE al aumentar la vibración del límite de grano (>10%), y el rendimiento de la expansión térmica debe optimizarse mediante la composición (por ejemplo, WO₃/SiO₂) (el CTE > reducido en un 15%).

5.11 Sensibilidad al gas del trióxido de wolframio amarillo

La sensibilidad al gas del amarillo de tungsteno (WO₃, trióxido de tungsteno amarillo) se refiere a su capacidad para sufrir cambios reversibles en las propiedades eléctricas u ópticas en un entorno de gas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

específico, lo que lo convierte en un material clave en el campo de los sensores de gas. La sensibilidad del gas está estrechamente relacionada con la estructura cristalina, las propiedades de la superficie, el área superficial específica y el estado electrónico, lo que determina el potencial de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el monitoreo ambiental (límite de detección de $\text{NO}_2 < 0,1 \text{ ppm}$), la seguridad industrial (sensibilidad de detección de $\text{H}_2 > 100$) y el diagnóstico de salud (límite de detección de $\text{NH}_3 < 1 \text{ ppm}$). Como semiconductor de tipo n, el trióxido de tungsteno amarillo exhibe diferentes características de respuesta a los gases oxidantes (por ejemplo, NO_2 , O_3) y gases reductores (por ejemplo, H_2 , CO) a través de la adsorción de gas en la superficie.

Las propiedades de detección de gases del trióxido de tungsteno amarillo varían según la forma del cristal, la morfología y los estados defectuosos. La forma cristalina monoclinica (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$) exhibe una alta sensibilidad a los gases oxidantes (por ejemplo, NO_2 , O_3), porque la conductividad se reduce significativamente ($> 50\%$) después de la adsorción de gases oxidantes en la superficie, pero la respuesta a los gases reductores (por ejemplo, H_2 , CO) es débil (sensibilidad < 10). La forma cristalina hexagonal ($\text{P6}/\text{mmm}$) exhibe una alta sensibilidad ($S \approx 50\text{-}200$) a una variedad de gases (por ejemplo, NO_2 , NH_3 , H_2S) debido a su estructura de poros y su alta superficie específica ($10\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$), y el poro mejora la difusión y adsorción de moléculas de gas (tasa de adsorción $> 80\%$). Las estructuras de vacantes de oxígeno (p. ej., $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) tienen un aumento significativo en respuesta a los gases reductores (p. ej., H_2 , CO) debido al gran número de estados defectuosos y sitios tensioactivos ($> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), y la sensibilidad puede alcanzar de 10 a 100 veces la del WO_3 puro, lo que lo hace adecuado para la detección de gases de baja concentración ($< 1 \text{ ppm}$). Las nanoestructuras (por ejemplo, nanocables, nanoláminas, tamaños de partícula de 20 a 200 nm) destacan en los sensores de alto rendimiento debido a su área de superficie específica ultra alta ($30\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$) y su corta ruta de transporte del portador ($< 10 \text{ nm}$), su corto tiempo de respuesta (< 10 segundos) y su alta sensibilidad ($S > 100$).

La respuesta sensible al gas del trióxido de tungsteno amarillo se basa en los cambios eléctricos inducidos por la adsorción de gases en la superficie. Los gases oxidantes (por ejemplo, NO_2) se adsorben en la superficie de WO_3 y atrapan electrones libres para formar NO_2^- , agotando los electrones de la banda de conducción de los semiconductores de tipo n, lo que resulta en una disminución de la conductividad ($> 50\%$). La reacción es: $\text{NO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^-$. Los gases reductores (por ejemplo, H_2) reaccionan con las especies de oxígeno (O^- u O^{2-}) adsorbidas en la superficie, liberando electrones de nuevo en la red, aumentando la conductividad ($> 100\%$). La reacción es: $\text{H}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$. La estructura de poros hexagonales (tamaño de poro $> 1 \text{ nm}$) proporciona más sitios de adsorción ($> 30\%$ de aumento), y el estado defectuoso de las vacantes de oxígeno ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) mejora la actividad superficial y mejora significativamente la sensibilidad al gas (sensibilidad $> 50\%$). Las cortas trayectorias de difusión y los defectos superficiales de las nanoestructuras aceleran aún más la interacción de las moléculas de gas con los electrones (la velocidad de reacción $>$ incrementada en un 20%). La baja superficie específica ($2\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$) y los limitados sitios de adsorción de la forma monoclinica limitan su respuesta a los gases reductores ($S < 20$).

Los parámetros clave para el rendimiento de la detección de gases incluyen la sensibilidad, el tiempo de respuesta y la temperatura de funcionamiento. La sensibilidad (S) se define como R_a/R_0 (resistencia en

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

el aire/resistencia en el gas objetivo) para los gases oxidantes o R_o/R_a para los gases reductores. La sensibilidad de la forma cristalina monoclinica al NO_2 es de 5-20, y la forma cristalina hexagonal y la nanoestructura pueden alcanzar 50-200, mostrando una excelente selectividad de gases. En términos de tiempo de respuesta, la forma cristalina monoclinica es de 10 a 60 segundos, debido a la difusión más lenta de iones y electrones (coeficiente de difusión $<10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$); El tiempo de respuesta de la nanoestructura y la estructura de vacante de oxígeno es de < 10 segundos, debido al corto recorrido y la alta actividad superficial (coeficiente de difusión aumentado en un $>50\%$). La temperatura de funcionamiento suele ser de 200 a 400 °C, y las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$) pueden funcionar de manera eficiente a temperaturas más bajas (100-200 °C) y reducir el consumo de energía ($<1 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Estos parámetros se pueden mejorar aún más optimizando la forma y la morfología del cristal (sensibilidad $> 30\%$).

La influencia de las condiciones externas sobre la resistencia a la compresión es significativa. La temperatura es clave, las altas temperaturas (200-400 °C) mejoran la adsorción de gas y las velocidades de reacción (tasa $>50\%$), aumentando la sensibilidad, pero las temperaturas excesivas (>500 °C) pueden reducir la selectividad ($> 20\%$) debido a la reducción de la adsorción de oxígeno en la superficie. No se puede ignorar el efecto de la humedad sobre la resistencia a la compresión, el vapor de agua (humedad $>50\%$) compite por los sitios de adsorción, reduciendo la sensibilidad ($> 30\%$), operando en un ambiente de baja humedad ($<30\%$) o mejorando a través de la modificación de la superficie (por ejemplo, recubrimientos hidrofóbicos). El dopaje (p. ej., Au, Pt, dopaje 0,1-1 % en peso) mejora significativamente la respuesta al H_2 y al CO (sensibilidad $> 100\%$) a través de efectos catalíticos, por ejemplo, el límite de detección de H_2 puede ser de $<0,1 \text{ ppm}$ para el H_2 con WO dopado con Pt. La optimización de estas condiciones puede mejorar significativamente el rendimiento de la detección de gas (tiempo de respuesta $> 20\%$).

La sensibilidad al gas se mide principalmente mediante pruebas eléctricas y ópticas. La prueba de conductividad utiliza un método de cuatro sondas (precisión $\pm 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$) para registrar el cambio en la resistencia del gas antes y después de la adsorción, y se calcula la sensibilidad ($S = R_a/R_o$ o R_o/R_a con un error del $<5\%$). La prueba de respuesta dinámica monitorea la respuesta y el tiempo de recuperación (precisión $\pm 0,1$ segundos) y controla la concentración de gas (desviación de $<1 \text{ ppm}$) y la temperatura (± 1 °C). La espectroscopia UV-Vis (precisión de longitud de onda $\pm 1 \text{ nm}$) para el análisis de cambios en las propiedades ópticas (por ejemplo, aumento del pico de absorción a 650 nm después de la adsorción de NO_2) es adecuada para sensores ópticos de gas. Las pruebas se realizaron en una atmósfera estable (N_2 o aire, impurezas $<1 \text{ ppm}$) y humedad ($<30\%$), combinadas con SEM (resolución $<1 \mu\text{m}$) y XPS (resolución de energía $<0,1 \text{ eV}$) para analizar la topografía de la superficie y el estado químico para garantizar la fiabilidad de los datos (error $<5\%$).

La sensibilidad al gas del tungsteno es ampliamente utilizada en sensores de gas. Debido a su alta sensibilidad al NO_2 ($S \approx 10-20$, límite de detección de 10 ppm), se utilizan WO_3 monoclinicos para el monitoreo ambiental, como sensores de calidad del aire (tasa de eliminación de $\text{NO}_2 > 90\%$). Los nanohilos cristalinos hexagonales destacan en la detección de NH_3 (límite de detección $< 1 \text{ ppm}$) debido a su alta superficie específica ($>30 \text{ m}^2/\text{g}$) y su rápida respuesta (< 10 segundos) para el control de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

emisiones industriales (sensibilidad > 100). La alta sensibilidad ($S > 100$) de las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $W_{18}O_{49}$) al H_2 y al CO las hace adecuadas para la detección de gases combustibles (límite de detección de $H_2 < 0,1$ ppm) para la seguridad industrial (tiempo de respuesta < 5 segundos).

5.12 Reacciones redox amarillo-tungsteno

El amarillo de tungsteno (WO_3 , trióxido de tungsteno amarillo) es un óxido de metal de transición importante, y sus características de reacción redox se deben a la polivalencia del tungsteno (+6, +5, +4, 0) y la diversidad de la estructura cristalina. Estas reacciones tienen una amplia gama de aplicaciones en catálisis (conversión > 90%), almacenamiento de energía (capacitancia específica > 500 F/g), sensores de gas (sensibilidad > 100) e hidrometalurgia (recuperación de tungsteno > 95%). Las reacciones redox implican la reducción de WO_3 a compuestos de baja valencia (por ejemplo, $W_{18}O_{49}$, WO_2 o W metálico) o la oxidación de óxidos de tungsteno de baja valencia a WO_3 , dependiendo de la forma cristalina, la morfología y las condiciones de reacción. El siguiente es un párrafo de revisión de la reacción redox del trióxido de tungsteno amarillo en un lenguaje sencillo pero profesional, que cubre el tipo de reacción, el mecanismo, la forma cristalina y la morfología de la influencia, el efecto condicional, el método de medición y los ejemplos de aplicación.

La reacción redox del trióxido de tungsteno amarillo incluye principalmente la reacción de oxidación (se reduce el WO_3) y la reacción de reducción (el tungsteno de baja valente se oxida), que puede ocurrir en entornos gaseosos, líquidos o electroquímicos. En la reducción de la fase gaseosa, el WO_3 pierde oxígeno en una atmósfera reductora (por ejemplo, H_2 , CO) para formar compuestos de valencia. Por ejemplo, WO_3 se convierte en WO_2 en H_2 a 400-600 °C (tasa de conversión > 90 %), y 1000 a 1200 °C puede generar aún más el metal W. En la reducción en fase líquida, un agente reductor fuerte (por ejemplo, $NaBH_4$) convierte el WO_3 en $W_{18}O_{44}$ f, agitado a temperatura ambiente en una solución de $NaBH_4$ de 0,1 M, con rendimientos del > 85%. La reducción electroquímica se usa comúnmente en dispositivos electrocromáticos mediante la inyección de electrones e iones (por ejemplo, H^+) con un campo eléctrico aplicado para formar M_xWO_3 (por ejemplo, H_xWO_3 , transmitancia reducida al < 20%). Por el contrario, el tungsteno de baja valente (por ejemplo, $W_{18}O_{42}$) se oxida a WO_3 en una atmósfera oxidante (por ejemplo, O_2 , 300-500 °C) o en un agente oxidante (por ejemplo, H_2O_2 , 50-100 °C) con una tasa de conversión de más del 95%.

El mecanismo de reacción se basa en el cambio del estado de oxidación del tungsteno y la ganancia y pérdida de oxígeno de la red. En la reacción de reducción, un agente reductor (por ejemplo, H_2) se adsorbe en la superficie de WO_3 y reacciona con el oxígeno de la red para formar H_2O , dejando una vacante de oxígeno ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), que se reduce a W^{5+} (por ejemplo, $W_{18}O_{42}$) o W^{4+} (p. ej., WO_2). En la reducción electroquímica, los electrones y M^+ (por ejemplo, H^+) se inyectan en la red cristalina para formar un centro de color (absorción de 600-800 nm), lo que resulta en un cambio de color. En la reacción de oxidación, el O_2 llena las vacantes de oxígeno y el W^{5+} o W^{4+} se oxida a W^{6+} , restaurando la estructura del WO_3 . La alta energía de enlace del enlace W-O (600-700 kJ/mol) permite que la reacción sea impulsada por altas temperaturas o reactivos fuertes, mientras que la vacante de oxígeno reduce la energía

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de activación (> un 30%), acelerando la reacción. La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal (tamaño de poro > 1 nm) promueve la difusión de gas/iones (aumento de la tasa >50%) y los estados defectuosos mejoran la transferencia de electrones (> aumentan en un 50%).

La forma y la morfología del cristal afectan significativamente la velocidad de reacción y el producto. La forma cristalina monoclinica ($P2_1/n$) limita la difusión debido a su estructura compacta (densidad $\approx 7,16 \text{ g/cm}^3$) y la velocidad de reacción es más lenta (por ejemplo, el WO_2 se genera a 500°C H_2 y la tasa de conversión es del <80%). La estructura de poros de la forma cristalina hexagonal ($P6/mmm$) (superficie específica de $10\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$) acelera las reacciones, como la formación de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (conversión >90%) a 400°C H_2 con un tiempo de respuesta electroquímica de solo 1-5 segundos. Las estructuras de vacantes de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) reducen la energía de activación debido a estados defectuosos ($>10^{18} \text{ cm}^{-3}$) y reaccionan más rápido (p. ej., oxidado a WO_3 en aire a 300°C , con una eficiencia del >95%). Las nanoestructuras (tamaño de partícula de 20 a 200 nm) duplican con creces la velocidad de reacción debido a la alta superficie específica ($30\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$) y a los defectos superficiales ($>10 \text{ cm}^{-3}$), por ejemplo, el tiempo de cambio de color electroquímico < 1 segundo.

Las condiciones de reacción son clave para la influencia de la resistencia a la compresión. El aumento de temperatura acelera la reacción: el WO_2 se genera a $400\text{-}600^\circ\text{C}$ por reducción en fase gaseosa, y el W metálico se genera a $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$; La oxidación es más efectiva a $300\text{-}500^\circ\text{C}$; El líquido debe estar a $50\text{-}100^\circ\text{C}$ para obtener la máxima eficiencia (rendimiento > 90%). Una atmósfera reductora (p. ej., H_2) promueve la reducción de WO_3 , una atmósfera oxidante (p. ej., O_2) impulsa la oxidación y una atmósfera inerte (p. ej., N_2) ralentiza la reacción (reducción de velocidad >50%). Altas concentraciones de reactivos (por ejemplo, 1 M de NaBH_4 o 30% de H_2O_2) o un potencial de 1-3 V aumentan la velocidad de reacción (> 100%), pero un potencial demasiado alto (>3 V) puede dañar la estructura (la estabilidad > reduce en un 10%). La velocidad de reacción de la nanoestructura es rápida (100% > aumento) y el dopaje de Pt o Au (0,1-1% en peso) aumenta la eficiencia a través del efecto catalítico (> 30%).

Se utilizan una variedad de métodos para caracterizar las reacciones redox para garantizar la precisión de los datos (error <5%). El análisis químico se realizó mediante pesaje (precisión $\pm 0,01 \text{ mg}$) para calcular la conversión e ICP-MS (precisión $\pm 0,1 \text{ ppm}$) para determinar el estado de oxidación del tungsteno. Se utilizó XPS (resolución de energía <0,1 eV) para analizar la relación $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$, y espectroscopía UV-Vis (precisión de longitud de onda $\pm 1 \text{ nm}$) para detectar la absorción del centro de color. Se utilizaron XRD (resolución $\pm 0,01^\circ$) y SEM (resolución < 1 μm) para analizar los cambios en la forma y morfología de los cristales. Las mediciones electroquímicas incluyen CV (precisión $\pm 0,1 \text{ mV}$) y EIS (resolución $\pm 0,1 \Omega$), XRD de alta temperatura in situ y espectroscopia infrarroja (resolución $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) para monitorear el proceso de reacción en tiempo real. La prueba requiere el control de la temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$), la atmósfera (impurezas < 1 ppm) y la humedad (<30%).

La reacción redox del trióxido de tungsteno amarillo tiene aplicaciones importantes en muchos campos. En catálisis, el $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ cataliza la oxidación del CO (tasa de conversión >90%) a través del ciclo $\text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$ para la purificación de los gases de escape (tamaño del mercado > \$ 100,000 / año). La reacción electroquímica genera M_xWO_3 , que se utiliza en ventanas inteligentes (cambio del 70% en la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

transmitancia>) y supercondensadores (capacitancia específica > 500 F/g, 5000 ciclos >). El sensor reduce la conductividad (sensibilidad >100) con una reducción de NO₂ WO₃ y un límite de detección de < 0,1 ppm. En hidrometalurgia, WO₃ se oxida a WO₄²⁻ y la tasa de recuperación de tungsteno es del >95%. La fotocatalisis genera sitios activos a través de redox, y la eficiencia de producción de hidrógeno es de > de 1 mmol/h·g.

La reacción redox del trióxido de tungsteno amarillo es el núcleo de su actividad química, y la forma de cristal hexagonal y la nanoestructura aceleran la reacción (aumento de la tasa en un >100%) debido a los canales de poros y la alta área de superficie específica (>30 m² / g), y la energía de activación se reduce por las vacantes de oxígeno (> disminuyen en un 30%). La temperatura (300-600 °C), la atmósfera (H₂/O₂), el voltaje (1-3 V) y el dopaje (Pt, Au) son factores reguladores clave. En el futuro, los materiales compuestos (por ejemplo, WO₃/grafeno, hasta un >hasta un 50% más eficientes), las reacciones a baja temperatura (<100 °C) y la caracterización in situ (resolución temporal<1 ms) pueden optimizarse aún más para promover sus aplicaciones en catálisis, almacenamiento de energía y sensores.

5.13 Reacción ácido-base del trióxido de tungsteno amarillo

Como óxido anfótero, el trióxido de tungsteno amarillo exhibe diferentes comportamientos químicos en ambientes ácidos y alcalinos, y sus características de reacción ácido-base están estrechamente relacionadas con la estructura cristalina, las propiedades de la superficie y las condiciones de reacción. Esta propiedad anfótera lo convierte en una aplicación importante en los campos de la extracción de tungsteno, la preparación de catalizadores y la investigación de la estabilidad de materiales. El WO₃ reacciona lentamente en un ambiente ácido y generalmente produce tungstato insoluble, mientras que se disuelve fácilmente en un ambiente alcalino para formar tungstato soluble. Mediante el análisis de los mecanismos de reacción ácido-base, las influencias de la forma cristalina y los efectos condicionales, es posible optimizar sus propiedades químicas y aplicaciones industriales.

El tungsteno es menos reactivo en un ambiente ácido y exhibe una fuerte estabilidad química. En ácidos débiles (por ejemplo, CH₃COOH, pH≈2,5), el WO₃ es casi no reactivo (solubilidad <0,01 g/L) debido a su alta resistencia al ataque de H⁺ por ácidos débiles debido a su enlace W-O (energía de enlace 600-700 kJ/mol). En ácidos fuertes (por ejemplo, HCl, H₂SO₄, 6 M), el WO₃ reacciona lentamente para formar ácido tungstico insoluble (H₂WO₄). La reacción fue: WO₃ + 2H⁺ → H₂WO₄, y H₂WO₄ tenía baja solubilidad (0,1-0,5 g/L) y a menudo existía como precipitado. Por ejemplo, el WO₃ se calienta a 80 °C en HCl 6 M durante varias horas y se disuelve solo una pequeña cantidad en un precipitado de H₂WO₄ (solubilidad <5%). El mecanismo de reacción implica que el H⁺ ataca los enlaces W-O en la superficie del WO₃ y destruye la estructura octaédrica para formar H₂WO₄, pero la retícula apretada de la forma cristalina monoclinica (densidad ≈ 7,16 g/cm³) restringe la penetración adicional del H⁺, lo que resulta en una velocidad de reacción lenta (tasa <0,1 mg/min). Esta propiedad hace que el WO₃ sea valioso en estudios de estabilidad en ambientes ácidos (resistencia a la corrosión > 80%).

El trióxido de tungsteno amarillo tiene una alta reactividad en un entorno alcalino y es fácil de reaccionar con álcalis fuertes (como NaOH, KOH) para formar tungstato soluble, y la reacción es rápida y completa.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La reacción fue: $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ para generar iones WO_4^{2-} solubles (solubilidad >100 g/L). Por ejemplo, el WO_3 hervido en una solución de NaOH al 10% (aproximadamente 2,5 M) durante varias horas se disuelve completamente (solubilidad >95%), lo que da como resultado una solución transparente de Na_2WO_4 . El mecanismo de reacción implica que OH^- rompa el enlace W-O y disocie el octaedro WO_6 para formar WO_4^{2-} , y la velocidad de reacción aumenta significativamente con la concentración y la temperatura del álcali (aumento de la tasa >50%). A altas concentraciones de bases (>5 M) y altas temperaturas (>100 °C), la reacción puede completarse en minutos (tiempo de disolución < 10 minutos). Esta propiedad es ampliamente utilizada en la extracción hidrometalúrgica de tungsteno (recuperación >95%) y en la preparación de precursores de catalizadores.

La forma cristalina y la morfología del tungsteno tienen un efecto significativo sobre la resistencia a la compresión. Debido a la estrecha estructura de red tridimensional (porosidad <5%), la forma cristalina monoclinica ($\text{P2}_1/\text{n}$) tiene menos enlaces W-O expuestos en la superficie y una velocidad de reacción ácido-base más lenta (solubilidad reducida >30%). La estructura de poros (tamaño de poro >1 nm) de la forma cristalina hexagonal ($\text{P6}/\text{mmm}$) aumentó el área de exposición superficial (área superficial específica de 10-30 m^2/g), mejoró significativamente la solubilidad alcalina (la solubilidad aumentó en un >50%) y la velocidad de reacción en el entorno ácido aumentó ligeramente (> 20%). La estructura de vacante de oxígeno (por ejemplo, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{F}$) debilita la estabilidad de la red (densidad de enlace <90%) debido al estado defectuoso, y la velocidad de reacción ácido-base se acelera aún más (> 40%). Las nanoestructuras (por ejemplo, nanopartículas, nanoláminas, tamaño de partícula de 20 a 200 nm) tienen una velocidad de reacción ácido-base significativamente mayor (>100% de aumento) debido a su alta área de superficie específica (30-60 m^2/g) y su gran número de sitios activos superficiales (>10¹⁷ cm^{-3}), por ejemplo, nano WO_3 se puede disolver completamente en unos pocos minutos en 1 M de NaOH (tiempo de disolución <5 minutos).

Las condiciones de reacción son cruciales para el efecto de la resistencia a la compresión. El aumento de la temperatura promovió significativamente la reacción ácido-base, y la velocidad de disolución a 80 °C fue >50% más alta que la de 25 °C en un ambiente ácido. En un entorno alcalino, la velocidad de reacción a 100 °C es 2-3 veces mayor que la de 60 °C (aumento de la velocidad > 100%). La concentración de ácido o base tiene un efecto significativo sobre la resistencia a la compresión, y las altas concentraciones de ácido (por ejemplo, 6 M de HCl) o base (por ejemplo, 5 M de NaOH) aumentan la solubilidad (> en un 80%) y la velocidad de reacción (> 100%) al aumentar el potencial químico de H^+ u OH^- . Además, la velocidad de agitación (>200 rpm) y el tamaño de partícula (<200 nm) aceleraron aún más la reacción (tasa > 30%) al mejorar la transferencia de masa. La optimización de estas condiciones puede mejorar significativamente la eficiencia de la reacción (solubilidad > 95%).

La medición de las propiedades de la reacción ácido-base se lleva a cabo principalmente mediante análisis químicos y físicos. La velocidad de disolución (mg/min) se calculó pesando la pérdida de masa de la muestra de WO_3 en una solución ácido/alcalina con una precisión de $\pm 0,01$ mg. La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis, precisión de longitud de onda ± 1 nm) monitorea los picos de absorción característicos de WO_4^{2-} en solución (por ejemplo, 250 nm) y cuantifica las concentraciones de tungstato (error <1%). Se utilizaron difracción de rayos X (XRD, resolución $\pm 0,01^\circ$) y microscopía electrónica de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

barrido (SEM, resolución $< 1 \mu\text{m}$) para analizar los cambios en la forma y morfología de los cristales antes y después de la reacción, revelando el mecanismo de la reacción. La prueba se realizó a una temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$) y concentración ($\pm 0,1 \text{ M}$) controladas para garantizar la fiabilidad de los datos (error $< 5\%$).

El mecanismo de reacción ácido-base de WO_3 se basa en la estabilidad química del enlace W-O y su interacción con H^+ u OH^- . En un ambiente ácido, el H^+ ataca el enlace W-O de la superficie y disocia progresivamente el octaedro WO_6 para formar H_2WO_4 insoluble, y la reacción está limitada por la compacidad de la red cristalina (tasa de difusión $< 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$). En un entorno alcalino, el OH^- rompe rápidamente el enlace W-O por ataque nucleofílico, formando un WO_4^{2-} tetraédrico, y la cinética de reacción está controlada por la concentración y la temperatura de OH^- (energía de activación $\approx 50\text{-}70 \text{ kJ/mol}$). La nanoestructura y la alta superficie específica reducen significativamente la energía de activación de la reacción ($>> 20\%$) al aumentar el sitio de reacción (10^{17} cm^{-3}) y aceleran el proceso de disolución.

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



CTIA GROUP LTD Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 6 Método de preparación del trióxido de tungsteno amarillo

El trióxido de tungsteno amarillo (WO_3), comúnmente conocido como trioxido de tungsteno amarillo, es un compuesto inorgánico en forma de polvo de cristal amarillo claro, que ha atraído mucha atención en los campos de catálisis, optoelectrónica, detección y almacenamiento de energía debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas. Como anhídrido tungstálico, el método de preparación de WO_3 afecta directamente su forma de cristal, tamaño de partícula y rendimiento, y luego determina su efecto de aplicación. El método de preparación tradicional se caracteriza por un proceso maduro y un funcionamiento estable, y es ampliamente utilizado en la industria y la investigación científica. Este capítulo discutirá en profundidad los dos métodos tradicionales de preparación de trióxido de tungsteno amarillo, el método de reacción de estado sólido a alta temperatura y el método sol-gel, analizará sus principios químicos, flujo de proceso, control de parámetros clave, ventajas y desventajas y escenarios de aplicación en detalle, y combinará datos profesionales y los últimos avances de investigación para proporcionar a los lectores una referencia técnica completa.

6.1 Métodos tradicionales de preparación de trióxido de tungsteno amarillo

El método tradicional de preparación del trióxido de tungsteno amarillo se basa en reacciones químicas y transformación física para convertir las materias primas a base de tungsteno en WO_3 de alta pureza en condiciones controladas. Estos métodos se han optimizado durante décadas para formar un sistema de proceso estable, que es adecuado para una variedad de escenarios, desde pruebas de laboratorio hasta producción industrial en masa. Como representantes de los métodos tradicionales, el método de reacción en fase sólida a alta temperatura y el método sol-gel son conocidos por sus altos rendimientos y precisión a nanoescala, respectivamente, para cumplir con los requisitos de rendimiento de diferentes aplicaciones.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

A continuación se analizará la connotación y práctica de cada uno de estos métodos.

6.1.1 El método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo: método de reacción en fase sólida a alta temperatura

El método de reacción en fase sólida a alta temperatura es un método clásico para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo, que se ha convertido en la tecnología principal de la producción industrial debido a las ventajas de un equipo simple, un proceso intuitivo y un alto rendimiento. El núcleo de esto es inducir una reacción química de materias primas sólidas a través de la calcinación a alta temperatura para generar directamente WO_3 cristalino, que es adecuado para la producción de polvos de alta pureza o materiales a granel.

El método de reacción en fase sólida a alta temperatura suele utilizar ácido tungstico (H_2WO_4) o paratungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, abreviado como APT) como material de partida, y se trata térmicamente en una atmósfera de oxígeno o aire. Las reacciones químicas implican principalmente procesos de oxidación o descomposición, como la descomposición del ácido tungstico en WO_3 y vapor de agua a 500-800 °C con la siguiente fórmula: $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; El paratungstato de amonio, por otro lado, se descompone a 400-700 °C para formar WO_3 , amoníaco y agua con la siguiente fórmula: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Estas reacciones se completan rápidamente a altas temperaturas, se eliminan los componentes volátiles y el tungsteno se combina con el oxígeno para formar cristales estables de trióxido de tungsteno. La forma cristalina de WO_3 está estrechamente relacionada con la temperatura, por ejemplo, la forma cristalina monoclinica se forma a 600 °C y puede cambiar a una forma cristalina ortogonal o tetragonal por encima de 700 °C, y la transición de la forma cristalina tiene un impacto significativo en las propiedades ópticas y eléctricas.

El proceso comienza desde la preparación de las materias primas, y se requiere que la pureza del ácido tungstico o paratungstato de amonio sea superior al 99,9% para evitar impurezas como Fe, Ca, Si y otras impurezas que afectan la calidad del producto. La materia prima se muele a 1-10 μm y se tamiza para garantizar partículas uniformes que mejoren la eficiencia de la reacción. A continuación, la materia prima se carga en un horno de alta temperatura (por ejemplo, un horno de mufla o un horno de tubo rotativo) y se calcina a 500-800 °C durante 2-6 horas, dependiendo del tamaño de partícula objetivo y la forma del cristal. Por ejemplo, 550 °C produce partículas finas de 0,1 a 1 μm , que son adecuadas para catalizadores; Las partículas más grandes de 1 a 10 μm se generan a 750 °C, lo que es adecuado para cerámicas u objetivos. Después de la calcinación, el producto se enfría lentamente a temperatura ambiente para evitar el agrietamiento debido a la tensión de los cristales. Después del enfriamiento, el WO_3 se puede moler más, tamizar, ajustar la distribución del tamaño de partícula y, finalmente, confirmar la forma, morfología y pureza de los cristales mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP).

El control de los parámetros críticos es fundamental para el éxito del proceso. La temperatura de calcinación es el factor central, que afecta directamente el tamaño del grano y la forma del cristal, y debe controlarse con precisión dentro del rango de ± 10 °C. La atmósfera debe ser rica en oxígeno con una

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

presión parcial de oxígeno superior a 0,2 atm para evitar la formación de óxidos de baja valencia como WO_2 o $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. El tiempo de retención suele ser de 2 a 4 horas, y una longitud demasiado larga puede provocar un crecimiento excesivo del grano ($>10\ \mu\text{m}$) y reducir el área de superficie específica. Si es demasiado corto, la reacción será incompleta y las materias primas no se descompondrán. El tamaño de partícula y la uniformidad de los materiales brutos también deben gestionarse estrictamente, y la desviación del tamaño de partícula debe controlarse dentro del $\pm 20\%$ para garantizar una cinética de reacción consistente. Además, la velocidad de enfriamiento debe ser inferior a $5\ ^\circ\text{C} / \text{min}$ para evitar defectos de cristal inducidos por el enfriamiento rápido.

Las ventajas del método de reacción en fase sólida a alta temperatura son significativas, el proceso es simple, el costo del equipo es bajo y es adecuado para la producción a gran escala, con una producción anual de miles de toneladas. El producto tiene una alta pureza (hasta 99,99%) y una forma de cristal controlable, que puede satisfacer las necesidades de catalizadores, polvo de tungsteno y materiales electrocrómicos. El ácido tungstico y el paratungstato de amonio son intermedios comunes en la fundición de mineral de tungsteno, y la cadena de suministro es estable. Sin embargo, este método también tiene limitaciones, como el alto consumo de energía (alrededor de 2000 kWh por tonelada de WO_3) y los altos costos operativos. El tamaño de grano es difícil de controlar con precisión y es propenso a la aglomeración, lo que resulta en una disminución del área de superficie específica (típicamente $< 10\ \text{m}^2/\text{g}$). Los altos requisitos de calidad de las materias primas y el exceso de impurezas pueden reducir significativamente el rendimiento óptico o eléctrico. Este método es ampliamente utilizado en la producción de catalizadores de desnitrificación SCR (el área de superficie específica requiere $5\text{-}15\ \text{m}^2/\text{g}$) y películas de vidrio inteligente (forma de cristal monoclinico), pero es limitado en la preparación de WO_3 a nanoescala y es difícil satisfacer las necesidades de materiales fotocatalíticos o de baterías de alto rendimiento.

6.1.2 Método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo - método sol-gel

El método sol-gel es una técnica química húmeda que prepara trióxido de tungsteno amarillo a nanoescala mediante reacciones moleculares en solución, que es conocido por su pequeño tamaño de partícula, alta uniformidad y morfología controlable. Este método genera WO_3 en condiciones suaves, lo que es particularmente adecuado para el desarrollo de materiales optoelectrónicos y de almacenamiento de energía de alto rendimiento y, a pesar de la complejidad del proceso, sobresale en aplicaciones de laboratorio y de alta gama.

El principio del método sol-gel se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores de tungsteno en solución. El tungstato de sodio (Na_2WO_4) o el cloruro de tungsteno (WCl_6) se utilizan generalmente como precursores y reaccionan en disolventes de agua o etanol. Por ejemplo, el cloruro de tungsteno se hidroliza para formar intermedios de ácido tungstásico: $\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_3 + 6\text{HCl}$, que posteriormente se policondensa para formar una red WO_3 : $n\text{H}_2\text{WO}_3 \rightarrow (\text{WO}_3)_n + n\text{H}_2\text{O}$. Al controlar el pH, la temperatura y los aditivos, la reacción forma un sol estable, que luego se gelifica y finalmente se seca y calcina a baja temperatura para obtener nanoWO_3 . La morfología (por ejemplo, esférica, varilla o escamas) y el tamaño de partícula (10-100 nm) resultantes se pueden controlar con precisión mediante

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

parámetros de proceso, mientras que la forma cristalina depende de la temperatura de calcinación, por ejemplo, forma cristalina amorfa o monoclinica a 350 °C y forma cristalina ortorrómbica a 500 °C.

El proceso comienza con la preparación del sol, el precursor se disuelve en agua desionizada o etanol a una concentración de 0,1-0,5 mol/L, se añade ácido clorhídrico o amoníaco para ajustar el pH a 2-4 y se agita durante varias horas para formar un sol transparente. A continuación, se induce la policondensación solar para formar una red de gel tridimensional calentándola a 40-80 °C o añadiéndole un agente gelificante como el polietilenglicol, normalmente con un tiempo de gelificación de 6-48 horas. A continuación, el gel se envejece a 20-50 °C durante 12-48 horas para fortalecer la estructura esquelética y evitar el colapso durante el secado. En la etapa de secado, se puede utilizar el secado a presión atmosférica (80-120 °C, 12-24 horas) o el secado supercrítico (CO₂ con > 7,4 MPa), el último de los cuales puede preservar mejor la estructura de los nanoporos. El gel seco se calcina a 300-500 °C durante 1-3 horas para eliminar la materia orgánica residual y la humedad y formar un WO₃ cristalino. Después de la molienda y el cribado, el tamaño de partícula (10-100 nm), el área de superficie específica (20-100 m²/g) y la forma cristalina del producto final se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis de área de superficie específica BET y XRD.

El control de los parámetros clave determina directamente el rendimiento de WO₃. El valor de pH debe mantenerse entre 2 y 4, demasiado alto provocará precipitación de tungstato, demasiado bajo inhibirá la policondensación y afectará la calidad del gel. El etanol tiene una baja tensión superficial (22 mN/m frente a 72 mN/m para el agua) para formar partículas de 10 a 50 nm, mientras que las soluciones acuosas tienden a formar partículas de 50 a 100 nm. La temperatura de calcinación es el factor determinante de la forma del cristal y el tamaño de partícula, con una alta superficie específica (50-100 m²/g) generada a 300-400 °C, y un crecimiento de grano por encima de 500 °C (>100 nm) reduce la superficie específica a menos de 20 m²/g. El envejecimiento tarda al menos 24 horas en estabilizar la estructura del gel, pero demasiado tiempo (> 72 horas) aumentará el costo. Los agentes gelificantes (por ejemplo, polietilenglicol, peso molecular 2000-6000) deben controlarse al 0,5-2% en peso para optimizar la porosidad (30-60%) y la dispersión de partículas.

La ventaja del método sol-gel es que puede preparar nanopartículas WO₃ con una alta superficie específica (20-100 m²/g) y un tamaño de partícula pequeño (10-100 nm) con uniformidad y morfología de partículas controlables, lo que cumple con los requisitos de alto rendimiento de los fotocatalizadores (eficiencia de degradación >90%) y los sensores de gas (límite de detección de NO₂ <1 ppm). Las condiciones de reacción son suaves, la temperatura de calcinación es inferior a 600 °C y el consumo de energía es solo del 30-50% del del método de fase sólida a alta temperatura. Mediante la introducción de una plantilla (por ejemplo, CTAB) o un disolvente acondicionador, es posible personalizar la preparación de WO₃ en forma de varilla (relación de aspecto 5:1) o lámina (espesor < 20 nm). Sin embargo, no se deben ignorar las desventajas de este método, como los numerosos pasos del proceso (generalmente de 5 a 7 pasos) y el largo tiempo de ciclo (2 a 5 días), que no es adecuado para una producción en masa rápida; Los requisitos para la pureza de los precursores y el control del pH son extremadamente altos (desviación del pH <0,2) y la operación es compleja; El alto costo de los solventes y agentes gelificantes (alrededor de \$50-\$100 por kg de consumibles WO₃) limita las aplicaciones industriales. Este método

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

funciona bien en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos (por ejemplo, naranja de metilo, rendimiento cuántico >0,1), ánodo de batería de litio (capacidad específica de 693 mAh/g) y dispositivos electrocrómicos (tiempo de respuesta <5 segundos), pero se requiere una mayor optimización del costo y la eficiencia.

6.1.3 Método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo - método hidrotermal

La hidrotermal es un método químico húmedo para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo en un entorno de solución acuosa a alta temperatura y presión, y es conocido por su capacidad para generar WO₃ con alta cristalinidad y partículas a nanoescala. Este método logra el crecimiento de cristales en condiciones suaves y es ampliamente utilizado en la preparación de materiales optoelectrónicos de alto rendimiento.

El principio básico del método hidrotermal es generar nanocristales de WO₃ disolviendo y recrystalizando el precursor de tungsteno en una solución acuosa en un autoclave sellado. El tungstato de sodio (Na₂WO₄·2H₂O) se utiliza generalmente (2H₂O) o cloruro de tungsteno (WCl₆) como precursores reaccionados a 130-250 °C y 0,3-4 MPa. Por ejemplo, el tungstato de sodio reacciona con un ácido para formar un intermediario de ácido tungstálico: Na₂WO₄ + 2HCl → H₂WO₄ + 2NaCl, que posteriormente se descompone y recrystaliza en WO₃: H₂WO₄ → WO₃ + H₂O en un entorno hidrotermal. Las altas temperaturas y presiones promueven la nucleación y el crecimiento de cristales, lo que da como resultado morfologías de WO₃ monoclinicas u ortogonales, generalmente de 20 a 200 nm de tamaño, y morfología que puede ser nanopartículas, varillas o escamas, dependiendo de las condiciones de la reacción.

El proceso comienza con la preparación de la solución precursora, disolviendo el tungstato de sodio en agua desionizada (concentración de 0,05 a 0,2 mol/L), añadiendo ácido clorhídrico para ajustar el pH a 1 a 3, agitando uniformemente y transfiriendo a un autoclave revestido de PTFE con un grado de llenado controlado al 60-80%. El autoclave se sella y se coloca en un horno y reacciona a 150-200 °C durante 6-24 horas para generar un precipitado WO₃. Al final de la reacción, se enfría a temperatura ambiente, y el producto se centrifuga y se lava con agua desionizada y etanol varias veces para eliminar los iones residuales y la materia orgánica. Después del lavado, el pellet se secó a 80-100 °C durante 12 h para obtener el polvo de WO₃. Opcionalmente, calcinar a 300-400 °C durante 1-2 horas para aumentar la cristalinidad. El producto final se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD) y análisis de área de superficie específica BET para confirmar el tamaño de partícula, la forma de cristal y el área de superficie específica (típicamente 20-80 m²/g).

El control de los parámetros clave es fundamental para el rendimiento de WO₃. La temperatura de reacción afecta la forma cristalina y el tamaño de partícula, y se forma una forma monoclinica WO₃ de 20-50 nm a 150 °C, y una forma cristalina ortorrómbica de 100-200 nm puede formarse por encima de 200 °C. El valor de pH debe controlarse entre 1 y 3, demasiado alto causará precipitación de tungstato y demasiado bajo inhibirá el crecimiento de cristales. El tiempo de reacción afecta el tamaño del grano, lo que da como resultado partículas más pequeñas (<50 nm) en 6 horas y partículas más grandes (>100 nm) en 24 horas. La concentración del precursor debe ser moderada, demasiado alta (>0,3 mol/L)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

conducirá fácilmente a la aglomeración, y demasiado baja ($<0,02 \text{ mol/L}$) causará un rendimiento insuficiente ($<80\%$). La adición de un surfactante (p. ej., CTAB, 0,1-0,5 % en peso) modifica la morfología, como la inducción de la barra WO_3 (relación de aspecto 3:1-10:1). El grado de llenado y la presión (0,5-3 MPa) del autoclave deben equilibrarse para evitar una sobrepresión o una reacción incompleta del equipo.

La ventaja del método hidrotermal es que puede generar directamente nano- WO_3 de alta cristalinidad, sin calcinación a alta temperatura ($<500^\circ\text{C}$), evitando el crecimiento de grano y la aglomeración dura, y la superficie específica puede alcanzar los $80 \text{ m}^2/\text{g}$, que es muy superior a la del método de fase sólida a alta temperatura ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$). El producto tiene un tamaño de partícula pequeño, una distribución uniforme (desviación $<15\%$) y una morfología controlable, que es adecuada para fotocatalizadores (eficiencia de degradación del 85% para la rodamina B) y sensores de detección de gases (límite de detección para H_2S $<0,5 \text{ ppm}$). Condiciones de reacción suaves, bajo consumo de energía (aprox. 200-300 kWh por kilogramo de WO_3), respetuoso con el medio ambiente y fácil eliminación de líquidos residuales. Sin embargo, sus desventajas incluyen la necesidad de equipos resistentes a alto voltaje (cuestan alrededor de \$ 5,000 a \$ 10,000 / unidad), tiempo de ciclo de producción prolongado (1 a 2 días) e inadecuado para una producción en masa rápida. Los rendimientos de los lotes están limitados por el volumen del autoclave (normalmente $<1 \text{ L}$), y el escalado industrial presenta desafíos de equipos y costos. Este método tiene un excelente rendimiento en la preparación de fotocatalizadores nano- WO_3 y materiales de ánodo de batería (capacidad de ciclo $>600 \text{ mAh/g}$), pero el diseño del equipo debe optimizarse para aumentar el potencial de escalado.

6.1.4 El método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo - método de tungstato de amonio

El método de tungstato de amonio es un método de preparación química basado en la descomposición de tungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$), que convierte el concentrado de tungsteno o tungstato en trióxido de tungsteno amarillo a través de una reacción de varios pasos. Este método es ampliamente utilizado en la industria de fundición de tungsteno y tiene una alta pureza y estabilidad del proceso.

El principio del método del tungstato de amonio implica la conversión química del concentrado de tungsteno y la descomposición térmica del tungstato de amonio. El proceso generalmente comienza con concentrado de tungsteno (por ejemplo, scheelita CaWO_4) y se alcaliniza mediante hidróxido de sodio (NaOH) para producir tungstato de sodio: $\text{CaWO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. La solución de tungstato de sodio se neutraliza con ácido clorhídrico a pH 7-8 y luego se hace reaccionar con cloruro de amonio (NH_4Cl) para formar tungstato de amonio: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. La solución de tungstato de amonio se acidifica con ácido clorhídrico para generar precipitado de ácido tungstático: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Finalmente, el ácido tungstico se descompone por calcinación a $500\text{-}700^\circ\text{C}$ en WO_3 : $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Todo el proceso realiza la purificación y transformación del tungsteno a través de una reacción química de varios pasos, y el producto es monoclínico u ortorrómbico en forma WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El proceso incluye el pretratamiento de la materia prima y las reacciones de varias etapas. En primer lugar, se molió el concentrado de tungsteno hasta convertirlo en una malla 200, se añadió una solución de NaOH de 4-6 mol/L, se alcalinizó a 80-100 °C durante 2-4 horas y se filtró la solución de Na₂WO₄. La solución se neutralizó con HCl 6 mol/L a pH 7,5, se añadió NH₄Cl estequiométrico de 1,5 a 2 veces y se agitó a 50-70 °C durante 1-2 horas para cristalizar (NH₄)₂WO₄. El tungstato de amonio se disolvió y acidolizó con 8-10 mol/L de HCl para generar un precipitado de H₂WO₄ a 60-80 °C, se filtró y se lavó con agua desionizada hasta que quedó libre de Cl⁻. El ácido tungstico se tuesta a 500-600 °C en un horno de mufla durante 2-3 horas para generar polvo de WO₃. El producto se enfrió y se molió a 1-5 μm, y la forma cristalina y la pureza (>99,9%) se detectaron mediante XRD e ICP-MS, y se empaquetaron después de la calificación. El líquido residual se neutraliza y luego se recuperan el amoníaco y el cloruro de sodio.

Los parámetros clave deben controlarse estrictamente para garantizar la calidad del producto. Si la concentración de NaOH es demasiado baja (<3 mol/L) durante la hidrólisis alcalina, conducirá a la disolución incompleta de CaWO₄, y demasiado alta (>8 mol/L) aumentará el costo. El pH de la acidólisis debe tener una precisión de 7,5±0,5, y las desviaciones conducirán a una disminución en el rendimiento de tungstato de amonio (<90%). La temperatura de acidólisis se controla a 60-80 °C, demasiado alta formará impurezas insolubles y demasiado baja ralentizará la reacción. La temperatura de tostado afecta a la forma cristalina WO₃, que forma una forma cristalina monoclinica (superficie específica de 10-20 m²/g) a 500 °C y una forma cristalina ortorrómbica (superficie específica < 10 m²/g) por encima de 600 °C. El tiempo de tostado es de 2 a 3 horas, y demasiado tiempo puede provocar la aglomeración de grano (>10 μm). El cloruro de amonio debe usarse en exceso del 20-30% para asegurar la conversión completa del tungstato de sodio.

Las ventajas del método de tungstato de amonio son que el proceso es maduro, la pureza del producto es alta (>99,95%) y el rendimiento puede alcanzar más del 95%, lo que es adecuado para extraer WO₃ de mineral de tungsteno complejo. La adaptabilidad de la materia prima es fuerte y puede procesar scheelita, wolframita y mineral mezclado, y la cadena de suministro es estable. El equipo es sencillo (principalmente reactores y tostadores), y el costo de inversión es bajo (unos 100.000 dólares por tonelada de capacidad). Sin embargo, sus desventajas incluyen muchos pasos del proceso (5-7 pasos), operación compleja y larga (3-5 días). La cantidad de ácido y álcali utilizada es grande (alrededor de 1,5 toneladas de HCl y 0,8 toneladas de NaOH por tonelada de WO₃), y el líquido residual debe tratarse, lo que aumenta el costo de la protección del medio ambiente (alrededor de 200 dólares estadounidenses/tonelada). El consumo de energía de tostado (aprox. 1500 kWh/tonelada) y el gran tamaño de grano (1-10 μm) lo hacen inadecuado para aplicaciones a nanoescala. Este método es ampliamente utilizado en la producción de polvo de tungsteno y materias primas de carburo cementado, pero debe optimizarse en combinación con otras tecnologías en el campo de los nanomateriales de alto rendimiento.

6.1.5 El método tradicional de preparación de trióxido de tungsteno amarillo - método de descomposición de ácido clorhídrico de tungstato

El método de descomposición de ácido clorhídrico de tungstato es un método químico húmedo para la preparación directa de trióxido de tungsteno amarillo mediante una solución de tungstato acidificante,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

que ocupa un lugar en la industria química del tungsteno por su simplicidad, eficiencia y bajo costo. Este método es particularmente adecuado para la extracción de WO_3 de una solución de tungstato de sodio.

El principio de este método se basa en la descomposición del tungstato de sodio en condiciones ácidas para producir ácido tungstálico, que posteriormente se tuesta hasta obtener WO_3 . El proceso se basa en la adición de tungstato de sodio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para acidificar el ácido clorhídrico y generar precipitado de ácido tungstático: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. El ácido tungstico se tuesta y deshidrata a 500-600 °C para producir WO_3 : $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. La reacción es simple y el subproducto es una solución de cloruro de sodio, que es fácil de manejar. Con el fin de reducir las impurezas de sodio (<0,01%), la solución de tungstato de sodio a menudo se trata previamente mediante intercambio iónico o extracción con solventes para garantizar la pureza de WO_3 . El WO_3 resultante es monoclinico con un tamaño de partícula de 1 a 5 μm .

El proceso comienza con la preparación de la solución de tungstato de sodio, que generalmente se obtiene por alcalinización del concentrado de tungsteno o recuperación de material de tungsteno de desecho a una concentración de 0,5-2 mol/L. La solución se acidificó lentamente a pH 1-2 añadiendo 6-10 mol/L de HCl a 50-80 °C y agitando para producir un precipitado amarillo de H_2WO_4 . La acidificación debe controlarse a 30-60 minutos para evitar precipitaciones rápidas y partículas desiguales. El pellet se centrifuga o filtra y se lava 5-6 veces con agua desionizada para que esté libre de Cl^- y Na^+ (límite de detección < 10 ppm). Después del lavado, el H_2WO_4 se seca a 100 °C durante 6 a 12 horas para obtener un polvo seco. El polvo seco se tuesta a 500-600 °C durante 2-3 horas para generar WO_3 , se enfría y se muele a 1-5 μm . El producto fue detectado por XRD, SEM e ICP-MS para la forma cristalina, la morfología y el contenido de impurezas (Na <50 ppm). El líquido residual se neutraliza y el NaCl se recupera o se descarga.

El control de los parámetros clave tiene un impacto directo en la calidad de WO_3 . El pH de acidificación debe mantenerse en 1-2, demasiado alto (>3) causará la disolución incompleta del ácido de tungsteno, y demasiado bajo (<0.5) formará subproductos inestables (como el metatungestado). La temperatura de acidificación se controla a 50-80 °C, demasiado baja provocará precipitaciones lentas y demasiado alta introducirá impurezas de sodio. Se requieren concentraciones de HCl de más de 6 mol/L para garantizar que la reacción sea completa, y un exceso del 20-30% puede aumentar el rendimiento (>90%). La temperatura de tostado afecta la forma cristalina y el tamaño de partícula, y la forma monoclinica WO_3 (área de superficie específica de 10-15 m^2/g) se forma a 500 °C, y el grano crece (>5 μm) por encima de 600 °C. El número de lavados y la calidad del agua (conductividad < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) deben controlarse estrictamente para reducir las impurezas. El secado durante demasiado tiempo (> 24 horas) puede provocar la descomposición parcial del H_2WO_4 , lo que afecta al tostado posterior.

Las ventajas de este método son la simplicidad del proceso, los pocos pasos (3-4 pasos), las condiciones de reacción suaves (<600 °C) y el bajo consumo de energía (aprox. 1000 kWh/tonelada). El costo de las materias primas es bajo, el tungstato de sodio se puede recuperar de la chatarra de tungsteno (alrededor de \$ 3,000 por tonelada) y el rendimiento es alto (90-95%). Los requisitos de equipo son bajos (principalmente calderas de agitación y tostadores) y adecuados para la producción a pequeña y mediana

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

escala (100-1000 toneladas por año). Sin embargo, sus desventajas incluyen un gran tamaño de partícula (1-5 μm) y una baja superficie específica ($<15 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que lo hace inadecuado para aplicaciones a nanoescala. El proceso de acidificación produce una gran cantidad de residuos (alrededor de 10 m^3 por tonelada de WO_3), que deben ser neutralizados (cuestan alrededor de \$100/tonelada). Las impurezas de sodio son difíciles de controlar, y el contenido de sodio de los métodos tradicionales de acidificación a menudo alcanza las 100-200 ppm, lo que requiere una purificación adicional. El método es adecuado para la producción de soporte de catalizador y materias primas de polvo de tungsteno, pero la competitividad en el campo de los materiales optoelectrónicos es débil.

6.1.6 Descomposición térmica del paratungstato de amonio, el método tradicional de preparación del trióxido de tungsteno amarillo

El método de descomposición térmica de paratungstato de amonio es un método tradicional para la preparación directa de trióxido de tungsteno amarillo mediante la descomposición a alta temperatura del paratungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, denominado APT). Este método es ampliamente utilizado en la fundición de tungsteno y la preparación de polvo, y es conocido por su alto rendimiento y alta pureza del producto, que es adecuado para la producción industrial.

El principio del método de descomposición térmica del paratungstato de amonio se basa en la reacción de descomposición de APT a altas temperaturas. En una atmósfera de aire u oxígeno, el APT se descompone térmicamente, liberando amoníaco y vapor de agua, que finalmente producen WO_3 . La fórmula de reacción es: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. La reacción suele tener lugar a 400-700 °C e implica una descomposición de varios pasos: primero, APT pierde parte de su amoníaco y agua a 200-300 °C, formando una fase intermedia (por ejemplo, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$); A continuación, se descompone completamente en WO_3 amorfo a 400-500 °C; Finalmente, la cristalización a forma monoclinica u ortorrómbica WO_3 a 500-700 °C. La forma cristalina y el tamaño de partícula están controlados por la temperatura, la atmósfera y el tiempo de retención, por ejemplo, la forma cristalina monoclinica (tamaño de partícula 1-5 μm) se forma a 600 °C, y la forma cristalina ortorrómbica (tamaño de partícula $> 5 \mu\text{m}$) puede formarse por encima de 700 °C.

El proceso comienza con la preparación de las materias primas. Se selecciona APT de alta pureza (pureza $> 99,9\%$), se muele hasta un tamaño de partícula de 10-50 μm y se tamiza para garantizar la uniformidad y mejorar la eficiencia de la descomposición. El APT molido se carga en un crisol cerámico o en una bandeja de acero inoxidable, se coloca en un horno de mufla o en un horno de tubo rotativo, se calienta a 400-600 °C a 5-10 °C/min en una atmósfera de aire y se mantiene caliente durante 2-4 horas. Durante el proceso de descomposición, el amoníaco y el vapor de agua se recuperan a través del dispositivo de absorción de gas de cola (que contiene una solución ácida diluida) para evitar la contaminación ambiental. Al final de la reacción, el producto WO_3 se enfría de forma natural a temperatura ambiente para evitar defectos de cristal causados por el enfriamiento rápido. Después del enfriamiento, el WO_3 se puede moler aún más a 1-10 μm , y la forma del cristal, la morfología y el contenido de impurezas (Fe, Ca $< 50 \text{ ppm}$) se pueden detectar mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los productos calificados se sellan y empaquetan, y los gases de escape se

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

descargan después del tratamiento.

El control preciso de los parámetros críticos es fundamental para la calidad del producto. La temperatura de descomposición es el núcleo, y 400-500 °C genera partículas finas (0,5-2 μm, área de superficie específica 10-20 m²/g), que son adecuadas para catalizadores; A 600-700 °C se generan partículas grandes (5-10 μm, superficie específica <10 m²/g), que son adecuadas para materias primas de polvo de tungsteno. La presión parcial de oxígeno debe mantenerse a >0,2 atm para evitar la formación de óxidos de baja valencia (por ejemplo, WO₂ o W₁₈O₄₉). El tiempo de retención se controla entre 2 y 4 horas, y demasiado tiempo (>6 horas) provocará la aglomeración del grano y reducirá la superficie específica. Demasiado corto (< 1 hora) puede dar lugar a un APT residual no resuelto (rendimiento < 90%). La uniformidad del tamaño de partícula de APT debe controlarse al ±20%, de lo contrario, la tasa de descomposición será desigual, lo que afectará la consistencia de la forma cristalina. La eficiencia del tratamiento de los gases de escape debe ser del >95% para garantizar que la concentración de emisiones de NH₃ < 10 mg/m³, lo que cumple con las normas de protección ambiental.

Las ventajas del método de descomposición térmica de paratungstato de amonio son el proceso simple, los pocos pasos (2-3 pasos) y los bajos requisitos de equipo (principalmente tostadores, con una inversión de aproximadamente 50,000 dólares estadounidenses / tonelada de capacidad). El producto tiene una alta pureza (> 99,95%), un rendimiento de hasta el 98% y una forma cristalina controlable, que satisface las necesidades de soporte del catalizador (requisito de área de superficie específica de 10-20 m²/g) y productos de tungsteno (pureza > 99,9%). Como producto intermedio de la cadena de la industria del tungsteno, APT tiene un bajo costo de materia prima (alrededor de US\$4.000 por tonelada) y una cadena de suministro estable. Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía de tostado (aprox. 1200-1500 kWh por tonelada WO₃) y el gran tamaño de grano (>1 μm), lo que lo hace inadecuado para aplicaciones a nanoescala (área de superficie específica < 20 m²/g). Las emisiones de amoníaco deben tratarse estrictamente, lo que aumenta el costo de la protección del medio ambiente (alrededor de 100 dólares estadounidenses/tonelada). La uniformidad de las partículas depende de la molienda de las materias primas, que es difícil de controlar. Este método es ampliamente utilizado en la producción de catalizadores de desnitrificación SCR y materias primas de polvo de tungsteno, pero el tamaño y la morfología de las partículas deben optimizarse aún más en el campo de los materiales optoelectrónicos.

6.2 Nuevo método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo

Con el desarrollo de la nanotecnología y la química verde, han surgido nuevos métodos de preparación para el trióxido de tungsteno amarillo para lograr un mayor rendimiento, un menor consumo de energía y respeto por el medio ambiente. Como tecnología emergente, la deposición electroquímica ha demostrado un gran potencial en el campo de la optoelectrónica y los sensores debido a su control preciso y sus capacidades de preparación de películas delgadas.

6.2.1 Un nuevo método de preparación para el trióxido de tungsteno amarillo: deposición electroquímica

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La deposición electroquímica es un método en el que los precursores de tungsteno se depositan sobre un sustrato conductor para formar películas delgadas o nanoestructuras de WO_3 mediante un campo eléctrico. Este método se ha convertido en una tecnología importante para la preparación de materiales optoelectrónicos de alto rendimiento debido a su fácil operación, morfología controlable y preparación a baja temperatura.

El principio de la deposición electroquímica se basa en la reducción u oxidación de los iones de tungstato en la superficie del electrodo. El tungstato de sodio (Na_2WO_4) o la solución de ácido peroxitungstico se utilizan generalmente como electrolito, y los iones WO_4^{2-} reaccionan en la superficie del cátodo o ánodo para formar WO_3 bajo la acción de una corriente continua o un campo eléctrico pulsado. Por ejemplo, en la deposición catódica, WO_4^{2-} se une a H^+ y reduce: $\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. La reacción se lleva a cabo en una solución ácida (pH 1-3) a temperatura ambiente a 60 °C para generar películas de WO_3 amorfas o cristalinas con un espesor que varía de 50 nm a varias micras y morfologías que incluyen estructuras porosas, nanocables o granulares. Después de la deposición, el WO_3 se puede recocer a 200-400 °C para aumentar la cristalinidad y formar formas cristalinas monoclinicas u ortorrómbicas.

El proceso comienza con la preparación de electrolitos. Se añadió $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (concentración 0,01-0,1 mol/L) disuelto en agua desionizada, HCl o H_2SO_4 para ajustar el pH a 1,5-2,5, y se añadió un estabilizador (p. ej., H_2O_2 , 0,1-0,5 vol%) para evitar que la solución se descompusiera. Se utiliza un sustrato conductor (por ejemplo, vidrio ITO, FTO o acero inoxidable) como electrodo de trabajo, y la superficie se limpia por ultrasonidos con etanol y acetona (10-15 minutos) para eliminar los compuestos orgánicos. El contraelectrodo (p. ej., lámina de Pt) y el electrodo de referencia (p. ej., Ag/AgCl) se colocan en la celda electrolítica para formar un sistema de tres electrodos. La deposición se realiza en modo potenciostático (-0,5 a -1,0 V frente a Ag/AgCl) o galvanostático (1-10 mA/cm²) durante 30 segundos a 30 minutos, controlando el espesor de la película (50-2000 nm). Después del depósito, la película WO_3 se enjuagó con agua desionizada y se secó a 80 °C durante 1-2 horas, opcionalmente se recoció a 300-400 °C de aire durante 1-2 horas para mejorar la cristalinidad. La película final se caracterizó por SEM, XRD y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) por su morfología, forma cristalina y propiedades ópticas (por ejemplo, banda prohibida de 2,5 a 2,8 eV).

La regulación de los parámetros clave determina el rendimiento de las películas WO_3 . El pH del electrolito debe mantenerse entre 1,5 y 2,5, con un pH demasiado alto (>3) que hace que WO_4^{2-} no se deposite, y un pH demasiado bajo (<1) que genera óxidos de baja valencia (por ejemplo, WO_2). El potencial de deposición o la densidad de corriente afecta a la topografía, con -0,7 V formando estructuras porosas (tamaño de poro de 50 a 200 nm) y -1,0 V formando nanocables (20 a 50 nm de diámetro). El tiempo de deposición controla el espesor de la película, lo que da como resultado películas de 100-200 nm en 1 minuto y de 1-2 µm en 20 minutos. La concentración de electrolito afecta la tasa de deposición, 0,05 mol/L es apropiado y una concentración demasiado alta (>0,2 mol/L) provocará el agrietamiento de la película. La temperatura de recocido debe ser inferior a 400 °C para evitar el fallo del sustrato (por ejemplo, ITO, resistente a la temperatura < 450 °C) y para asegurar la formación de formas cristalinas monoclinicas (espaciado plano de 0,38 a 0,39 nm). La rugosidad de la superficie del sustrato ($R_a < 10$ nm) debe controlarse para mejorar la adherencia de la película (resistencia al pelado > 5 MPa).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las ventajas de la deposición electroquímica son la preparación a baja temperatura ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y el muy bajo consumo de energía (aprox. $0,1\text{ kWh}$ por metro cuadrado de película), lo que la hace adecuada para sustratos flexibles y producción de recubrimientos a gran escala. La morfología de la película es controlable, y el WO_3 poroso (área de superficie específica $50\text{-}100\text{ m}^2/\text{g}$) se comporta bien en fotocátalisis (eficiencia de degradación del naranja de metilo $>90\%$) y electrocromática (eficiencia de coloración $>50\text{ cm}^2/\text{C}$). El proceso es preciso y la desviación del espesor de la película es del $<5\%$, lo que es adecuado para dispositivos micro-nano (por ejemplo, sensores, con un tiempo de respuesta de < 1 segundo). Sin embargo, sus desventajas incluyen una tasa de deposición lenta (alrededor de $10\text{-}50\text{ nm/min}$) y falta de idoneidad para la preparación de películas gruesas ($>5\text{ }\mu\text{m}$). Los electrolitos deben reemplazarse regularmente y los costos de eliminación de desechos son altos (alrededor de $\text{US\$ }50/\text{m}^3$). El equipo necesita electrodos resistentes a la corrosión (Pt cuesta alrededor de 1000 dólares estadounidenses / juego), lo que aumenta la inversión inicial. Este método es muy prometedor en los campos del vidrio inteligente (70% $>$ cambio en la transmitancia de luz), recubrimientos fotocatalíticos y sensores en miniatura, pero es necesario optimizar la eficiencia de deposición para reducir costos.

6.2.2 Un nuevo método de preparación para el trióxido de tungsteno amarillo: método de deposición de vapor

La deposición de vapor es una técnica avanzada en la que un precursor gaseoso reacciona o se deposita sobre un sustrato para formar películas delgadas o nanoestructuras de WO_3 . Conocido por su alta pureza, morfología controlable y flexibilidad de proceso, este método es ampliamente utilizado en la preparación de materiales optoelectrónicos y catalíticos, especialmente para dispositivos de película delgada de alto rendimiento.

El principio de la deposición de vapor se basa en la descomposición o reacción de un precursor gaseoso de tungsteno en condiciones específicas para formar WO_3 . De acuerdo con las diferencias del proceso, se puede dividir en deposición química de vapor (CVD) y deposición física de vapor (PVD). En CVD, el hexacloruro de tungsteno (WCl_6) o el carbonilo de tungsteno ($\text{W}(\text{CO})_6$) se utilizan comúnmente como precursores para reaccionar con oxígeno o vapor de agua a $300\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, $\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3 + 6\text{HCl}$. PVD (por ejemplo, pulverización catódica con magnetrón) bombardea el objetivo de tungsteno con partículas de alta energía y deposita WO_3 en una atmósfera de oxígeno con la siguiente reacción: $\text{W} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3$. El proceso de deposición se lleva a cabo en vacío o a baja presión ($10^{-3}\text{-}10\text{ Pa}$) para generar películas de WO_3 con espesores que van desde 10 nm hasta unas pocas micras, con morfologías que van desde películas densas, estructuras porosas o nanopartículas. La morfología de la película delgada (amorfa, monoclinica u ortogonal) está determinada por la temperatura de deposición y el recocido posterior, por ejemplo, el recocido a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ produce una forma monoclinica WO_3 (banda prohibida $2,6\text{-}2,8\text{ eV}$).

El flujo del proceso toma como ejemplo la CVD. El precursor WCl_6 se disuelve en etanol o se convierte a un estado gaseoso por sublimación ($150\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$), se mezcla con un gas portador (por ejemplo, Ar o N_2 a un caudal de $50\text{-}200\text{ sccm}$) y se introduce en la cámara de reacción. Los sustratos (por ejemplo, obleas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de silicona, vidrio FTO) se limpian previamente (ultrasonidos con etanol/acetona durante 10 min) y se calientan a 300-500 °C. El oxígeno o el vapor de agua se utilizan como gas de reacción (caudal de 10 a 50 sccm) y se reacciona a una presión intracavitaria de 1 a 10 Pa durante un tiempo de deposición de 5 a 60 minutos, controlando el espesor de la película (50 a 1000 nm). Después de la deposición, la película se enfría en el aire y, opcionalmente, se recocen a 300-400 °C durante 1-2 horas para aumentar la cristalinidad. El proceso PVD es similar, pero con objetivos de tungsteno (>99,99% de pureza) depositados en una atmósfera de mezcla de oxígeno/Ar (relación O₂ 10-30%) bajo pulverización catódica de RF o CC (potencia 50-200 W). El producto se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para confirmar la morfología (por ejemplo, apertura de 50 a 200 nm), la forma cristalina y las propiedades ópticas (transmitancia > 80%).

El control de los parámetros clave afecta directamente a la calidad de las películas WO₃. La temperatura de deposición determina la morfología y la morfología, con WO₃ amorfo o poroso (área superficial específica de 30-50 m²/g) formado a 300 °C y forma cristalina monoclinica densa (área superficial específica < 10 m²/g) a 500 °C. El caudal del precursor debe controlarse a 0,1-1 g/min, demasiado alto provocará la aglomeración de partículas y demasiado bajo provocará una tasa de deposición lenta (<5 nm/min). La presión en la cavidad afecta la uniformidad del espesor de la película, y 5 Pa es apropiado, y la desviación es <10%. La relación de oxígeno debe ser precisa (10-20%), demasiado baja para generar WO de bajo precio, demasiado alta para reducir la eficiencia de deposición (rendimiento <80%). La rugosidad de la superficie del sustrato (Ra<5 nm) debe controlarse para mejorar la adherencia (resistencia al pelado > 10 MPa). La temperatura de recocido es inferior a 450 °C para proteger el sustrato (por ejemplo, FTO, resistente a la temperatura < 500 °C) al tiempo que garantiza un espaciado plano de 0,37 a 0,39 nm (forma monoclinica). Los subproductos de HCl de CVD se tratan por absorción cáustica (solución de NaOH, concentración 1 mol/L), y la PVD requiere un mantenimiento regular de las bombas de vacío (costo de alrededor de US\$500/hora).

Las ventajas del método de deposición de vapor son que puede preparar películas de WO₃ de alta pureza (>99,999%), con alta precisión de espesor de película (desviación <5 nm) y diversas morfologías (películas porosas, nanohiladas, densas), que cumplen con los requisitos de fotocatalisis (eficiencia de degradación del naranja de metilo >90%), electrocromicos (eficiencia de coloración >60 cm²/C) y sensores (límite de detección de NO₂ <0,1 ppm). El proceso es flexible, se puede depositar sobre sustratos complejos (por ejemplo, vidrio curvado) y es adecuado para recubrimientos a gran escala (área de deposición > 1 m²). Los equipos CVD son menos costosos (alrededor de \$ 100,000 / juego), mientras que PVD proporciona una mayor pureza y uniformidad. Sin embargo, sus desventajas incluyen un alto consumo de energía (CVD de aproximadamente 1 kWh por metro cuadrado de película y PVD de aproximadamente 2 kWh) y un mantenimiento complejo del sistema de vacío (costo anual de aproximadamente \$ 5,000). Precursores (por ejemplo, WCl₆, precio aprox. US\$200/kg) y aumento de los costos para el tratamiento de gases de escape (aprox. US\$50/m²). La velocidad de deposición es lenta (CVD 10-50 nm/min, PVD 1-10 nm/min) y no es adecuada para la preparación de películas gruesas (>5 μm). Este método tiene un futuro prometedor en el campo del vidrio inteligente (cambio de transmitancia de luz >75%) y los recubrimientos fotocatalíticos, pero es necesario optimizar la eficiencia del precursor

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

para reducir costos.

6.2.3 Un nuevo método de preparación de trióxido de tungsteno amarillo: método de plantilla biológica

El método de plantillas biológicas es una tecnología de preparación ecológica que utiliza estructuras biológicas de la naturaleza (como plantas, bacterias o proteínas) como plantillas para guiar el crecimiento de las nanoestructuras de WO_3 . Este método es conocido por su respeto al medio ambiente, su morfología única y su bajo costo, y proporciona un camino de innovación inspirado en la biología para el diseño de nanomateriales.

El principio del método de bioplantilla se basa en la química de poros o superficies multinivel del biomaterial, que induce la deposición de precursores de tungsteno y su conversión en WO_3 . Las plantillas comúnmente utilizadas incluyen celulosa (por ejemplo, papel de filtro, madera), proteínas (por ejemplo, membrana externa bacteriana) o polisacáridos (por ejemplo, quitosano). Tomando la plantilla de celulosa como ejemplo, una solución de tungstato de sodio (Na_2WO_4) se impregna en la plantilla, WO_4^{2-} se adsorbe en la superficie de la fibra mediante enlaces de hidrógeno o acción electrostática, y luego se convierte en WO_3 mediante tratamiento térmico (300-500 °C): $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. La plantilla se quema parcial o completamente durante el tratamiento térmico, dejando un WO_3 que replica la morfología de la plantilla, como nanotubos (50-200 nm de diámetro), redes porosas (100-500 nm de tamaño de poro) o nanohojas (10-50 nm de grosor). El WO_3 resultante suele ser monoclinico con una superficie específica de 50-150 m^2/g .

El proceso comienza con la selección de la plantilla. El papel de filtro de celulosa (50-70% de porosidad) o las bacterias (por ejemplo, E. coli, tamaño de celda 1-2 μm) se lavaron (agua desionizada, pH 7) y se secaron (60 °C, 6 h). La plantilla se empapó en una solución de Na_2WO_4 de 0,05 a 0,2 mol/L (pH 2-4, HCl ajustado) y se adsorbió a 25-50 °C durante 1-12 horas para garantizar una distribución uniforme de WO_4^{2-} . Después de la impregnación, la plantilla se lava ligeramente con agua desionizada, se seca (80 °C, 4 horas), se coloca en un horno de mufla y se trata térmicamente al aire a 300-500 °C durante 1-3 horas. El tratamiento térmico requiere un aumento lento de la temperatura (2-5 °C/min) para evitar el colapso de la plantilla y la nucleación de WO_3 en los poros o la superficie de la plantilla. Después del enfriamiento, el producto se muele o se dispersa por ultrasonidos, y la morfología (por ejemplo, porosidad 40-60%), el área de superficie específica y la forma cristalina (monoclinico con un espaciado plano de 0,38 nm) se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis de área de superficie específica BET y XRD. Si es necesario eliminar los residuos de plantilla, se pueden lavar con ácido diluido (0,1 mol/L HCl) o con un tratamiento térmico prolongado.

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la topografía y el rendimiento de WO_3 . La porosidad de la plantilla afecta a la estructura del WO_3 , la celulosa (porosidad >50%) forma WO_3 poroso y las bacterias (porosidad <20%) forman nanopartículas (20-50 nm). Se requieren concentraciones de precursores de 0,1 a 0,2 mol/L, demasiado altas (>0,5 mol/L) causarán la obstrucción de los poros y demasiado bajas (<0,05 mol/L) reducirán los rendimientos (<70%). El tiempo de impregnación se

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

controla entre 6 y 12 horas, y si es demasiado corto (<2 horas), la adsorción es insuficiente, y si es demasiado larga (> 24 horas), el coste se incrementará. La temperatura del tratamiento térmico determina la tasa de eliminación de polimorfos y plantillas, y la forma monoclinica WO_3 (área de superficie específica de 100-150 m^2/g) se genera a 400 °C, y el grano crece (>200 nm, área de superficie específica <50 m^2/g) por encima de 500 °C. Se requiere un pH de 2 a 4, demasiado alto (>5) inhibe la adsorción de WO_4^{2-} , y demasiado bajo (<1) destruye la estructura de la plantilla (por ejemplo, degradación de la celulosa). La atmósfera de tratamiento térmico debe estar enriquecida con oxígeno ($O_2 > 20\%$) para garantizar la combustión completa del encofrado.

La ventaja del método de plantilla biológica es que es respetuoso con el medio ambiente, y el encofrado es en su mayoría recursos renovables (por ejemplo, madera, bacterias) y el costo es bajo (alrededor de US\$10-20 por kilogramo de WO_3). El WO_3 tiene una morfología y una estructura porosa únicas (superficie específica de 50-150 m^2/g), que se comporta bien en fotocatálisis (eficiencia de degradación de la rodamina B >95%) y ánodo de batería (capacidad específica >700 mAh/g). El proceso es suave (tratamiento térmico < 500 °C) y el consumo de energía es bajo (aprox. 200 kWh por kg WO_3). Las plantillas provienen de una amplia gama de fuentes y se pueden personalizar para diseñar nanotubos, láminas o mallas WO_3 . Sin embargo, las desventajas incluyen la preparación compleja de la plantilla (p. ej., 24-48 horas para el cultivo bacteriano, que cuesta alrededor de \$50/L). El rendimiento es bajo (60-80%) porque algunos de los precursores de tungsteno se queman con la plantilla. La consistencia de la morfología depende de la calidad de la plantilla (desviación > 20%) y la producción de escalado debe estandarizarse (por ejemplo, la porosidad de la celulosa se controla al $\pm 5\%$). Las impurezas de carbono (<1 % en peso) pueden permanecer durante el tratamiento térmico y requerir una purificación adicional. Este método tiene un gran potencial en el campo de los fotocatalizadores y los materiales de almacenamiento de energía, pero necesita optimizar la recuperación de la plantilla para mejorar la economía.

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 Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 7 Equipo de producción de trióxido de tungsteno amarillo

El trióxido de tungsteno amarillo (WO_3), también conocido como trióxido de tungsteno amarillo, como material funcional importante, ha atraído mucha atención por su amplia gama de aplicaciones en catálisis, optoelectrónica, detección y almacenamiento de energía. La selección y optimización del equipo de producción determina directamente la calidad del producto, la eficiencia del proceso y el costo de producción. Este capítulo se centra en el equipo de producción de trióxido de tungsteno amarillo, con el método de reacción en fase sólida a alta temperatura como núcleo, analiza en detalle la función, la estructura, los puntos de operación y las características técnicas de su equipo clave, analiza especialmente la trituradora y el molino de bolas en la etapa de procesamiento de materias primas, y proporciona una referencia en profundidad para la producción industrial y la selección de equipos.

7.1 Equipo central para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de reacción en fase sólida a alta temperatura

El método de reacción en fase sólida a alta temperatura es la tecnología convencional tradicional para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo, que utiliza ácido tungstico (H_2WO_4) o paratungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ por tostado a alta temperatura, APT) y otras materias primas sólidas se convierten en WO_3 . Los requisitos del proceso para el equipo se concentran en tres enlaces: pretratamiento de la materia prima, control de la reacción y postratamiento del producto, en el que el rendimiento del equipo de procesamiento de la materia prima afecta directamente la eficiencia de la reacción posterior y la calidad del producto. El equipo principal incluye equipo de procesamiento de materias primas (trituradora, molino de bolas), equipo de reacción a alta temperatura (como horno de mufla, horno rotatorio) y equipo de posprocesamiento (como máquina de cribado, molino). A continuación se centra

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

en el análisis de trituradoras y molinos de bolas en equipos de procesamiento de materias primas, y se explican sus funciones, parámetros técnicos y estrategias de optimización en la producción de trióxido de tungsteno amarillo.

7.1.1 Equipos de manipulación de materias primas

En el proceso de preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante una reacción en fase sólida a alta temperatura, el tratamiento de la materia prima es el punto de partida del proceso, con el objetivo de convertir las materias primas como el ácido tungstico o APT en un tamaño de partícula y un estado de homogeneidad adecuados para la reacción. El tamaño de partícula de la materia prima generalmente se controla entre 1 y 10 μm para garantizar una cinética de reacción consistente y la calidad de los cristales de WO_3 . El equipo de manejo de materias primas incluye principalmente trituradoras y molinos de bolas, que trabajan juntos para refinar gradualmente materias primas a granel o granulares gruesas, al tiempo que garantizan el control de impurezas y la uniformidad de la distribución de partículas.

7.1.1.1 Trituradoras

La trituradora es la primera línea de procesamiento de materias primas en la producción de trióxido de tungsteno amarillo, que se utiliza para triturar la materia prima inicial (como la precipitación de ácido tungstónico, la cristalización APT o el material de tungsteno recuperado) desde partículas en trozos o más grandes (nivel centimétrico) hasta nivel milimétrico, y proporciona un tamaño de partícula de alimentación adecuado para la molienda de bolas posterior. La selección de la trituradora afecta directamente la eficiencia del pretratamiento de la materia prima y la suavidad del proceso posterior.

En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, los tipos de trituradoras comúnmente utilizados incluyen trituradora de mandíbula, trituradora de martillo y trituradora de rodillos, entre las cuales la trituradora de mandíbula es la más popular debido a su estructura simple, mantenimiento conveniente y gran capacidad de procesamiento. La trituradora de mandíbula extruye la materia prima a través del movimiento relativo de la mandíbula móvil y la mandíbula fija, y el modelo típico (por ejemplo, PE-250×400) puede procesar la materia prima con un tamaño de partícula de 50 a 200 mm y un tamaño de partícula de salida de 5 a 20 mm. Su principio de funcionamiento se basa en la trituración por fuerza mecánica, el motor impulsa el eje excéntrico para hacer que la mandíbula móvil se mueva periódicamente, y la materia prima se exprime, se divide y se rompe en la cámara de trituración. Los componentes clave del equipo incluyen la placa de mordaza (acero con alto contenido de manganeso, dureza HB 200-300), el bastidor (acero fundido, resistencia a la compresión > 600 MPa) y el volante (equilibra la inercia y reduce la vibración). Para adaptarse a las características de las materias primas de trióxido de tungsteno amarillo, a menudo se utilizan recubrimientos resistentes al desgaste (por ejemplo, recubrimiento de carburo de tungsteno, dureza HRC 60-70) en la superficie de la placa de la mandíbula para reducir la impureza de hierro ($\text{Fe} < 50 \text{ ppm}$) y garantizar la pureza de WO_3 (>99,9%).

El proceso de operación comienza con el pretratamiento de las materias primas. El ácido tungstico o materia prima APT se obtiene de procesos de secado o cristalización, generalmente con un tamaño de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

bloque de 10 a 100 mm y un contenido de humedad del $<5\%$ para evitar la unión. La materia prima se alimenta uniformemente a la entrada de la trituradora por medio de un alimentador vibratorio (frecuencia de 10 a 20 Hz), y la velocidad de la trituradora (200 a 400 rpm) se ajusta de acuerdo con la dureza de la materia prima (aproximadamente 3 a 4 en la escala de Mohs de tungstato) con un tiempo de trituración de 5 a 10 minutos por lote. Las partículas de salida se transportan a la criba (poros de 5-10 mm) a través de una cinta, y las partículas de gran tamaño se devuelven a la trituradora para su tratamiento secundario. La distribución del tamaño de partícula de la materia prima triturada se controla a $D_{50} = 5-15$ mm, y la desviación de la uniformidad es del $<20\%$ para cumplir con los requisitos de alimentación del molino de bolas. El funcionamiento del equipo debe estar equipado con un sistema de eliminación de polvo (como un filtro de mangas, con una eficiencia del $>99\%$), que capture el polvo (concentración < 10 mg/m³) y evite la pérdida de material de tungsteno ($<0,5\%$) y la contaminación ambiental.

La optimización de los parámetros clave es crucial para el efecto de trituración. El tamaño de partícula de alimentación debe ser < 150 mm, y demasiado grande (>200 mm) puede provocar una sobrecarga del equipo o el desgaste de la placa de mordaza (vida útil < 6 meses). La distancia de trituración se ajusta a 3-10 mm para garantizar que el tamaño de partícula de salida sea adecuado para la molienda de bolas ($D_{90} < 20$ mm). La potencia del motor (15-30 kW) debe adaptarse a la capacidad (1-5 t/h), demasiado baja conducirá a una disminución de la eficiencia ($<80\%$) y demasiado alta a un aumento en el consumo de energía (alrededor de 50 kWh/t). La velocidad de alimentación se controla entre 0,5 y 2 t/h, lo que puede provocar obstrucciones y afectar a la continuidad. Los materiales de la placa de mordaza deben ser muy resistentes a la abrasión (por ejemplo, Mn13Cr2, tasa de desgaste $< 0,1$ mm/1000 h) para reducir la frecuencia de mantenimiento (sustitución cada 3-6 meses). Personalizado para la producción de trióxido de tungsteno amarillo, la pared interna de la trituradora se puede revestir con politetrafluoroetileno (PTFE, coeficiente de fricción $< 0,1$) para reducir aún más la contaminación por metales ($Fe < 20$ ppm).

La ventaja de la trituradora es su alta capacidad de procesamiento, con una capacidad unitaria de 1-10 t/h, adecuada para la producción a gran escala (> 1000 t WO₃ por año). La estructura es simple, el costo de mantenimiento es bajo (alrededor de 1000 dólares estadounidenses por unidad por año), la operación es estable y la tasa de fallas es del $<2\%$. La inversión en equipos es moderada (alrededor de 5,000-10,000 dólares estadounidenses / conjunto) y es adecuado para una variedad de materias primas como ácido tungstásico, APT y materiales reciclados. Sin embargo, las desventajas incluyen un tamaño de partícula de salida gruesa (>1 mm), que no satisface directamente las necesidades de las reacciones a alta temperatura (1-10 μ m) y debe usarse con un molino de bolas. Durante el proceso de trituración pueden introducirse impurezas de metales traza (Fe, Cr aprox. 10-50 ppm), que deben eliminarse mediante separación magnética (intensidad del campo magnético >1 T) o decapado (0,1 mol/L HCl). Alto consumo de energía (30-60 kWh/t), especialmente cuando se trabaja con triturado de alta dureza (Mohs >5). El ruido (80-100 dB) requiere aislamiento acústico (reducido a <60 dB).

7.1.1.2 Molinos de bolas

El molino de bolas es el segundo equipo clave en el procesamiento de materias primas de la producción

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de trióxido de tungsteno amarillo, que se utiliza para refinar aún más las partículas milimétricas trituradas a la escala de micras (1-10 μm) para cumplir con los requisitos de tamaño de partícula y uniformidad de sólidos a alta temperatura. El rendimiento del molino de bolas tiene un impacto directo en la cinética de formación de los cristales WO_3 y en la superficie específica del producto final.

El molino de bolas impulsa el medio de molienda (como bolas de cerámica o bolas de acero) para que colisione con la materia prima y muele para lograr el refinamiento girando el cilindro. En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, se utilizan comúnmente molinos de bolas planetarios o molinos de bolas horizontales, el tipo planetario es más adecuado para la producción de laboratorio y de pequeña y mediana escala (<1 t / lote) debido a su alta eficiencia y capacidad de molienda fina, mientras que el molino de bolas horizontal es adecuado para la industrialización (>5 t / lote). En el caso de un molino de bolas planetario (tipo QM-3SP4), el principio de funcionamiento se basa en la rotación de la olla del molino en el disco principal (300-600 rpm) y con la rotación del disco principal (150-300 rpm), generando fuerzas centrífugas y de fricción, y la materia prima se refina bajo el impacto de bolas cerámicas (zirconio, diámetro 5-10 mm, dureza HRC 85-90). Los componentes clave de la planta incluyen un tanque de molienda (circonio o acero inoxidable, volumen de 0,5 a 5 L), bolas de molienda (relación de bolas de 10:1 a 20:1) y motor de accionamiento (1 a 5 kW). Para evitar la contaminación por impurezas, el material de circonio (ZrO_2 , pureza > 99,5%) se utiliza a menudo para moler frascos y bolas de molienda para garantizar que las impurezas como el Fe y el Al < 10 ppm.

El proceso de operación comienza con la carga de las materias primas. El ácido tungstico triturado o APT ($D_{50} = 5-15 \mu\text{m}$) se introduce en el molino a través de un alimentador de tornillo (velocidad 0,1-0,5 t/h), y se añade agua desionizada o etanol como medio de molienda húmedo (relación sólido-líquido 1:1-1:2) para reducir la aglomeración y mejorar la eficiencia de la molienda (rendimiento >95%). La tasa de llenado de la bola se controló al 30-50%, la velocidad de rotación fue de 400-600 rpm y el tiempo de molienda fue de 4-12 horas, dependiendo del tamaño de partícula objetivo ($D_{50} = 1-10 \mu\text{m}$). Después de la molienda, la lechada se separa por filtración al vacío o centrifugación (3000-5000 rpm), y los sólidos se secan a 80-100 °C durante 6-12 horas para obtener un polvo del tamaño de una micra. El polvo seco se tamiza por ultrasonidos (orificio de tamiz de 10-20 μm) para eliminar las partículas grandes (<5%). El proceso de molienda debe estar equipado con un sistema de enfriamiento (enfriamiento por agua, temperatura < 50 °C) para evitar el sobrecalentamiento y la descomposición APT (> 150 °C). La distribución del tamaño de partícula ($D_{90} < 15 \mu\text{m}$) y la morfología se detectaron mediante analizador de tamaño de partícula láser y SEM, y el producto se envió a un horno de alta temperatura después de la calificación.

La optimización de los parámetros clave determina los resultados de la molienda. El diámetro de la bola de molienda debe ser de 5 a 10 mm, y demasiado grande (>15 mm) dará como resultado un refinamiento insuficiente ($D_{50} > 10 \mu\text{m}$) y demasiado pequeño (<3 mm) reducirá la eficiencia (tiempo de molienda > 24 horas). La relación pellet-material se controla en 10:1-15:1, con un desgaste creciente demasiado alto (>20:1) ($\text{ZrO}_2 < 0,01\%$ en peso) y un tiempo de molienda (<>12 horas) que aumenta demasiado alto (2:1). Se requieren velocidades de rotación de 400 a 600 rpm, demasiado altas (>800 rpm) causarán vibración (amplitud >2 mm) y generación de calor, demasiado bajas (<300 rpm) resultarán en una baja eficiencia

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de molienda (<70%). El etanol (pureza>99,5%) puede reducir la aglomeración (dispersión de partículas >90%), pero el costo es mayor (alrededor de \$ 2 / L); Los molinos de agua son baratos (< 0,1 \$/L), pero es necesario controlar el pH de 6 a 8 para evitar la disolución del ácido tungstálico. El tiempo de molienda está relacionado con el tamaño de partícula objetivo, alcanzando D50 = 5 μm en 6 horas y D50 = 1 μm en 12 horas, pero demasiado tiempo (> 24 horas) puede introducir impurezas (Zr<20 ppm). El material de la jarra de molienda debe ser altamente resistente a la abrasión (tasa de desgaste de ZrO₂ <0,005 g/h) para garantizar la pureza de WO₃ (>99,9%).

Las ventajas del molino de bolas son el refinamiento eficiente de la materia prima, el control preciso del tamaño de partícula de 1-10 μm, la alta uniformidad (D90/D10<3) y los requisitos de reacción a alta temperatura (área de superficie específica de 10-20 m²/g). El equipo es flexible, con molinos de bolas planetarios adecuados para pequeños lotes de molienda de alta precisión (0,1-100 kg/lote) y molinos de bolas horizontales que soportan altas capacidades (1-10 t/lote). Operación estable y mantenimiento simple (costo anual de alrededor de 2000 dólares estadounidenses/unidad). Sin embargo, las desventajas incluyen un mayor consumo de energía (100-200 kWh/t) y pasos de secado adicionales (50 kWh/t) para la molienda en húmedo. La abrasión puede introducir trazas de impurezas (alrededor de 5-20 ppm de Zr, Fe) y debe eliminarse mediante separación magnética (campo magnético > 1,5 T) o decapado (0,05 mol/L HNO₃). El largo tiempo de molienda (4-12 horas) lo hace inadecuado para una producción rápida. El ruido (70-90 dB) requiere recintos acústicos.

7.1.2 Equipos de moldeo

En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, el equipo de moldeo es responsable de procesar las materias primas en polvo refinado en un cuerpo verde con cierta resistencia y forma, proporcionando una forma física estable para la reacción a alta temperatura. El método de reacción en fase sólida a alta temperatura requiere que el cuerpo de la materia prima tenga una densidad (2-4 g/cm³) y una porosidad (20-40%) adecuadas para garantizar la liberación suave de gases (por ejemplo, vapor de agua, amoníaco) y evitar el agrietamiento del cuerpo verde durante la calcinación. El equipo de moldeo incluye prensas de tabletas, granuladores y extrusoras, entre las cuales las prensas de tabletas se han convertido en equipos de moldeo de uso común en la producción de trióxido de tungsteno amarillo debido a su fácil operación, alta precisión de moldeo y gran adaptabilidad, especialmente adecuadas para la preparación de escamas o bloques pequeños.

7.1.2.1 Prensas de comprimidos

La prensa de tabletas es un tipo de equipo que presiona las materias primas en polvo en escamas o bloques a través de la presión mecánica o hidráulica, que se utiliza para formar polvo de ácido tungstico (H₂WO₄) o paratungstato de amonio ((NH₄)₂WO₄, APT) en blancos regulares en la producción de trióxido de tungsteno amarillo, que es conveniente para cargar en un horno de alta temperatura para la reacción en fase sólida. El rendimiento de la prensa de tabletas afecta directamente la densidad, la resistencia y la eficiencia de reacción del cuerpo verde, y es un equipo indispensable en el método de reacción en fase sólida a alta temperatura.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El principio de funcionamiento de la prensa de tabletas se basa en la deformación plástica del polvo a alta presión y la reconstitución de las partículas. En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, a menudo se usa una sola prensa, una sola prensa es adecuada para la producción de laboratorio y lotes pequeños (< 100 kg / lote), y una prensa rotativa es adecuada para la industrialización (> 1 t / lote). En el caso de una sola prensa (tipo, por ejemplo, TDP-5), la estructura consta de una tolva, un troquel (punzón y cavidad, de acero de alta resistencia, HRC 55-60), un sistema de presión (hidráulico o mecánico, presión de 10-100 MPa) y un motor de accionamiento (potencia de 1-5 kW). El polvo ingresa a la cavidad del molde a través de la tolva, y el punzón aplica presión (20-50 MPa) para comprimir el polvo en un cuerpo, y el grosor (2-10 mm) y el diámetro (5-50 mm) del cuerpo están determinados por el tamaño del molde. Después de formarse, el cuerpo verde se expulsa a través del dispositivo de empuje e ingresa al sistema de recolección. Para evitar la contaminación por impurezas, la superficie del molde suele estar cromada (recubierta de Cr, espesor 10-20 μm , dureza HRC 65) o acero inoxidable (316L, liberación de $\text{Fe} < 10$ ppm) para garantizar la pureza de WO_3 ($> 99,9\%$).

El proceso comienza con la preparación de las materias primas. Después de la molienda, el ácido tungstico o el polvo APT ($D_{50} = 1-10$ μm , contenido de humedad $< 2\%$) se pasa a través de un tamiz vibratorio (orificio de tamiz 20-50 μm) para eliminar las partículas aglomeradas y garantizar la fluidez (ángulo de reposo $< 40^\circ$). Se puede agregar una pequeña cantidad de aglutinante (por ejemplo, alcohol polivinílico PVA, 0,5-2 % en peso) al polvo para aumentar la resistencia del cuerpo verde (resistencia a la compresión > 5 MPa), pero es necesario asegurarse de que sea completamente volátil ($< 400^\circ\text{C}$) durante el tratamiento térmico. El polvo se introduce uniformemente en la tolva por medio de un alimentador de tornillo (velocidad de 0,1 a 0,5 kg/min), y la pared interna de la tolva está recubierta de politetrafluoroetileno (PTFE, coeficiente de fricción $< 0,1$) para evitar que se pegue. El molde de la prensa de comprimidos se limpió previamente (limpieza con etanol, < 1 mg/cm²), la presión se ajustó a 20-40 MPa, el tiempo de prensado fue de 0,5-2 segundos/pieza y la densidad del cuerpo verde se controló a 2,5-3,5 g/cm³. El cuerpo formado se recoge en una cinta transportadora y se inspecciona para determinar su apariencia (sin grietas, tasa de integridad del borde $> 95\%$) y dimensiones (desviación $< 0,1$ mm). El cuerpo verde no calificado (densidad < 2 g/cm³) se devuelve a la trituración y se vuelve a prensar. El proceso de prensado debe estar equipado con un sistema de ventilación (volumen de aire de 500 a 1000 m³/h) para controlar la concentración de polvo (< 5 mg/m³) y evitar la pérdida de tungsteno ($< 0,2\%$).

La optimización de los parámetros clave es crucial para la calidad del cuerpo verde. La presión de prensado debe ser de 20 a 50 MPa, y una presión demasiado baja (< 10 MPa) hará que el cuerpo verde quede suelto (porosidad $> 50\%$) y fácil de fragmentar durante la calcinación (rendimiento $< 90\%$); Demasiado alto (> 60 MPa) reduce la porosidad ($< 10\%$), dificulta la liberación de gas y hace que el cuerpo verde se expanda o agriete (tasa de desecho $> 5\%$). El tamaño de partícula del polvo se controla entre 1 y 10 μm , demasiado grande (> 20 μm) dará lugar a un moldeo desigual (desviación de densidad $> 10\%$) y demasiado pequeño ($< 0,5$ μm) aumentará el vuelo del polvo (pérdida del $> 1\%$). El tamaño del molde debe coincidir con el propósito del cuerpo verde, con un diámetro de 10 a 30 mm y un grosor de 3 a 8 mm. El diámetro > 50 mm se utiliza como materia prima para el polvo de tungsteno. La dosis de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

aglutinante se controla al 0,5-1% en peso, y una dosis demasiado alta (>3% en peso) dejará carbono (>0,1% en peso) en el tratamiento térmico, lo que afectará a la pureza del WO_3 (<99,9%). La velocidad de prensado (10-60 piezas/min) debe equilibrar la eficiencia y la calidad, demasiado rápida (>100 piezas/min) puede provocar un desgaste (vida útil < 6 meses). El material del molde debe ser altamente resistente a la abrasión (por ejemplo, acero GCr15, tasa de desgaste <0,01 mm/1000h) para garantizar el acabado superficial del cuerpo verde ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$).

Las ventajas de la prensa de tabletas son la alta precisión de moldeo, la densidad uniforme del cuerpo verde (desviación <5%), el tamaño controlable (error < 0,1 mm) y el cumplimiento de los requisitos de la estructura del cuerpo verde para reacciones a alta temperatura (porosidad 20-40%). El equipo es fácil de operar, con una sola prensa para lotes pequeños (10-100 kg/h) y una prensa rotativa para alto rendimiento (0,5-2 t/h). El coste de inversión es moderado (entre 2.000 y 5.000 dólares por unidad para el lavado individual, entre 2 y 50.000 dólares por unidad para la rotación) y el coste de mantenimiento es bajo (entre 500 y 1.000 dólares por unidad al año). Alta resistencia del cuerpo (resistencia a la compresión 5-10 MPa) para facilitar la carga y el transporte, reducción de la contaminación por polvo (emisión < 5 mg/m³). Sin embargo, las desventajas incluyen la limitación de la velocidad de prensado debido a la fluidez del polvo (eficiencia <80% en un ángulo de reposo > 40°) y la necesidad de agregar un aglutinante para aumentar el costo (alrededor de \$ 10 / kg PVA). Las altas presiones pueden provocar el desgaste del molde (reemplazo cada 3 a 6 meses, con un costo de alrededor de \$ 100 / juego) y la contaminación por metales traza (Fe, Cr < 20 ppm) se puede eliminar mediante separación magnética (campo magnético > 1 T) o decapado (0,05 mol / L HNO_3). Alto consumo de energía (0,5-1 kWh/t para una sola descarga, 2-5 kWh/t para rotación) e inadecuado para el moldeo de polvo ultrafino (<0,5 μm). En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, la prensa de tabletas garantiza la estabilidad y la eficiencia de reacción del cuerpo verde (rendimiento de WO_3 >95%) y proporciona un soporte confiable para el soporte del catalizador (área de superficie específica de 10-20 m²/g) y la materia prima de polvo de tungsteno (pureza >99,9%).

7.1.3 Equipos de sinterización a alta temperatura

El equipo de sinterización a alta temperatura es el corazón de la producción de tungsteno y se utiliza para proporcionar un entorno estable a alta temperatura que promueve la descomposición de las materias primas (por ejemplo, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) y la cristalización (por ejemplo, WO_3 amorfo a forma cristalina monoclinica). El equipo debe cumplir con los requisitos de alta temperatura (hasta 900 ° C), resistencia a la corrosión (resistencia a NH_3 , H_2O) y alta confiabilidad (5000 horas de funcionamiento continuo) al tiempo que garantiza la calidad (impurezas < 50 ppm) y el rendimiento (>95%) de los cristales de WO_3 . El horno de alta temperatura es la fuerza principal del equipo de sinterización, combinado con el sistema de control de temperatura para lograr una gestión precisa del proceso, que es adecuada para pequeñas pruebas de laboratorio (<1 kg / lote) hasta la producción industrial en masa (>1 t / lote).

7.1.3.1 Hornos de alta temperatura

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El horno de alta temperatura es el equipo de sinterización central para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de reacción de estado sólido a alta temperatura, que proporciona un entorno de alta temperatura para la descomposición de las materias primas y la cristalización de WO_3 a través de calefacción eléctrica o calefacción de gas. El diseño debe tener en cuenta la uniformidad de la temperatura, el control de la atmósfera y la optimización de la eficiencia energética para garantizar que la forma cristalina (monoclínica, ortogonal) y el tamaño de partícula (0,1-10 μm) de WO_3 satisfagan las necesidades de la aplicación (por ejemplo, catalizadores, materias primas de polvo de tungsteno).

El principio de funcionamiento del horno de alta temperatura se basa en la conversión de energía eléctrica o química en energía térmica mediante elementos calefactores eléctricos (como varillas de carbono y silicio, alambres de molibdeno) o quemadores de gas, calentando el horno a 400-800 °C e induciendo una reacción en fase sólida de la materia prima. En la producción de tungsteno, se utilizan comúnmente hornos de mufla, hornos de tubo rotativos y hornos de placa de empuje. El horno de mufla es adecuado para la producción de laboratorio y lotes pequeños (0,1-10 kg/lote), el horno de tubo rotativo es adecuado para piloto continuo (50-500 kg/h) y el horno de placa de empuje admite la producción a gran escala (>1 t/h). En el caso de un horno de mufla (tipo SX2-10-12), la estructura consta de un cuerpo de horno (carcasa de acero laminado en frío, resistente a la temperatura > 200 °C), cámara del horno (fibra de alúmina, conductividad térmica < 0,2 W/m·K), elemento calefactor (varilla de carbono de silicio, temperatura máxima 1400 °C), crisol (alúmina, pureza > 99,5%) y sistema de escape (tubos resistentes a la corrosión, resistentes al NH_3). El tamaño del horno (0,01-0,5 m^3) se diseña de acuerdo con la capacidad y las paredes internas están recubiertas con materiales refractarios (por ejemplo, recubrimiento de ZrO_2 , resistente a la temperatura > 1000 °C) para reducir la contaminación (Fe, Al < 20 ppm). Durante la reacción, la materia prima (densidad 2,5-3,5 g/cm^3) se coloca en un crisol y se calienta en una atmósfera de aire u oxígeno (O_2 > 20%) para producir WO_3 (rendimiento > 95%).

El proceso comienza con la carga. El cuerpo formado de ácido tungstico o APT (diámetro 10-50 mm, espesor 3-10 mm) se coloca uniformemente en la cámara del horno por medio de una bandeja o transportador automático, y la densidad de carga se controla a 0,5-1 kg/L para evitar una conducción de calor desigual (desviación de temperatura de > 10 °C) debido a la acumulación. La cámara del horno se precalienta a 100-200 °C (velocidad de calentamiento de 5 °C/min) para eliminar la humedad residual (<1 % en peso), seguido de 5-10 °C/min a 500-700 °C y se incuba durante 2-4 horas. Durante la reacción, el caudal de oxígeno en el horno (0,1-1 L/min) se regula mediante un caudalímetro ($\pm 1\%$ de precisión) para garantizar una oxidación completa (contenido de WO_2 < 0,1%). El NH_3 y el H_2O producidos por la descomposición se exportan por el sistema de escape (100-500 m^3/h) y se tratan con una torre de absorción de ácido diluido (H_2SO_4 , 0,5 mol/L) (tasa de eliminación de NH_3 > 98%). Después de la sinterización, la cámara del horno se enfrió a temperatura ambiente a 3-5 °C/min, se recolectó el producto WO_3 y se detectó la forma cristalina (monoclínico, espaciado plano de 0,38 nm), el tamaño de partícula ($D_{50} = 1-5 \mu\text{m}$) y la pureza (> 99,9%) mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El producto no calificado (desviación de la forma cristalina > 5%) se devuelve para su molienda y resinización.

La optimización de los parámetros clave es crucial para la calidad de WO_3 . La temperatura de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sinterización debe controlarse con precisión a 500-700 °C, y a 500-600 °C se generan partículas finas (0,1-1 μm, superficie específica de 10-20 m²/g), que son adecuadas para catalizadores. Las partículas más grandes (5-10 μm, área de superficie específica <10 m²/g) se generan a 700 °C para la materia prima de polvo de tungsteno. La desviación de la temperatura debe ser de <±5 °C, y demasiada (>±10 °C) dará lugar a una forma cristalina desigual (tasa de mezcla monoclinica/ortogonal > 10%). El tiempo de retención se controla entre 2 y 4 horas, que es demasiado corto (<1 hora) y provocará una descomposición incompleta (residuo de H₂WO₄ >1 % en peso), y demasiado largo (>6 horas) provocará la aglomeración del grano (D50>10 μm). La presión parcial de oxígeno debe ser de > 0,2 atm, por debajo de la cual se pueden generar óxidos de baja valencia (por ejemplo, W₁₈O₄₉, > 0,5%). El grosor de la carga verde < 50 mm, y demasiado grueso (>100 mm) dará como resultado un área central poco reactiva (rendimiento < 90%). La conductividad térmica de la cámara del horno debe ser de < 0,3 W/m·K para garantizar la eficiencia energética (pérdida de calor < del 10%). La eficiencia del tratamiento de los gases de escape debe ser del >98% para garantizar que las emisiones de NH₃ < 5 mg/m³, de acuerdo con las normas de protección ambiental (GB 16297-1996).

La ventaja del horno de alta temperatura es el amplio rango de temperatura (200-1400 °C) y la adaptabilidad a una amplia gama de materias primas (tungsteto, APT, reciclado) y requisitos de forma cristalina (monoclínico, ortogonal). El equipo tiene alta estabilidad (funcionamiento continuo > 5000 horas, tasa de fallas <1%), alto rendimiento (>95%), adecuado para pruebas pequeñas (0,1 kg / lote) hasta producción en masa (>1 t/h). La inversión en hornos de mufla es baja (alrededor de 50 millones a 20.000 dólares EE.UU./unidad), y los hornos rotativos y los hornos de empuje soportan una producción continua (capacidad de 1 a 10 t/h). El WO₃ tiene una alta pureza (> 99,95%) y cumple con los requisitos de catalizadores (superficie específica > 10 m²/g) y productos de tungsteno (impurezas < 50 ppm). Sin embargo, las desventajas incluyen un mayor consumo de energía (500-1000 kWh/t para los hornos de mufla y 300-600 kWh/t para los hornos rotativos) y una eficiencia térmica optimizada (objetivo >80%). Las altas temperaturas pueden hacer que el material del horno se deteriore (la vida útil de la fibra de alúmina < 2 años y cuesta alrededor de \$ 1000 / m³). El tratamiento de los gases de cola aumenta los costos (alrededor de US\$ 50-100/t). Es difícil controlar el tamaño de grano (desviación > 20%) y se requiere un campo de temperatura preciso. En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, los hornos de alta temperatura garantizan reacciones eficientes y la calidad del producto, pero el consumo de energía y la automatización deben optimizarse para mejorar la economía.

7.1.3.1 Sistemas de control de temperatura

El sistema de control de temperatura es el centro neurálgico del horno de alta temperatura, que es responsable de monitorear y regular la temperatura del horno en tiempo real, asegurando la estabilidad del proceso de sinterización y la formación precisa de formas cristalinas WO₃. El rendimiento del sistema tiene un impacto directo en la uniformidad de la temperatura (desviación <±5 °C), la eficiencia de reacción (rendimiento >95%) y el consumo de energía (<1000 kWh/t).

El principio de funcionamiento del sistema de control de temperatura se basa en un mecanismo de retroalimentación de circuito cerrado, donde los sensores, controladores y actuadores trabajan juntos.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Los termopares (tipo K o S con una precisión de $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) actúan como sensores para controlar la temperatura del horno ($400\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$) en tiempo real y transmiten la señal a un controlador lógico programable (PLC, por ejemplo, Siemens S7-1200, tiempo de respuesta $< 0,1$ segundos). El PLC calcula la desviación de acuerdo con la curva de temperatura establecida (calentamiento, conservación del calor, enfriamiento), emite la señal de control al actuador (como el regulador de potencia del tiristor, la precisión del ajuste de potencia es $\pm 0.5\%$) y ajusta la corriente ($10\text{--}100\text{ A}$) del elemento calefactor (varilla de carbono de silicio, resistencia $0.1\text{--}1\text{ }\Omega$) para lograr un control dinámico de la temperatura. El sistema admite el control de programa de varias etapas ($10\text{--}20$ etapas, velocidad de calentamiento de $0,1\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para garantizar que la reacción se lleve a cabo en etapas (por ejemplo, descomposición APT $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, cristalización WO $500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para aumentar la fiabilidad, el sistema está equipado con un módulo de alarma (apagado automático a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre temperatura $\pm$) y registro de datos (almacenamiento > 1 año, frecuencia de muestreo 1 Hz).

El proceso comienza con la calibración del sistema. El termopar se monta en el centro y el borde de la cámara del horno (a 50 mm del cuerpo $< 50\text{ mm}$) y se calibra con una precisión de $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, verificada mediante una resistencia de platino estándar (PT100, error $< 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ajuste la curva de temperatura: precalentar a $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantener durante 30 minutos), sinterizar a $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantener durante 2-4 horas) y enfriar a temperatura ambiente ($3\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Una vez cargado el cuerpo verde, se pone en marcha el PLC y el sistema ejecuta automáticamente el programa, y la curva de temperatura se muestra en tiempo real (error $\leq \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Durante la reacción, se monitorea la señal del termopar (frecuencia de actualización de $0,5$ segundos) y la potencia se ajusta automáticamente (aumento o disminución del $5\text{--}10\%$) si la desviación es $> 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. El caudal de los gases de escape ($0,1\text{--}1\text{ L}/\text{min}$) está vinculado a la temperatura para evitar la sobrepresión ($> 0,1\text{ MPa}$). Después de la sinterización, el sistema registra los datos (temperatura, tiempo, potencia) para la trazabilidad de la calidad. Las pruebas del producto (XRD, SEM) confirmaron la forma cristalina (monoclínica, espaciado plano de $0,38\text{ nm}$) y el tamaño de partícula ($D50 = 1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$).

La optimización de los parámetros clave es crucial para la eficacia del control de la temperatura. La precisión del termopar debe ser $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el tiempo de respuesta < 1 segundo, demasiado lento (> 2 segundos) causará un retraso de temperatura (desviación de $> 10\text{ }^{\circ}\text{C}$). La desviación de la temperatura se controla a $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, demasiado grande ($> \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) puede provocar una forma cristalina desigual (tasa de mezcla monoclínica/ortogonal $> 10\%$) o pérdida de rendimiento ($< 90\%$). La velocidad de calentamiento es de 5 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, demasiado rápido ($> 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) causará el agrietamiento del cuerpo verde (tasa de desecho $> 5\%$), demasiado lento ($< 2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) prolongará el tiempo del ciclo (> 6 horas). La frecuencia de muestreo del PLC $> 1\text{ Hz}$ para garantizar una respuesta dinámica (ciclo de ajuste $< 0,5$ segundos). La potencia del elemento calefactor debe adaptarse al volumen del horno ($10\text{--}50\text{ kW}/\text{m}^3$), demasiado baja resultará en un aumento de temperatura insuficiente ($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) y demasiado alta aumentará el consumo de energía ($> 1000\text{ kWh}/\text{t}$). El sistema debe estar equipado con termopares redundantes (al menos 2 termopares/zona) para evitar un solo punto de falla (tasa de falla $< 0,1\%$). La temperatura ambiente ($< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la humedad ($< 80\%$) deben controlarse para evitar el sobrecalentamiento o el cortocircuito del controlador.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las ventajas del sistema de control de temperatura son la alta precisión (desviación $\leq \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), la compatibilidad con procesos complejos (curvas de varios segmentos, precisión $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la forma cristalina WO_3 estable (relación monoclinica $> 95\%$). Velocidad de respuesta rápida ($< 0,1$ segundos), adaptación a los cambios en las materias primas (ácido tungstálico, APT). El PLC tiene una alta fiabilidad (MTBF > 100.000 horas) y admite la monitorización remota (retraso en la transmisión de datos < 1 segundo). El sistema es moderadamente caro (alrededor de \$ 1,000 a \$ 5,000 / juego) y fácil de mantener (alrededor de \$ 200 por año). Sin embargo, las desventajas incluyen el envejecimiento de los termopares (< 1 año y el costo de alrededor de \$ 50 por unidad) y la necesidad de una calibración regular (cada 6 meses). Los hornos complejos (hornos rotativos) requieren una medición de temperatura multipunto (> 5 termopares), lo que aumenta el costo (alrededor de 500 USD/punto). La optimización del consumo de energía depende del algoritmo (parámetro PID $K_p=0,5-1$), y la depuración es compleja (tarda > 24 horas). En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, el sistema de control de temperatura garantiza la estabilidad y la eficiencia de la sinterización (rendimiento $> 95\%$) y proporciona soporte técnico para WO_3 de alta pureza ($> 99,95\%$) y catalizadores.

7.1.4 Equipos de control de la atmósfera

El equipo de control de atmósfera se utiliza en la producción de trióxido de tungsteno amarillo para crear y mantener una atmósfera de reacción específica para garantizar la oxidación completa de las materias primas a WO_3 y evitar la contaminación por impurezas (por ejemplo, carbono, azufre) y defectos de cristal. El equipo debe ser altamente hermético (tasa de fuga $< 0,01\text{ L/min}$), control preciso del flujo de gas (precisión $\pm 1\%$) y resistencia a la corrosión (resistencia NH_3 , HCl). El horno atmosférico implementa la gestión de la atmósfera a través de una ruta de gas integrada y un diseño del horno, mientras que el sistema de suministro de gas suministra el gas puro y regula sus parámetros, que en conjunto garantizan la estabilidad del proceso y la calidad del WO_3 (área de superficie específica de 5 a 20 m^2/g).

7.1.4.1 Hornos atmosféricos

El horno de atmósfera es el equipo central de control de atmósfera para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de reacción de estado sólido a alta temperatura, que proporciona un entorno estable rico en oxígeno (concentración de oxígeno $> 20\%$) para la sinterización de material crudo a través de un horno sellado y un sistema de ruta de gas controlable. El diseño debe tener en cuenta la tolerancia a altas temperaturas ($400-800\text{ }^{\circ}\text{C}$), la uniformidad de la atmósfera y la capacidad de tratamiento de los gases de escape para garantizar una alta pureza ($> 99,9\%$) y rendimiento ($> 95\%$) de WO_3 .

El principio de funcionamiento del horno atmosférico se basa en el equilibrio dinámico de los gases en la cámara del horno. La cámara del horno se calienta a $500-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante calentamiento eléctrico (varilla de silicio-carbono, temperatura máxima $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$), y se introduce aire u oxígeno puro (caudal de $0,1$ a 5 L/min) en el sistema de suministro de gas para mantener una presión parcial de oxígeno $> 0,2\text{ atm}$ y promover la oxidación de las materias primas (por ejemplo, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). El NH_3 y el H_2O producidos por la reacción se exportan a través del puerto de escape (material de la tubería de acero

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

inoxidable 316L, resistente a la corrosión), y los gases de escape se tratan mediante un dispositivo de absorción (tasa de eliminación >98%). Los tipos comunes de hornos de atmósfera incluyen hornos de cámara (lotes pequeños, 0,1-10 kg/lote), hornos de atmósfera tubular (escala piloto, 10-100 kg/h) y hornos de atmósfera continua (producción en masa, > 500 kg/h). En el caso de un horno de cámara (tipo como GSL-1200X), la estructura consta de un cuerpo de horno (doble carcasa de acero, espesor de aislamiento >50 mm), cámara del horno (fibra de alúmina, conductividad térmica < 0,2 W/m·K), sistema de sellado (junta tórica de silicona, tasa de fuga de aire <0,005 L/min), circuito de gas (tubo de acero inoxidable, diámetro interior de 6-12 mm) y elemento calefactor (varilla de silicio y carbono, potencia 5–20 kW). La pared interior de la cámara del horno está recubierta con ZrO₂ (espesor de 0,5 a 1 mm, resistencia a la temperatura > 1000 °C) para reducir la contaminación (Fe, Al<20 ppm).

El proceso comienza con la preparación del horno. La cámara del horno se limpia previamente (aire comprimido a una presión de 0,5 MPa) para eliminar el polvo residual (<1 mg/cm²) y el crisol (alúmina, pureza > 99,5%) se carga en el cuerpo de moldeo (ácido tungstico o APT, densidad 2,5-3,5 g/cm³, espesor <50 mm). Cierre la puerta del horno y verifique la estanqueidad (vacío< 10 Pa, mantener durante > 10 min). Se introdujo nitrógeno (pureza>99,99%, caudal de 1-2 L/min) para reemplazar el aire (concentración de oxígeno <1%) durante 5-10 minutos. A continuación, se inicia el calentamiento, se calienta a 100-200 °C (5 °C/min) para eliminar el agua (<1 % en peso), luego se eleva a 500-600 °C a 5-10 °C/min, se introduce con aire u oxígeno (caudal de 0,2-1 L/min, concentración de oxígeno de 20 a 30%) y se aísla durante 2-4 horas. Durante la reacción, el NH₃ y el H₂O se exportaron desde el sistema de escape (volumen de aire de 200 a 1000 m³/h), y los gases de escape fueron absorbidos por ácido diluido (H₂SO₄, 0,5 mol/L, tasa de eliminación de NH₃ >98%). Después de la sinterización, la cámara del horno se enfrió a 3-5 °C/min, y el WO₃ se recogió y detectó mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), forma cristalina (monoclinico, espaciado plano de 0,38 nm), tamaño de partícula (D50 = 1-5 μm) y pureza (>99,9%).

La optimización de los parámetros clave tiene un impacto directo en el efecto atmósfera. Se requieren concentraciones de oxígeno del 20 al 30%, demasiado bajas (<15%) darán lugar a óxidos de baja valencia (el contenido de WO₂ > 0,5%) y demasiado altas (>50%) aumentarán los costos (alrededor de US\$ 0,5/m³ para el oxígeno). El caudal de gas se controla a 0,2–1 L/min, demasiado grande (>5 L/min) provocará una sobrepresión en el horno (>0,1 MPa) y demasiado pequeño (<0,1 L/min) provocará una atmósfera irregular. La tasa de fuga del sellado del horno debe ser de < 0,005 L / min para garantizar que la tasa de utilización de oxígeno sea > del 95%. La temperatura de sinterización es de 500-600 °C, la desviación es ≤± 5 °C y demasiado grande (>±10 °C) dará lugar a una formación de cristal desigual. La presión de descarga debe ser de 0,01 a 0,05 MPa para evitar productos de contaminación por reflujo de gases de escape (residuo de NH₃ < 10 ppm). La densidad de carga del cuerpo verde < 1 kg/L, y demasiado alta (>2 kg/L) dificultará la difusión del gas (rendimiento < 90%). El material de la ruta del gas debe ser resistente a la corrosión para garantizar la estabilidad a largo plazo.

Las ventajas de los hornos de atmósfera son el control preciso de la atmósfera (desviación de la concentración de oxígeno <5%), el soporte para una variedad de procesos (aire, oxígeno puro, protección de nitrógeno) y garantizar la pureza de WO (> 99,95%) y la estabilidad de la forma cristalina (relación

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

monoclínica >95%). El equipo es altamente adaptable, con hornos de cámara adecuados para laboratorios (0,1-10 kg/lote) y hornos continuos para producción en masa (>500 kg/h). El tratamiento de los gases de escape es altamente eficiente (emisión de NH_3 <5 mg/m³) y cumple con las normas medioambientales (GB 16297-1996). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (500-1000 kWh / t) y el mantenimiento complejo del sistema de sellado (las juntas tóricas se reemplazan cada 6 meses, con un costo de alrededor de \$ 50 por anillo). La corrosión a alta temperatura puede provocar el envejecimiento del horno (la vida útil de la fibra de alúmina < 2 años, cuesta alrededor de \$ 1000 / m³). La uniformidad de la atmósfera depende del diseño del circuito de gas, y los hornos complejos (hornos rotativos) requieren múltiples tomas (cuestan alrededor de \$ 500 / punto). En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, el horno atmosférico garantiza un entorno de reacción estable y soporta de forma fiable la alta calidad de WO_3 (superficie específica de 10-20 m²/g).

7.1.4.2 Sistemas de suministro de gas

El sistema de suministro de gas es el equipo de soporte del horno de atmósfera, que es responsable de proporcionar gases de reacción puros (como oxígeno, aire, nitrógeno) y ajustar con precisión su flujo, presión y composición para crear una atmósfera oxidante estable para la producción de trióxido de tungsteno amarillo. El rendimiento del sistema tiene un impacto directo en la eficiencia de la reacción (rendimiento >95%) y la masa de WO_3 (óxido de baja valencia <0,1%).

El principio de funcionamiento del sistema de suministro de gas se basa en el almacenamiento, la purificación y la distribución de gas. El sistema consta de una fuente de gas (cilindro de oxígeno, pureza > 99,99%, presión de 10 a 15 MPa), una válvula reductora de presión (presión de salida de 0,1 a 0,5 MPa, precisión $\pm 0,01$ MPa), un controlador de flujo másico (MFC, precisión ± 1 %), tubería (acero inoxidable 304, 4-10 mm de diámetro interno) y un filtro (tamaño de poro de 0,01 μm , tasa de eliminación > 99,9%). Después de que el oxígeno o el aire se despresurizan a través de la válvula reductora de presión, las impurezas se eliminan a través de un filtro (humedad < 10 ppm, contenido de aceite < 0,01 ppm) y se introducen en la cámara del horno mediante un caudal regulado por MFC (0,1-10 L/min). El sistema está equipado con un sensor de presión (precisión $\pm 0,5$ kPa) y un analizador de oxígeno (rango 0-100%, precisión $\pm 0,1$ %) para monitorear la atmósfera del horno (concentración de oxígeno 20-30%) en tiempo real. Por seguridad, el sistema consta de una válvula de alivio de presión (presión de disparo >0,6 MPa) y una válvula de cierre de emergencia (tiempo de respuesta < 0,1 segundos).

El proceso comienza con una inspección de gas. Se conecta al sistema un cilindro de oxígeno o un compresor de aire (presión > 5 MPa) y se verifica la estanqueidad de la tubería (tasa de fuga de aire < 0,001 L / min). Ponga en marcha el filtro (ciclo de sustitución de 3 a 6 meses) para garantizar la pureza del gas (N_2 , CO_2 <5 ppm). Se ajustó el caudal MFC (0,2-1 L/min), ajustado según el volumen del horno (0,01-1 m³), y se utilizó el gas nitrógeno inicial (1-2 L/min, 5 min) para desplazar el aire (concentración de oxígeno <1%). Después de calentar a 100-200 °C, cambie a aire u oxígeno (concentración de oxígeno 20-30%), controlado por un analizador de oxígeno (frecuencia de muestreo 1 Hz). Durante la reacción, la presión se mantuvo entre 0,01 y 0,05 MPa con una desviación del flujo del $\leq \pm 5\%$. Los gases de escape se exportan a través del puerto de escape y el sistema registra los datos de flujo y concentración

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(almacenados > 1 mes). Al final de la reacción, se utiliza nitrógeno gaseoso (0,5 L/min) para enfriarse y evitar una oxidación excesiva. Mantenimiento regular del equipo (cada 6 meses, cuesta alrededor de \$200), reemplazo de filtros y sellos (silicona, vida útil < 1 año).

La optimización de los parámetros clave es esencial para el control de la atmósfera. Los caudales de oxígeno son de 0,2 a 1 L/min, demasiado altos (>5 L/min) aumentan los costos (alrededor de US\$ 0,5/m³) y demasiado bajos (<0,1 L/min) conducen a una oxidación insuficiente (contenido de WO₂ > 0,5%). La precisión de MFC debe ser del ±1%, y una desviación del ≥±5% causará fluctuaciones atmosféricas (desviación de la concentración de oxígeno > 10%). La pureza del gas > 99,99%, las impurezas (H₂O, CO₂>10 ppm) pueden contaminar el producto (C<50 ppm). La presión de la tubería se controla a 0,1-0,5 MPa, demasiado alta (>1 MPa) causará fugas (>0,01 L/min), demasiado baja (<0,05 MPa) afectará la estabilidad del flujo (<90%). El tiempo de respuesta del analizador de oxígeno es de <1 segundo, lo que garantiza una retroalimentación en tiempo real (error < 0,1%). El tamaño de poro del filtro < 0,01 μm evita la obstrucción de partículas del MFC (error de flujo >5%). El material del circuito de aire debe ser resistente a la corrosión (304SS, tasa de corrosión <0,005 mm/año) para garantizar una vida útil de > 10 años.

Las ventajas del sistema de suministro de gas son el control preciso (desviación del caudal del ≤±1%, desviación de la concentración de oxígeno del <5%), el soporte para una amplia gama de gases (O₂, N₂, aire) y la pureza de WO₃ (>99,95%) y la forma cristalina (relación monoclinica >95%). El sistema tiene una alta fiabilidad (MTBF > 50.000 horas) y un funcionamiento sencillo (grado de automatización > 90%). El coste es moderado (alrededor de 1.000-5.000 dólares/juego) y el mantenimiento es bajo (alrededor de 200 dólares al año). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto costo del consumo de gas (alrededor de \$0.5/m³ para el oxígeno y \$0.2/m³ para el nitrógeno). Los filtros y los MFC deben reemplazarse con regularidad (cada 3 a 6 meses, a un costo de aproximadamente \$100 por unidad). El tipo de horno complejo (continuo) requiere múltiples rutas de gas (>5 circuitos, el costo es de aproximadamente 500 dólares estadounidenses / circuito), lo que aumenta la inversión. En la producción de trióxido de tungsteno amarillo, el sistema de suministro de gas proporciona una fuente de gas estable para el horno atmosférico, lo que garantiza una alta eficiencia de reacción y calidad del producto (rendimiento > 95%).

7.1.5 Equipos de refrigeración

El equipo de enfriamiento en la producción de tungsteno se utiliza para reducir de manera segura el producto WO₃ a alta temperatura (500-700 °C) a temperatura ambiente (<40 °C) después de la sinterización por reacción en fase sólida a alta temperatura para evitar defectos de cristal, agrietamiento por estrés térmico u oxidación excesiva, y para garantizar la calidad del producto (pureza>99.9%, monoclinico polimórfico u ortogonal). El proceso de enfriamiento requiere una velocidad controlada (2-10 °C/min) y una temperatura ambiente (concentración de oxígeno <30%) para mantener la estabilidad fisicoquímica del WO₃ (área de superficie específica de 5-20 m²/g). El equipo debe tener una capacidad de enfriamiento estable, bajo consumo de energía (<100 kWh/t) y alta confiabilidad (> 5000 horas de funcionamiento continuo) al tiempo que evita la contaminación por impurezas (Fe, C< 20 ppm). El

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

equipo de enfriamiento principal incluye un dispositivo de enfriamiento natural y un equipo de enfriamiento forzado, el primero utiliza el medio ambiente para disipar el calor y es adecuado para la producción de lotes pequeños (<10 kg / lote); Este último es adecuado para la producción en masa continua (> 100 kg/h) mediante intercambio de calor activo. El siguiente es un análisis detallado del papel, la estructura, los puntos de operación y las características técnicas de los dos tipos de equipos en la producción de trióxido de tungsteno amarillo.

7.1.5.1 Dispositivos de enfriamiento gratuito

Las unidades de enfriamiento gratuito en la producción de tungsteno dependen del aire ambiente o de la disipación de calor del horno para enfriar lentamente el producto WO_3 de alta temperatura y se utilizan ampliamente en la producción de laboratorio y lotes pequeños (0,1-10 kg/lote). Su diseño simple, que no requiere energía adicional, es adecuado para escenarios con requisitos de baja velocidad de enfriamiento (2-5 °C / min) para garantizar la integridad del cuerpo verde y la estabilidad de la forma cristalina.

Las unidades de enfriamiento gratuito generalmente se integran en hornos de alta temperatura (por ejemplo, hornos de mufla, modelo SX2-10-12) sin necesidad de equipos separados. La estructura consta de un cuerpo de horno (carcasa de acero laminado en frío de doble pared, espesor de 5 a 10 mm, resistencia a la temperatura >200 °C), cámara del horno (fibra de alúmina, conductividad térmica < 0,2 W/m·K, resistencia a la temperatura >1200 °C), crisol (alúmina, pureza > 99,5%, conductividad térmica 20 W/m·K) y puerto de escape (acero inoxidable 316L, diámetro interior 10-50 mm). El principio de funcionamiento se basa en la transferencia de calor desde el WO_3 de alta temperatura (500-700 °C) al medio ambiente (20-30 °C) a través del crisol y el horno. Después de la sinterización, el elemento calefactor (varilla de carbono de silicio, potencia 5-20 kW) se apaga y el cuerpo de WO_3 (densidad 2,5-3,5 g/cm³, masa 0,1-10 kg) se enfría en el crisol por convección natural (velocidad del aire 0,1-0,5 m/s) y disipación de calor radiativo. La pared interior de la cámara del horno está recubierta con ZrO_2 (espesor de 0,5 a 1 mm, resistencia a la temperatura > 1000 °C) para reducir la contaminación por metales. La velocidad de enfriamiento está determinada por el calor de la cámara del horno y suele ser de 2 a 5 °C/min y tarda de 4 a 8 horas en descender a <40 °C.

El proceso de operación comienza con el final de la sinterización. Una vez que el horno de alta temperatura ha completado la sinterización de WO_3 (500-600 °C, manteniéndolo durante 2-4 horas), se apaga la potencia de calentamiento y la cámara del horno se mantiene sellada (tasa de fuga de aire <0,005 L/min) para evitar la contaminación por humedad externa (humedad relativa <80%) o polvo (concentración <5 mg/m³). El cuerpo verde (diámetro 10-50 mm, espesor 3-10 mm) está colocado uniformemente en el crisol con una densidad de carga de < 1 kg/L para garantizar la circulación del aire (coeficiente de convección 5-10 W/m²·K). El orificio de escape está ligeramente abierto (10-20% de apertura), se mantiene la ligera presión positiva (0,01-0,02 MPa) y se descarga el NH_3 o H_2O residual (concentración < 10 ppm). Durante el enfriamiento, la puerta del horno se cierra y la temperatura ambiente se controla a 20-30 °C (fluctuante ± 5 °C) para evitar el agrietamiento del cuerpo verde debido a un enfriamiento demasiado rápido (>10 °C/min) (tasa de desperdicio <2%). Después de enfriar a <40 °C, se abrió la puerta del horno, se recolectó WO_3 y se detectó la forma cristalina (monoclínica, espaciado

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

plano de 0,38 nm), el tamaño de partícula ($D_{50} = 1-5 \mu\text{m}$) y la pureza ($>99,9\%$) mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El producto no calificado (tasa de agrietamiento $>5\%$) se devuelve a la molienda y a la resinterización.

La optimización de los parámetros clave es crucial para el efecto de enfriamiento. La velocidad de enfriamiento debe ser de 2 a 5 °C/min, y demasiado rápido ($>10 \text{ °C/min}$) provocará estrés térmico (resistencia a la compresión $<5 \text{ MPa}$) y grietas ($>5\%$). Demasiado lento ($<1 \text{ °C/min}$) para prolongar el ciclo (>12 horas) reduce la eficiencia ($<80\%$). El espesor de la capa de aislamiento del horno es de $>50 \text{ mm}$ y la conductividad térmica es de $<0,2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, lo que garantiza una pérdida de calor del $<10\%$. El espesor de carga del cuerpo verde $<50 \text{ mm}$, y el sobreespesor ($>100 \text{ mm}$) conducirá a la histéresis de enfriamiento central (desviación de temperatura $>20 \text{ °C}$) y afectará la homogeneidad de la forma cristalina (relación monoclinica $<90\%$). La humedad ambiental $<80\%$, demasiado alta ($>90\%$) puede causar higroscopicidad WO_3 (contenido de humedad $>0,5\%$ en peso). La presión de escape era de 0,01 a 0,02 MPa, una disipación de calor acelerada demasiado alta ($>0,05 \text{ MPa}$) (tasa $>10 \text{ °C/min}$), demasiado baja ($<0,005 \text{ MPa}$) provocaba una retención de gases de escape ($\text{NH}_3 >20 \text{ ppm}$). El material del crisol debe ser de alta pureza ($\text{Al}_2\text{O}_3 >99,5\%$) y evitar impurezas.

Las ventajas de las unidades de free cooling son el nulo consumo de energía ($\approx 0 \text{ kWh/t}$) y los bajos costes operativos (mantenimiento <100 dólares/año). Baja inversión (\$500 adicionales <costo para la integración en un horno de alta temperatura) para lotes pequeños (0,1–10 kg/lote). Enfriamiento suave, $>98\%$ de integridad del cuerpo verde, forma cristalina estable (relación monoclinica $>95\%$), satisface las necesidades del catalizador (área de superficie específica 10-20 m^2/g) y materia prima de polvo de tungsteno (pureza $>99,9\%$). Sin embargo, sus desventajas incluyen un largo tiempo de enfriamiento (4-8 horas) y la inadecuación para una producción rápida (eficiencia $<50 \text{ kg/h}$). La velocidad de enfriamiento es difícil de controlar con precisión (desviación $\pm 2 \text{ °C/min}$) y depende de las condiciones ambientales (tasa de agrietamiento $>5\%$ a fluctuaciones de temperatura $>\pm 5 \text{ °C}$). Los hornos grandes ($>0,5 \text{ m}^3$) se enfrían de manera desigual (diferencia de temperatura $>20 \text{ °C}$), lo que afecta a la consistencia (desviación del tamaño de partícula $>20\%$). En la producción de tungsteno, las unidades de enfriamiento gratuito admiten procesos a pequeña escala con bajo costo y alta confiabilidad.

7.1.5.2 Equipos de refrigeración forzada

Los equipos de enfriamiento forzado en la producción de tungsteno reducen rápidamente la temperatura de los productos WO_3 a través de la transferencia de calor activa (por ejemplo, enfriamiento por aire, enfriamiento por agua) y son adecuados para la producción continua a mediana y gran escala (100 kg/h–10 t/h). Su diseño se centra en la disipación de calor eficiente y las tasas controlables (5-10 °C/min) para garantizar la calidad del cristal (pureza $>99,95\%$) y la eficiencia de la producción.

El equipo de enfriamiento forzado suele ser un sistema independiente o un módulo complementario de un horno de alta temperatura, que incluye un intercambiador de calor enfriado por aire y un horno encamisado enfriado por agua. El sistema refrigerado por aire purga el cuerpo con aire accionado por un ventilador (caudal de 1-5 m^3/s) y la unidad refrigerada por agua absorbe el calor a través del agua

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

circulante (5-20 °C). Tomando como ejemplo el intercambiador de calor refrigerado por aire (modelo FC-500), su estructura incluye una cámara de enfriamiento (acero inoxidable 304, resistencia a la temperatura > 800 °C), un ventilador (potencia de 5 a 20 kW, volumen de aire de 1000 a 5000 m³/h), un tubo de intercambiador de calor (cobre, conductividad térmica > 300 W/m·K), un filtro (tamaño de poro de 0,1 mm, tasa de eliminación >99%) y una válvula de control (precisión ±5%). El principio de funcionamiento se basa en la convección forzada, en la que el cuerpo WO₃ (500-700 °C) se calienta mediante aire en una cámara de refrigeración (coeficiente de convección 50-200 W/m²·K), de 30 a 60 minutos para que se enfríe a <40 °C. El horno de camisa refrigerado por agua (modelo WC-1000) tiene un tubo refrigerado por agua (diámetro interior de 10 a 20 mm, caudal de 1 a 10 m³/h) incrustado en la pared exterior de la cámara del horno y una capacidad calorífica de agua (4,18 kJ/kg·K) Absorber el calor a una velocidad de enfriamiento de 5-15 °C/min.

El proceso comienza con una transferencia posterior a la sinterización. El cuerpo WO₃ (500-600 °C, 10-1000 kg) se traslada a la cámara de refrigeración a través de una cinta transportadora (temperatura > 800 °C, velocidad 0,1-0,5 m/min) con una densidad de carga de < 1 kg/L. La planta refrigerada por aire pone en marcha el ventilador (1000-3000 m³/h) y el aire se purga a través de un filtro (tasa de eliminación >99%), con una velocidad de enfriamiento de 5-10 °C/min. El sensor de temperatura (termopar tipo K, precisión ± 1 °C) monitorea en tiempo real (1 Hz), PLC (Siemens S7-1200, respuesta <0,1 segundos) para ajustar el volumen de aire (error ≤±5%). La planta refrigerada por agua pone en marcha la bomba (1-5 kW) con una temperatura del agua de 5-15 °C, un caudal de 2-5 m³/h y una presión de camisa de 0,1-0,3 MPa. Después de enfriar a <40 °C, se recoge el cuerpo verde y se comprueba la tasa de agrietamiento (<2%) y la dureza (resistencia a la compresión > 5 MPa). El producto se detectó por XRD, SEM e ICP-MS para la forma cristalina (monoclínico, espaciado plano de 0,38 nm), el tamaño de partícula (D50 = 1-5 μm) y la pureza (>99,95%). Los gases de escape (NH₃<5 ppm) se descargan a través de un colector de polvo (>99% de eficiencia) y pruebas de agua reciclada (pH 6-8) para evitar la corrosión (vida útil de la tubería > 5 años).

La optimización de los parámetros clave es crucial para el efecto de enfriamiento. La velocidad de enfriamiento es de 5 a 10 °C/min, demasiado rápido (>15 °C/min) conduce a agrietamiento (>5%), demasiado lento (<3 °C/min) y baja eficiencia (<100 kg/h). El volumen de aire es de 1000 a 3000 m³/h, demasiado grande (>5000 m³/h), alto consumo de energía (>100 kWh/t), demasiado pequeño (<500 m³/h) y refrigeración desigual (diferencia de temperatura > 20 °C). El caudal de refrigeración por agua es de 2-5 m³/h, la vibración de la tubería es demasiado alta (>10 m³/h) (amplitud>1 mm) y la disipación de calor es insuficiente (<1 m³/h) (tasa <5°C/min). La temperatura del aire o del agua es de 5 a 20 °C, demasiado alta (>30 °C) y la eficiencia del intercambio de calor es baja (<50%). La estanqueidad de la cámara de refrigeración requiere una tasa de fuga de aire de <0,01 L/min para evitar la contaminación por humedad (>80%) o polvo (>5 mg/m³). La limpieza del tubo del intercambiador de calor es de < 0,5 μm para evitar la acumulación de polvo (>0,1 g/cm²). La precisión del PLC ± 1 °C para garantizar la consistencia (desviación < 10 °C).

Las ventajas de las plantas de enfriamiento forzado son su alta velocidad (30-60 minutos), su idoneidad para la producción continua (100 kg/h-10 t/h) y su alta eficiencia (>95%). La tasa es controlable (5-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

15 °C/min, desviación $\leq \pm 1$ °C/min), la tasa de integridad del cuerpo verde es del $>98\%$ y la forma cristalina es estable (relación monoclinica $>95\%$). Soporta grandes capacidades (10-1000 kg/lote) para satisfacer las necesidades de catalizadores (área de superficie específica 10-20 m²/g) y materias primas de polvo de tungsteno (pureza $> 99,95\%$). Sin embargo, sus desventajas incluyen un alto consumo de energía (50-100 kWh/t refrigerado por aire, 20-50 kWh/t refrigerado por agua) y unos costes operativos de 10-20 \$/t. La inversión es grande (1-50,000 dólares estadounidenses/unidad para enfriamiento de aire, 2-100,000 dólares estadounidenses/unidad para enfriamiento de agua) y el mantenimiento es complejo (el cojinete del ventilador se reemplaza cada 6 meses y el costo es de 200 dólares estadounidenses/unidad). La refrigeración por agua debe ser de protección contra la corrosión (304SS, costo 1000 USD/m), y el tratamiento de aguas residuales cuesta alrededor de 5 USD/m³. Los equipos de enfriamiento forzado respaldan el proceso de producción en masa con alta eficiencia y precisión, lo que garantiza la calidad WO₃.

7.1.6 Equipos de posprocesamiento

El equipo de posprocesamiento en la producción de trióxido de tungsteno amarillo se utiliza para refinar productos WO₃ después de la sinterización de reacción en fase sólida a alta temperatura para cumplir con los requisitos específicos de tamaño de partícula, uniformidad y pureza (pureza $>99.9\%$, D50 = 1–10 μm). El objetivo del proceso de posprocesamiento es refinar, dispersar y clasificar el producto verde o a granel WO₃ refrigerado para garantizar que sea adecuado para aplicaciones posteriores, como catalizadores (área de superficie específica de 10 a 20 m²/g), materias primas de polvo de tungsteno (pureza $> 99,95\%$) o materiales optoelectrónicos (desviación del tamaño de partícula $< 20\%$). El equipo debía ser altamente eficiente ($> 95\%$), de baja contaminación (Fe, C <20 ppm) y estable (5.000 horas de funcionamiento continuo) al tiempo que controlaba el polvo (concentración < 5 mg/m³) para cumplir con los estándares ambientales. El equipo de posprocesamiento consta principalmente de un equipo de molienda, que refina WO₃ hasta el tamaño de partícula objetivo, y un equipo de cribado, que garantiza una distribución uniforme del tamaño de partícula. El siguiente es un análisis detallado de la función, la estructura, los puntos de operación y las características técnicas de los equipos de molienda y cribado en la producción de trióxido de tungsteno amarillo, combinado con datos profesionales y aplicaciones industriales.

7.1.6.1 Equipo de molienda

El equipo de molienda en la producción de tungsteno se utiliza para refinar aún más el cuerpo verde WO₃ enfriado o las partículas gruesas (tamaño de partícula de 0,1 a 10 mm) a la escala de micras (D50 = 1 a 10 μm) para mejorar el área de superficie específica y la dispersión para cumplir con los requisitos de tamaño de partícula de catalizadores, materiales optoelectrónicos o producción de polvo de tungsteno. El equipo de molienda debe garantizar una baja contaminación por impurezas (Fe <20 ppm) y una aglomeración controlada (dispersión $> 90\%$).

El equipo de molienda utiliza principalmente molinos de bolas planetarios, molinos de chorro o molinos vibratorios, de los cuales los molinos de bolas planetarios se utilizan ampliamente en la producción de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tríóxido de tungsteno amarillo debido a su alta precisión y flexibilidad, y son adecuados para lotes pequeños y medianos (0,1-100 kg / lote). En el caso del molino planetario de bolas (modelo QM-3SP4), la estructura consta de un tanque de molienda (circonio, volumen 0,5-5 L, pureza >99,5%), bolas de molienda (circonio, diámetro 3-10 mm, dureza HRC 85-90), disco principal (acero inoxidable, velocidad de revolución 150-300 rpm) y motor de accionamiento (potencia 1-5 kW). El principio de funcionamiento se basa en la fuerza centrífuga (10-20 g) generada por la rotación del tanque de molienda (300-600 rpm) y la revolución, y las partículas de WO_3 se refinan bajo el impacto de la bola de molienda, el cizallamiento y la fricción. La pared interior del frasco de molienda y la bola de molienda están hechas de circonio para reducir la contaminación por metales (Fe, Zr<10 ppm). La molienda en seco se puede realizar o molienda en húmedo (el medio es etanol o agua desionizada, relación sólido-líquido 1:1-1:2), y la molienda húmeda es más adecuada para el tríóxido de tungsteno amarillo para reducir la aglomeración (dispersión de partículas > 95%).

El proceso comienza con la preparación de las materias primas. El cuerpo de WO_3 refrigerado (sinterizado a 500-600 °C, densidad 2,5-3,5 g/cm³) se trata previamente con un contenido de humedad del <1% mediante trituración primaria (trituradora de mandíbulas, salida D50=0,1-1 mm) para evitar la adherencia. El WO_3 se cargó en la jarra del molino con una relación pellet-material de 10:1-15:1, y se añadió etanol (pureza>99,5%, relación sólido-líquido 1:1,5) como medio de molienda húmedo, y la tasa de llenado de la jarra de molienda fue del 30-50%. El molino de bolas está configurado para girar a 400-600 rpm y muele durante 4-8 horas, dependiendo del tamaño de partícula objetivo (D50 = 1-5 μ m). Después de la molienda, la lechada se separa por filtración al vacío (tamaño de poro de 0,1 μ m) o centrifugación (4000 rpm), y los sólidos se secan a 80-100 °C durante 6-12 horas para obtener polvos de tamaño micrométrico. La distribución del tamaño de partícula (D90<10 μ m) y la morfología (tasa de aglomeración <5%) se detectaron mediante analizador láser de tamaño de partícula (precisión $\pm$ 1%) y SEM del polvo seco. El proceso de molienda debe estar equipado con un sistema de enfriamiento (enfriamiento por agua, temperatura < 50 °C) para evitar el sobrecalentamiento (> 100 °C) y los cambios en la forma de los cristales (relación monoclinica < 90%). El líquido residual (etanol) se recupera y destila (tasa de recuperación >90%), y el polvo se controla mediante un filtro de mangas (eficiencia > 99%) (emisión < 5 mg/m³).

La optimización de los parámetros clave es crucial para los resultados de la molienda. El diámetro de la bola es de 3 a 10 mm, que es demasiado grande (>15 mm), lo que resulta en un refinamiento insuficiente (D50>10 μ m) y demasiado pequeño (<2 mm) y una baja eficiencia (tiempo de molienda > 12 horas). La relación pellet-pellet es de 10:1 a 15:1, demasiado alta (>20:1) aumenta el desgaste (ZrO_2 <0,01% en peso) y demasiado baja (<5:1) prolonga el tiempo de ciclo (>12 horas). La velocidad de rotación es de 400 a 600 rpm, demasiado alta (>800 rpm) provoca vibración (amplitud >2 mm) y generación de calor, demasiado baja (<300 rpm) y baja eficiencia (<70%). El etanol de molino húmedo reduce la aglomeración (dispersión >95%), pero es costoso (\$2/L); Los molinos de agua deben tener un pH de 6 a 8 para evitar la disolución de WO_3 (pérdida >1%). El tiempo de molienda es de 4 a 8 horas, demasiado largo (> 12 horas) introduce impurezas (Zr<20 ppm) y demasiado corto (<2 horas) con un tamaño de partícula desigual (D90>20 μ m). El material de la jarra de molienda debe ser resistente al desgaste (ZrO_2 , tasa de abrasión <0,005 g/h) y garantizar una pureza (> 99,9%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Las ventajas del equipo de molienda son el control preciso del tamaño de partícula ($D_{50} = 1-10 \mu\text{m}$, desviación $<15\%$), la alta uniformidad ($D_{90} / D_{10} < 3$) y la necesidad de catalizadores (área de superficie específica $>15 \text{ m}^2 / \text{g}$) y materiales optoelectrónicos (desviación del tamaño de partícula $<20\%$). El equipo es flexible, con molinos planetarios de bolas para lotes pequeños ($0,1-100 \text{ kg/lote}$) y molinos de chorro para la producción en masa ($> 500 \text{ kg/h}$). Operación estable (tasa de fallas $<1\%$), mantenimiento simple (costo anual de alrededor de 1000 dólares estadounidenses/unidad). Sin embargo, las desventajas incluyen el alto consumo de energía ($100-200 \text{ kWh/t}$) y el secado (50 kWh/t) para la molienda húmeda. La abrasión puede introducir impurezas (Zr , $\text{Fe} < 20 \text{ ppm}$) y requerir separación magnética (campo magnético $> 1,5 \text{ T}$) o decapado ($0,05 \text{ mol/L HNO}_3$). El largo tiempo de molienda ($4-8 \text{ horas}$) lo hace inadecuado para una producción rápida. El ruido ($70-90 \text{ dB}$) debe estar insonorizado ($<55 \text{ dB}$). El equipo de molienda proporciona un refinamiento eficiente para el postratamiento del trióxido de tungsteno amarillo, lo que garantiza la calidad del producto (rendimiento $> 95\%$).

7.1.6.2 Equipos de cribado

Los equipos de cribado en la producción de tungsteno se utilizan para clasificar el polvo de WO_3 molido por tamaño de partícula, para eliminar partículas de gran tamaño o ultrafinas y para garantizar una distribución uniforme del tamaño de partícula ($D_{50} = 1-10 \mu\text{m}$, $D_{90} < 15 \mu\text{m}$) para cumplir con las especificaciones de aplicaciones posteriores (por ejemplo, polvo de tungsteno, catalizadores). La planta de cribado debe tener un alto rendimiento ($>100 \text{ kg/h}$) y una baja contaminación ($\text{Fe} < 10 \text{ ppm}$).

El equipo de cribado utiliza principalmente cribas vibratorias o cribas ultrasónicas, que se utilizan ampliamente en la producción de trióxido de tungsteno amarillo debido a su alta eficiencia y rentabilidad, y son adecuadas para mediana y gran escala ($100 \text{ kg} / \text{h} - 1 \text{ t} / \text{h}$). En el caso de una criba vibratoria (modelo ZS-1000), la estructura consta de un marco de criba (acero inoxidable 304, diámetro $0,5-2 \text{ m}$), una criba (nylon o acero inoxidable, apertura $5-20 \mu\text{m}$), un motor vibratorio (potencia $0,5-2 \text{ kW}$, frecuencia $20-50 \text{ Hz}$) y una salida (ángulo de inclinación $10-30^\circ$). El principio de funcionamiento se basa en un motor que impulsa la vibración del marco de la pantalla (amplitud de $2 \text{ a } 5 \text{ mm}$), el polvo de WO_3 se superpone en la pantalla, las partículas más pequeñas que el tamaño de los poros pasan a través de ella y las partículas grandes quedan atrapadas. La pantalla está fabricada en acero inoxidable (316L, resistente a la corrosión) o nylon (coeficiente de fricción $< 0,2$) para evitar la contaminación por metales ($\text{Fe} < 10 \text{ ppm}$). Las pantallas multicapa ($2-4$ capas) permiten la clasificación de varios niveles, por ejemplo, $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$.

El proceso comienza con la preparación del polvo. El polvo de WO_3 molido ($D_{50}=1-10 \mu\text{m}$, contenido de humedad $<0,5\%$) se introduce uniformemente en el marco del tamiz mediante un alimentador de tornillo (velocidad $0,1-0,5 \text{ t/h}$) con un espesor de carga de $<50 \text{ mm}$. La criba vibratoria se ajusta a una frecuencia de $30-40 \text{ Hz}$, una amplitud de $3-4 \text{ mm}$ y un tiempo de cribado de $5-10$ minutos/lote. Después del cribado, el polvo bueno ($D_{50} = 1-5 \mu\text{m}$) se recoge de la salida inferior, las partículas de gran tamaño ($>20 \mu\text{m}$) se devuelven de la descarga superior para su molienda y las partículas ultrafinas ($<0,5 \mu\text{m}$) se procesan por separado (por ejemplo, fotocatalizador). El proceso de cribado debe estar equipado con un

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

sistema de eliminación de polvo (filtro de mangas, volumen de aire de 500 a 2000 m³/h) para controlar el polvo (emisión < 5 mg/m³, pérdida <0,5%). La pantalla se limpia regularmente (ultrasonidos, frecuencia 40 kHz, 5 min) para eliminar la obstrucción (porosidad > 90%). La distribución (D90<15 μm) y la morfología (aglomeración <5%) se detectaron mediante analizador láser de tamaño de partícula y SEM. Los polvos fallidos (desviación > 20%) se vuelven a cribar o moler.

La optimización de los parámetros clave es crucial para los resultados del cribado. El tamaño de los poros de la malla es de 5 a 20 μm, demasiado grande (>50 μm) conduce a una mezcla de partículas gruesas (>5%) y demasiado pequeño (<2 μm) reduce el flujo (<50 kg/h). Frecuencia de vibración de 30 a 40 Hz, demasiado alta (>60 Hz) aumenta el ruido (>100 dB) y el desgaste de la pantalla (vida útil < 6 meses), demasiado baja (<20 Hz) y baja eficiencia (<70%). La amplitud es de 3-4 mm, demasiado grande (>6 mm) provoca el vuelo de la pólvora (pérdida del >1%) y un tamizado incompleto demasiado pequeño (<2 mm) (residual > 10%). El espesor de carga < 50 mm y el exceso de espesor (>100 mm) obstruye la pantalla (fundente < 80%). El material de la pantalla debe ser resistente a la abrasión (316L, tasa de desgaste <0,01 mm/año) y garantizar la pureza (Fe<10 ppm). La velocidad de avance era de 0,1 a 0,5 t/h, y demasiado rápida (>1 t/h) daba lugar a una clasificación inexacta (desviación > 20%). La eficiencia de recolección de polvo > del 99% y la descarga está garantizada en < de 5 mg/m³.

Las ventajas del equipo de cribado son la clasificación precisa (desviación D50 <10%) y el alto rendimiento (100 kg/h–1 t/h) para catalizadores (D50=1–5 μm) y polvo de tungsteno (D50=5–10 μm). El equipo es sencillo (inversión 0,5-20.000 dólares estadounidenses/unidad) y el coste de mantenimiento es bajo (unos 500 dólares estadounidenses al año). La pantalla multicapa admite múltiples especificaciones (2-4 niveles) y es altamente adaptable. Sin embargo, las desventajas incluyen el alto consumo de energía (10-20 kWh/t) y la obstrucción del tamiz (limpieza cada 1-3 meses, que cuesta \$50/hora). La abrasión por trazas puede introducir impurezas (Fe<10 ppm) y requerir separación magnética (campo magnético > 1 T). El ruido (80-100 dB) debe estar insonorizado (<55 dB). El equipo de cribado garantiza la uniformidad del tamaño de partícula WO₃ y garantiza un posprocesamiento de alta calidad.

7.2 El equipo central para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por el método sol-gel.

Cuando el [amarillo de tungsteno](#) (WO₃) se prepara por el método sol-gel, el equipo central debe soportar la mezcla, la gelificación, el secado y el tratamiento térmico homogéneos de la solución precursora para generar polvos o películas delgadas de WO₃ de alta pureza (>99,9%), nanoescala (tamaño de partícula de 20 a 200 nm) que cumplan con los requisitos de fotocatalisis (eficiencia de degradación >85%), sensores (límite de detección<1 ppm), y electrocrómico (eficiencia de coloración> 50 cm² / C) y otros requisitos de aplicación. El proceso sol-gel utiliza tungstato de sodio (Na₂WO₄) o cloruro de tungsteno (WCl₆) como precursores para formar WO₃ a través de la disolución, acidificación, gelificación y tratamiento térmico, y el proceso requiere alta precisión (desviación de temperatura <±1 °C), baja contaminación (Fe<10 ppm) y estabilidad (funcionamiento continuo > 5000 horas). El equipo central incluye equipos de mezcla, equipos de calentamiento, equipos de secado y equipos de sinterización, etc., esta sección se centra en el agitador mecánico en el equipo de mezcla, así como en el

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

baño de agua a temperatura constante y el horno en el equipo de calentamiento, y analiza su función, estructura, puntos de operación y características técnicas en detalle, combinado con datos profesionales y aplicaciones industriales.

7.2.1 Equipo de mezcla

El equipo de agitación se utiliza para mezclar soluciones precursoras (por ejemplo, una solución de Na_2WO_4 a una concentración de 0,05-0,2 mol/L), acidificantes (por ejemplo, HCl, pH 1-3) y disolventes (agua o etanol) en la preparación sol-gel de trióxido de tungsteno amarillo para garantizar una dispersión uniforme de los reactivos y promover la formación de sol (tamaño de partícula coloidal de 10-50 nm). El equipo debe proporcionar un cizallamiento estable (100-1000 rpm), resistencia a la corrosión (HCl, pH<2) y baja contaminación (Fe, C<10 ppm) para evitar impurezas que afecten la pureza de WO (>99,9%). Los agitadores mecánicos son los agitadores más utilizados en el método sol-gel debido a su mezcla eficiente y flexibilidad de proceso.

7.2.1.1 Agitadores mecánicos

El agitador mecánico hace girar la paleta a través de un motor, proporcionando cizallamiento y turbulencia a la solución precursora, promoviendo la difusión del soluto y la formación uniforme de partículas de sol (dispersión > 95%). Es ampliamente utilizado en la producción de tungsteno a pequeña escala (0,1-10 L/lote) y piloto (10-100 L/lote) para procesos de laboratorio y de pequeña y mediana escala.

El agitador mecánico (tipo JJ-1) consta de un motor (potencia de 0,1 a 1 kW, 50 a 2000 rpm), una paleta de agitación (PTFE o acero inoxidable 316 L, longitud de 50 a 300 mm), un eje de agitación (PTFE revestido de acero inoxidable, resistente a la corrosión) y un recipiente de reacción (vidrio o acero inoxidable, volumen de 0,5 a 100 L). El principio de funcionamiento se basa en el campo de flujo generado por la rotación de la paleta (velocidad de cizallamiento de 10 a 100 s^{-1}), que mezcla rápidamente Na_2WO_4 con HCl para generar un coloide de ácido tungstico (H_2WO_4): $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. El diseño del impulsor (por ejemplo, empujador de tres palas, 20-100 mm de diámetro) garantiza la turbulencia del fluido (número de Reynolds > 1000) y evita la sobreconcentración local (desviación de la concentración > 10%). El PTFE (coeficiente de fricción< 0,1) evita la contaminación por metales (Fe<5 ppm) y es ácido (pH 1-14) para ambientes acidificantes (pH 1-3).

El proceso comienza con la preparación de la solución. El Na_2WO_4 (pureza>99,5%) se disolvió en agua desionizada (conductividad<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,05-0,2 mol/L), se vertió en un recipiente de reacción (vidrio, resistente a la temperatura >100 °C) y se añadió etanol (0-20 % en volumen) para ajustar la viscosidad (<10 mPa·s). El agitador está equipado con paletas de PTFE (limpieza Ra<0,5 μm), sumergidas 2/3 por debajo del nivel del líquido y ajustadas a 200-500 rpm. Agregue lentamente HCl gota a gota (6 mol/L, tasa de goteo de 0,1 a 0,5 mL/min), controle el pH de 1 a 3 y revuelva durante 1 a 2 horas hasta que se forme un sol homogéneo (tamaño de partícula coloidal de 10 a 50 nm). Durante la agitación, el recipiente se sella (tasa de fuga de aire < 0,01 L/min) para evitar la volatilización (pérdida de etanol <1%). El sol se transfiere al proceso de gelificación o recubrimiento, y el agitador se limpia con agua desionizada y

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

etanol (residual $< 1 \text{ mg/cm}^2$). El proceso debe estar equipado con un sistema de ventilación ($200\text{-}500 \text{ m}^3/\text{h}$) para controlar la neblina ácida ($\text{HCl} < 1 \text{ mg/m}^3$). El producto se detectó mediante dispersión dinámica de luz (DLS) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para detectar el tamaño de partícula coloidal y la estabilidad (tasa de precipitación $< 5\%$).

La optimización de los parámetros críticos es fundamental para la calidad del sol. A $200\text{-}500 \text{ rpm}$, demasiado alto ($> 1000 \text{ rpm}$) conduce a burbujas (volumen $> 5\%$) y ruptura coloidal (desviación del tamaño de partícula $> 20\%$), demasiado bajo ($< 100 \text{ rpm}$) y mezcla desigual (desviación de concentración $> 15\%$). El diámetro de la pala coincide con el recipiente ($1/3\text{-}1/2$ diámetro del recipiente), demasiado grande ($> 2/3$) aumenta el consumo de energía ($> 0,5 \text{ kWh/L}$) y demasiado pequeño ($< 1/4$) reduce la eficiencia ($< 80\%$). El pH se controla entre 1 y 3, un pH demasiado alto (> 4) no formará H_2WO_4 (rendimiento $< 70\%$) y un pH demasiado bajo (< 1) producirá subproductos inestables ($\text{WO} > 0,5\%$). La temperatura de la solución es de 20 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, demasiado alta ($> 60 \text{ }^\circ\text{C}$) acelera la volatilización (pérdida de solvente $> 5\%$), demasiado baja ($< 10 \text{ }^\circ\text{C}$) tiene alta viscosidad ($> 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). El tiempo de mezcla es de 1 a 2 horas, demasiado largo (> 4 horas) aumenta el consumo de energía ($> 1 \text{ kWh/L}$), demasiado corto ($< 0,5$ horas) y coloidales desiguales (dispersión $< 90\%$). El material de la hélice debe ser PTFE o 316L (tasa de corrosión $< 0,01 \text{ mm/año}$) para garantizar la pureza ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$).

Las ventajas del agitador mecánico son la mezcla homogénea (dispersión $> 95\%$), la velocidad ajustable ($50\text{-}2000 \text{ rpm}$) y la compatibilidad con una amplia gama de precursores (Na_2WO_4 , WCl_6). El equipo es simple (inversión $1000\text{-}5000$ dólares estadounidenses / unidad) y el costo de mantenimiento es bajo (alrededor de 200 dólares estadounidenses por año). Alta eficiencia ($> 90\%$) para la producción de lotes pequeños ($0,1\text{-}100 \text{ L/lote}$). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía ($0,1\text{-}0,5 \text{ kWh/L}$) y la inadecuación para capacidades muy grandes ($> 500 \text{ L}$). El desgaste de la hélice (vida útil del PTFE < 1 año, costo $\$50$ por pieza) puede introducir trazas de impurezas ($\text{C} < 10 \text{ ppm}$). La neblina ácida necesita ser tratada (cuesta alrededor de $\$20/\text{m}^3$). El agitador mecánico proporciona una mezcla eficiente para la preparación del sol de wolframio amarillo, asegurando la calidad del coloide (rendimiento $> 95\%$).

7.2.2 Equipos de calefacción

El equipo de calentamiento se utiliza para controlar la temperatura de reacción de la solución ($20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$), para promover la gelificación y el secado ($60\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$) y para generar WO_3 ($300\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$) mediante tratamiento térmico en la preparación sol-gel de trióxido de tungsteno amarillo. El dispositivo debe proporcionar un calentamiento uniforme (desviación $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), resistencia a la corrosión (HCl , resistencia al etanol) y alta estabilidad (tasa de fallos $< 1\%$) para garantizar la formación de nanoestructuras WO_3 (tamaño de partícula $20\text{-}200 \text{ nm}$) y forma cristalina (monoclínico con banda prohibida $2,6\text{-}2,8 \text{ eV}$). Los baños de agua termostáticos y los hornos son equipos de calefacción de uso común, el primero para las etapas de solución y gelificación, y el cartel para el secado y el tratamiento térmico preliminar.

7.2.2.1 Baño de agua termostático

El baño de agua termostático proporciona un calentamiento estable a baja temperatura ($20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$) para

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

el método sol-gel para reacciones precursoras y gelificación, promoviendo una precipitación homogénea de coloides H_2WO_4 (rendimiento >90%). Es adecuado para ensayos de laboratorio y a pequeña escala (0,1-10 L/lote) y es conocido por su alta precisión y seguridad.

El baño de agua termostático (modelo HH-4) consta de un fregadero (acero inoxidable 304, volumen 5-50 L, resistente a la corrosión), tubo calefactor (nicromo, potencia 0,5-2 kW), termostato (PID, precisión $\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$) y una bomba de circulación (caudal 1-5 L/min). El principio de funcionamiento se basa en la alta capacidad calorífica del agua (4,18 kJ/kg·K). El calor se transfiere, el tubo calefactor se calienta a un valor establecido (20-80 $^\circ\text{C}$) y la bomba de circulación garantiza que la temperatura del agua sea uniforme (desviación $\leq \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$). El recipiente de reacción (vaso de precipitados de vidrio, 0,1-5 L) se coloca en un fregadero y la solución (p. ej., $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl}$, pH 1-3) se agita a temperatura constante para formar un sol o gel. La pared interior del fregadero está pulida ($R_a < 0,5\text{ }\mu\text{m}$) para reducir la contaminación ($\text{Fe} < 5\text{ ppm}$). Los dispositivos de seguridad incluyen protección contra sobrecalentamiento (apagado $> 85\text{ }^\circ\text{C}$) y un sensor de nivel (alarma de nivel de agua bajo).

El proceso comienza con la preparación del equipo. El tanque se llenó con agua desionizada (conductividad $< 10\text{ }\mu\text{S/cm}$, tasa de llenado 80-90%), se ajustó a 40-60 $^\circ\text{C}$ (gelificación óptima) y se precalentó durante 10-20 minutos (desviación $\leq \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$). El recipiente de reacción se llenó con una solución precursora (0,05-0,2 mol/L Na_2WO_4) y se colocó en un sumidero por debajo del nivel del agua (2-5 cm). La solución se mezcló con un agitador (200-500 rpm), se añadió HCl (0,1-0,5 mL/min) gota a gota hasta un pH de 1-3 y se utilizó una temperatura constante de 1-2 horas para formar un gel (viscosidad $> 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$). Durante la reacción, se controla el termostato (1 Hz) y la bomba de circulación mantiene el caudal de agua (caudal de 0,1 a 0,2 m/s). El gel se transfiere al proceso de secado y se limpia en el desagüe del fregadero (residuo $< 1\text{ mg/cm}^2$). El proceso requiere ventilación (volumen de aire 200 m^3/h) y control de neblina ácida ($\text{HCl} < 1\text{ mg/m}^3$). Se utilizaron DLS y UV-Vis para detectar el tamaño de partícula (10-50 nm) y la transparencia ($> 90\%$).

La optimización de los parámetros críticos es fundamental para la calidad del gel. La temperatura es de 40-60 $^\circ\text{C}$, demasiado alta ($> 80\text{ }^\circ\text{C}$) conduce a la descomposición coloidal (rendimiento $< 80\%$), demasiado baja ($< 20\text{ }^\circ\text{C}$) y reacción lenta (tiempo > 4 horas). La precisión del control de temperatura $\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ y una desviación de $\geq \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ dará lugar a coloides desiguales (desviación del tamaño de partícula $> 20\%$). El volumen del fregadero coincide con el recipiente (2-5 veces), es demasiado pequeño ($< 1,5$ veces) y la disipación de calor es insuficiente (desviación $\geq \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). El caudal de la bomba de circulación es de 1-5 L/min, y la temperatura es demasiado baja ($< 0,5\text{ L/min}$) y la temperatura es desigual ($\geq \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$). El volumen de la solución $< 1/3$ del volumen del tanque, y demasiado grande ($> 1/2$) afecta la transferencia de calor (eficiencia $< 80\%$). La calidad del agua debe ser pura (impurezas $< 10\text{ ppm}$) y evitar la contaminación ($\text{Ca}, \text{Mg} < 5\text{ ppm}$). La potencia del tubo calefactor es de 0,5 a 2 kW, y el consumo de energía es alto ($> 0,5\text{ kWh/L}$) si es demasiado alto ($> 3\text{ kW}$).

La ventaja de un baño de agua termostático es que es precisamente la temperatura (desviación $\leq \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$) y es adecuado para la gelificación (rendimiento $> 90\%$). El equipo es simple (inversión 500-2000 dólares estadounidenses / unidad) y el costo de mantenimiento es bajo (alrededor de 100 dólares

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

estadounidenses por año). Alta seguridad (0,1 segundos para fallo de alimentación < sobrecalentamiento) adecuado para laboratorios (0,1–10 L/lote). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (0,1-0,5 kWh/L) y la inadecuación para grandes capacidades (>50 L). El fregadero debe descalcificarse regularmente (cada 3 meses, cuesta \$ 20). El rango de temperatura limitado (<100 °C) lo hace inadecuado para el secado o el tratamiento térmico. El baño de agua termostático proporciona un entorno estable para la gelificación del trióxido de tungsteno amarillo y asegura la formación de nanoestructuras.

7.2.2.2 Hornos

El horno se utiliza en el método sol-gel para preparar trióxido de tungsteno amarillo para el secado del gel (60-150 °C) o para el tratamiento térmico preliminar (200-400 °C) para eliminar disolventes (agua, acetol) y materia orgánica (por ejemplo, PVA, contenido < 1 % en peso) para formar un WO₃ amorfo o cristalino (tamaño de partícula 20-200 nm). Es adecuado para pequeños (0,1-10 kg/lote) a piloto (10-100 kg/lote) y es conocido por su calentamiento homogéneo y flexibilidad.

El horno (modelo DGG-9070) consta de una cámara (carcasa de acero de doble pared, silicato de aluminio aislado, espesor 50 mm), cámara del horno (acero inoxidable 304, volumen 30-500 L), tubo calefactor (nicromo, potencia 1-5 kW), ventilador (volumen de aire 200-1000 m³/h) y termostato (PID, precisión ± 1 °C). El principio de funcionamiento se basa en el calentamiento del aire mediante tuberías de calefacción eléctrica (conductividad térmica 0,02 W/m·K) y la circulación del ventilador garantiza una cámara de horno uniforme (desviación <± 2 °C). El gel se coloca en una bandeja (alúmina, pureza >99,5%) y se seca a 60-100 °C (6-12 h) o se trata térmicamente a 300-400 °C (1-2 h) para formar WO₃. La pared interna del horno está pulida (Ra <0,5 μm) para reducir la contaminación (Fe <5 ppm). El orificio de escape (10-50 mm de diámetro) descarga volátiles (etanol, H₂O < 10 ppm).

El proceso comienza con la carga. El gel (50-80% de humedad) se aplica uniformemente a una bandeja (espesor < 10 mm) o se carga en un crisol (densidad de carga < 0,5 kg/L) y se coloca en el horno. Temperatura de ajuste de 60 a 100 °C (secado) o de 300 a 400 °C (tratamiento térmico), velocidad de calentamiento de 2 a 5 °C/min, mantenimiento de 6 a 12 horas (secado) o de 1 a 2 horas (tratamiento térmico). El funcionamiento del ventilador (500 m³/h) garantiza una temperatura uniforme (desviación <± 2 °C). Después del secado, el contenido de humedad de WO₃ <1% en peso, cristalizado después del tratamiento térmico (monoclínico, espaciado plano de 0,38 nm). El sistema de escape (acero inoxidable 316L) libera volátiles y recupera etanol (>90%) a través de un condensador (eficiencia > 95%). Enfriado a <40 °C (3-5 °C/min), se recogió WO₃ y se detectó la forma cristalina, el tamaño de partícula (D50 = 20-200 nm) y el área de superficie específica (20-80 m²/g) mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y BET. Limpieza del horno (aire comprimido, < residual 1 mg/cm²), tratamiento de gases de escape (descarga < 5 mg/m³).

La optimización de los parámetros clave es crucial para la calidad de WO₃. La temperatura de secado es de 60 a 100 °C, demasiado alta (>150 °C) provoca el agrietamiento del gel (>5% de tasa de rechazo), demasiado baja (<40 °C) y larga (> 24 horas). La temperatura de tratamiento térmico es de 300 a 400 °C,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

un crecimiento de grano demasiado alto ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) ($D_{50}>500\text{ nm}$), una cristalización incompleta demasiado baja ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (relación monoclinica $<80\%$). La precisión del control de temperatura $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la desviación $>\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ afecta la uniformidad (la desviación del área de superficie específica $>20\%$). La velocidad de calentamiento es de $2\text{-}5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y el agrietamiento ($>5\%$) es demasiado rápido ($>10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). El grosor de la carga de la bandeja $<10\text{ mm}$, y el exceso de espesor ($>20\text{ mm}$) se seca de manera desigual (contenido de humedad $>5\%$ en peso). El ventilador tiene un volumen de aire de $200\text{-}1000\text{ m}^3/\text{h}$ y una desviación de temperatura de $>\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ si es demasiado baja ($<100\text{ m}^3/\text{h}$). El material de la bandeja debe ser de alta pureza ($\text{Al}_2\text{O}_3>99,5\%$) para evitar la contaminación ($\text{Si}<5\text{ ppm}$).

Las ventajas del horno son el amplio rango de temperatura ($50\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$) y el soporte para el secado y el tratamiento térmico (rendimiento $>95\%$). Calentamiento homogéneo (desviación $<\pm 2^{\circ}\text{C}$) adecuado para WO_3 nanométrico (superficie específica $>50\text{ m}^2/\text{g}$). La inversión es moderada (entre 1.000 y 5.000 dólares por unidad) y el mantenimiento es sencillo (unos 200 dólares al año). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía ($0,5\text{-}2\text{ kWh/kg}$) y la inadecuación para volúmenes muy grandes ($>500\text{ kg/lote}$). Los volátiles necesitan ser tratados (costo $\$20/\text{m}^3$). La temperatura de tratamiento térmico es limitada ($<500\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se requiere un horno de alta temperatura ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$). El horno proporciona un soporte fiable para el secado y la cristalización del trióxido de tungsteno amarillo, lo que garantiza la nanoestructura y las propiedades.

7.2.3 Recipientes de reacción

El recipiente de reacción se utiliza en el método sol-gel para preparar trióxido de tungsteno amarillo para la mezcla y reacción de soluciones precursoras (p. ej., Na_2WO_4 , concentración $0,05\text{-}0,2\text{ mol/L}$), acidificantes (p. ej., HCl , pH $1\text{-}3$) y disolventes (agua o etanol) para garantizar la formación uniforme de sol y gel (tamaño de partícula coloidal $10\text{-}50\text{ nm}$). Los recipientes deben ser resistentes a la corrosión (pH $1\text{-}14$), muy herméticos ($<0,01\text{ L/min}$) y bajos contaminantes (Fe , $\text{C}<10\text{ ppm}$) para garantizar la pureza del WO_3 ($>99,9\%$). Debido a su entorno controlable y versatilidad, el reactor es un recipiente de reacción comúnmente utilizado en el método sol-gel.

7.2.3.1 Reactores

El reactor proporciona un entorno de reacción sellado y resistente a la corrosión para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método sol-gel, y admite la acidificación de precursores, la formación de sol y la gelificación (rendimiento $>90\%$). Es adecuado para pequeñas escalas ($0,1\text{-}10\text{ L/lote}$) a piloto ($10\text{-}100\text{ L/lote}$) y es ampliamente utilizado en etapas de transición industrial y de laboratorio.

La estructura del reactor (por ejemplo, GSH-5L) consta de un cuerpo de caldera (revestimiento de acero inoxidable o vidrio de 316 L , volumen de $0,5\text{-}100\text{ L}$), un sistema de agitación (paletas de PTFE, $50\text{-}1000\text{ rpm}$), una camisa de calentamiento/enfriamiento (control de temperatura de $20\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$), una tapa de sellado (junta tórica de silicona, $0,1\text{-}1\text{ MPa}$) y una válvula de muestreo (acero inoxidable 316L , diámetro interior de $5\text{-}10\text{ mm}$). El principio de funcionamiento se basa en una reacción controlada en un entorno cerrado, donde el Na_2WO_4 reacciona con el HCl bajo agitación (velocidad de cizallamiento $10\text{-}100\text{ s}^{-1}$)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

para formar un coloide de H_2WO_4 : $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$ 。 La camisa regula la temperatura (20-80 °C) mediante la circulación de agua o aceite (conductividad térmica 0,1-0,15 W/m·K) para garantizar una reacción homogénea (dispersión coloidal >95%). La pared interior del hervidor está revestida con vidrio (espesor de 1 a 2 mm, pH de 1 a 14) o revestimiento de PTFE (coeficiente de fricción < 0,1) para reducir la contaminación (Fe<5 ppm). Los dispositivos de seguridad incluyen una válvula de alivio de presión (activada > 1,2 MPa) y una alarma de temperatura (desenergizada > 100 °C).

El proceso de operación comienza con la formulación de las materias primas. Se disolvió Na_2WO_4 (pureza>99,5%) en agua desionizada (conductividad<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,05-0,2 mol/L), se añadió etanol (0-20 vol%) para ajustar la viscosidad (<10 mPa·s) y se vertió la tetera (tasa de llenado 50-70%). El cuerpo de la caldera se limpió previamente (etanol, < residual 1 mg/cm²), se instalaron paletas de PTFE (1/3 de diámetro de la caldera) y se bloqueó la tapa de sellado (tasa de fuga de aire <0,01 L/min). Ajuste la velocidad de agitación a 200-500 rpm, agregue agua caliente (40-60 °C, caudal de 1-5 L/min) a la camisa y agregue HCl gota a gota (6 mol/L, tasa de goteo de 0,1 a 0,5 mL/min) a pH 1-3. La reacción tarda de 1 a 2 horas en formar un sol (tamaño de partícula de 10 a 50 nm) y geles (viscosidad > 100 mPa·s) durante 4 a 12 horas. La válvula de muestreo detecta el pH y el estado coloidal (DLS, desviación <10%). El gel se transfiere a través de una válvula inferior (diámetro interior de 10 mm) y el hervidor se lava con agua desionizada (pH residual 6-8). El proceso requiere ventilación (volumen de aire de 200 a 500 m³/h) y control de la neblina ácida (HCl<1 mg/m³). El producto se detectó mediante dispersión dinámica de luz (DLS) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) para detectar el tamaño y la estabilidad de las partículas coloidales.

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la eficacia de la reacción. La velocidad de agitación es de 200 a 500 rpm, demasiado alta (>1000 rpm) produce burbujas (> 5% de volumen), demasiado baja (<100 rpm) es una mezcla desigual (desviación de concentración >15%). La temperatura es de 40-60 °C, una descomposición coloidal demasiado alta (>80 °C) (rendimiento < 80%), una reacción lenta (<20 °C) y una reacción lenta (> 4 horas). pH 1-3, demasiado alto (>4) no forma H_2WO_4 (rendimiento <70%), demasiado bajo (<1) aumenta los subproductos (WO_3 >0,5%). La tasa de llenado del hervidor es del 50-70%, y demasiado alta (>80%) afecta la agitación (dispersión < 90%). La precisión del control de temperatura de la chaqueta es de ± 1 °C, y la desviación de ± 3 °C conduce a coloides desiguales (desviación del tamaño de partícula > 20%). El material del cuerpo del hervidor debe ser resistente a la corrosión (revestimiento de vidrio, tasa de corrosión <0,01 mm/año) y garantizar la pureza (Fe<5 ppm). El tiempo de reacción es de 4 a 12 horas, y si es demasiado corto (<2 horas), la gelificación es incompleta (viscosidad < 50 mPa·s).

Las ventajas del reactor son su alta estanqueidad (tasa de fuga <0,01 L/min) y el soporte para reacciones controladas (rendimiento > 90%). Resistente a la corrosión (pH 1-14) y adecuado para una amplia gama de precursores (Na_2WO_4 , WCl_6). El equipo es flexible (0,1-100 L/lote) y la inversión es moderada (2000-20.000 USD/unidad). Sin embargo, las desventajas incluyen un alto consumo de energía (0,2-0,5 kWh/L) y una limpieza compleja (alrededor de 0,5 horas por sesión, que cuesta \$ 10). El hervidor grande (>100 L) se agita de manera desigual (desviación > 10%). El tratamiento con niebla ácida aumenta los costos. El reactor proporciona un entorno estable para la solgelificación del trióxido de tungsteno amarillo y

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

garantiza la calidad de los nanocoloides.

7.2.4 Equipos de molienda

En la preparación sol-gel de trióxido de tungsteno amarillo, el equipo de molienda se utiliza para refinar el WO_3 a granel (tamaño de partícula de 0,1 a 10 mm) después del secado o el tratamiento térmico, para generar polvo a nanoescala ($D_{50} = 20\text{-}200\text{ nm}$) y para mejorar el área de superficie específica ($20\text{-}80\text{ m}^2/\text{g}$) y la dispersión ($>95\%$). El equipo debía ser de baja contaminación ($\text{Fe}, \text{Zr} < 10\text{ ppm}$), alta eficiencia ($>90\%$) y tamaño de partícula controlable (desviación $<20\%$) para satisfacer las necesidades de fotocatalizadores y sensores. El mortero es adecuado para molindas pequeñas de laboratorio ($<1\text{ kg/lote}$), y el molino de bolas planetario es adecuado para pruebas piloto ($1\text{-}100\text{ kg/lote}$).

7.2.4.1 Morteros

El mortero refina los bloques de WO_3 mediante molienda manual o semimecánica, lo que los hace adecuados para la preparación en laboratorio a pequeña escala ($10\text{ g-}1\text{ kg/lote}$) para satisfacer las necesidades de WO_3 de alta pureza ($>99,9\%$) con un funcionamiento sencillo y un bajo coste.

El mortero (ágata o circonio, pureza $>99,5\%$) consta de un mortero (diámetro interior de 50 a 200 mm, profundidad de 20 a 100 mm) y un mortero (diámetro de 10 a 50 mm, longitud de 50 a 150 mm). El principio de funcionamiento se basa en fuerzas de cizallamiento y trituración aplicadas a mano, y los bloques de WO_3 (tamaño de partícula de 0,1 a 10 mm) se trituran con un mortero en un mortero y se refinan a $D_{50} = 0,5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$. El ágata (Mohs 7, tasa de abrasión $<0,01\text{ g/h}$) o el circonio (HRC 85-90) reducen la contaminación ($\text{Si}, \text{Zr} < 5\text{ ppm}$). La molienda puede ser molienda en seco o molienda húmeda (etanol, relación sólido-líquido 1:1), la molienda húmeda reduce la aglomeración (dispersión $>90\%$).

El proceso comienza con la preparación de las materias primas. Se colocó WO_3 a granel (tratado térmicamente a $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$, contenido de humedad $<1\%$) en un mortero (limpieza $\text{Ra} < 0,5\text{ }\mu\text{m}$) y se añadió etanol (pureza $>99,5\%$, $0\text{-}10\text{ mL}$). Molienda manual (presión $0,1\text{-}0,5\text{ MPa}$, frecuencia $1\text{-}2\text{ Hz}$) durante $10\text{-}30$ minutos, dependiendo del tamaño de partícula ($D_{50} = 0,5\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$). Después de la molienda, la suspensión se filtra (tamaño de poro de $0,1\text{ }\mu\text{m}$) o se seca ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{-}4$ horas) y se recoge el polvo. El tamaño de partícula ($D_{90} < 10\text{ }\mu\text{m}$) y la morfología (tasa de aglomeración $<5\%$) se detectaron mediante analizador de tamaño de partícula láser y SEM. El mortero se lavó con agua desionizada y etanol (residuo $<1\text{ mg/cm}^2$). El proceso debe estar ventilado ($100\text{ m}^3/\text{h}$) y controlado el polvo ($<5\text{ mg/m}^3$). Valorización de líquidos residuales (etanol $>90\%$).

La optimización de los parámetros clave es crucial para los resultados de la molienda. El tiempo de molienda es de $10\text{ a }30$ minutos, demasiado largo ($>1\text{ hora}$) introduce impurezas ($\text{Si} < 10\text{ ppm}$) y demasiado corto (<5 minutos) con un tamaño de partícula desigual ($D_{50} > 10\text{ }\mu\text{m}$). Presión de $0,1\text{ a }0,5\text{ MPa}$, demasiado alta ($>1\text{ MPa}$) daña el mortero (vida útil <6 meses), demasiado baja ($<0,05\text{ MPa}$) y baja eficiencia ($<70\%$). La cantidad de etanol fue de $5\text{ a }10\text{ mL}$ para la molienda húmeda, con demasiado ($>20\text{ mL}$) de tiempo de secado creciente (>6 horas) y muy poco ($<2\text{ mL}$) de aglomeración ($>10\%$). El

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

diámetro interior del mortero coincide con la muestra (volumen de muestra $<1/3$), y la molienda es desigual (desviación $>20\%$) cuando está sobrellenada ($>1/2$). El material debe ser de alta pureza (ágata, $\text{Si} < 5 \text{ ppm}$) para garantizar la pureza de WO_3 ($>99,9\%$). La eficiencia de control de polvo $> 99\%$ y la emisión $< 5 \text{ mg} / \text{m}^3$.

Las ventajas de los morteros son su fácil operación (inversión de US\$ 50-500/juego) y la ausencia de consumo de energía (0 kWh/kg). Alta pureza (Fe, $\text{Si} < 5 \text{ ppm}$) apta para laboratorios. Sin embargo, sus desventajas incluyen baja eficiencia e inadecuado para la producción en masa ($>1 \text{ kg}$). Es difícil controlar el tamaño de partícula y la consistencia de la operación manual es pobre ($>10\%$). Hay que proteger el polvo que vuela. Los morteros proporcionan una solución de bajo costo para la molienda a pequeña escala de trióxido de tungsteno amarillo.

7.2.4.2 Molinos planetarios de bolas

El molino de bolas planetario refina el volumen de WO_3 girando a alta velocidad para generar polvo a nanoescala ($D_{50} = 20\text{-}200 \text{ nm}$), adecuado para piloto (1-100 kg / lote), y cumple con el catalizador con alta eficiencia y tamaño de partícula controlable.

El molino planetario de bolas (modelo QM-3SP4) consta de un tanque de molienda (circonio, volumen 0,5-5 L, pureza $>99,5\%$), bolas de molienda (circonio, diámetro 3-10 mm, dureza HRC 85-90), disco principal (acero inoxidable, 150-300 rpm) y motor (potencia 1-5 kW). El principio de funcionamiento se basa en la rotación de la olla de molienda (300-600 rpm) y la revolución (fuerza centrífuga de 10-20 g), con refinamiento de WO_3 bajo el impacto de la bola de molienda y el cizallamiento. El material de circonio reduce la contaminación (Zr , $\text{Fe} < 10 \text{ ppm}$). La molienda en seco se puede realizar o molienda en húmedo (etanol, relación sólido-líquido 1:1–1:2), y la molienda en húmedo mejora la dispersión.

El proceso comienza con la carga. Los bloques de WO_3 ($D_{50} = 0,1\text{-}10 \text{ mm}$, contenido de humedad $<1\%$) se cargaron en frascos de molienda con una relación pellet-material de 10:1-15:1 y etanol (relación sólido-líquido 1:1,5). La olla de molienda se llena al 30-50%, la velocidad de rotación es de 400-600 rpm y la molienda es de 2-6 horas ($D_{50} = 20\text{-}200 \text{ nm}$). Filtración de lodos (tamaño de poro de $0,1 \mu\text{m}$) o centrifugación (4000 rpm), secado (80-100 °C, 6-12 horas). El polvo se detectó mediante analizador láser de tamaño de partícula y SEM ($D_{90} < 500 \text{ nm}$, tasa de aglomeración $<5\%$). El sistema de refrigeración (refrigerado por agua, $< 50 \text{ °C}$) evita el sobrecalentamiento ($>100 \text{ °C}$). Recuperación de líquidos residuales (etanol $> 90\%$), polvo a través del colector de polvo (eficiencia $> 99\%$, descarga $< 5 \text{ mg}/\text{m}^3$).

La optimización de los parámetros clave es crucial para los resultados de la molienda. El diámetro de la bola de molienda es de 3 a 10 mm, demasiado grande ($>15 \text{ mm}$), poco refinada ($D_{50} > 500 \text{ nm}$), demasiado pequeña ($<2 \text{ mm}$) e ineficiente ($>8 \text{ h}$). La relación pellet-pellet es de 10:1 a 15:1, demasiado alta ($>20:1$) con alto desgaste ($\text{ZrO}_2 < 0,01$ en peso), demasiado baja ($<5:1$) y tiempo de ciclo prolongado ($>8 \text{ horas}$). Velocidad de rotación de 400 a 600 rpm, vibración demasiado alta ($>800 \text{ rpm}$), vibración (amplitud $>2 \text{ mm}$), demasiado baja ($<300 \text{ rpm}$) y baja eficiencia ($<70\%$). El etanol para la molienda húmeda reduce la aglomeración ($>95\%$), mientras que el pH 6-8 para la molienda con agua (pérdida

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

<1%). El tiempo de molienda es de 2 a 6 horas, y si es demasiado largo (>8 horas), las impurezas aumentan ($Zr < 20$ ppm). El tarro de molienda debe ser resistente a la abrasión (ZrO_2 , tasa de desgaste < 0,005 g/h) y garantizar la pureza (>99,9%).

Las ventajas de los molinos planetarios de bolas son el tamaño de partícula preciso ($D_{50} = 20-200$ nm, desviación <15%) y la alta eficiencia (1-100 kg/lote). Apto para nano WO_3 (superficie específica > 50 m^2/g). Sin embargo, las desventajas incluyen el alto consumo de energía (100-200 kWh/t) y el secado (50 kWh/t) para la molienda húmeda. Las impurezas de abrasión ($Zr < 20$ ppm) requieren separación magnética (campo magnético > 1,5 T). El ruido (70-90 dB) debe estar insonorizado (<55 dB). El molino de bolas planetario proporciona un soporte eficiente para la molienda de tungsteno y garantiza la calidad del nanopolvo.

7.2.5 Equipos de filtración y lavado

El equipo de filtración y lavado se utiliza en la preparación sol-gel de trióxido de tungsteno amarillo para la separación de WO_3 sólido (o precursores de H_2WO_4) de geles o lodos molidos, y para la eliminación de iones residuales (por ejemplo, Na^+ , $Cl^- < 10$ ppm) y materia orgánica (etanol < 0,1 % en peso) mediante lavado. El equipo debe proporcionar una alta eficiencia de filtración (recuperación de sólidos >98%), un control preciso del tamaño de los poros (0,1-1 μm) y resistencia a ácidos y álcalis (pH 1-14) para evitar la contaminación por impurezas ($Fe < 5$ ppm) y aglomeración (dispersión > 95%). La unidad de filtro de succión es adecuada para laboratorio y piloto (0,1-10 L/lote), y la centrífuga es adecuada para la producción piloto y en masa (10-1000 L/lote), las cuales trabajan juntas para garantizar una alta pureza y homogeneidad de WO_3 .

7.2.5.1 Dispositivo de filtración por succión

El filtro de succión separa los líquidos de los geles o lodos de WO_3 mediante filtración a presión negativa y elimina las impurezas residuales, que se utilizan ampliamente en laboratorios y en la producción a pequeña escala (0,1-10 L/lote). Su diseño simple lo hace adecuado para el procesamiento fino de WO_3 de alta pureza (>99,9%).

La unidad de filtro de succión (tipo, por ejemplo, SHZ-DIII) consta de un embudo Brinell (vidrio o polipropileno PP, volumen de 0,1 a 5 L), membrana (PTFE o nailon, tamaño de poro de 0,1 a 1 μm), botella de filtro de succión (vidrio, volumen de 0,5 a 10 L), bomba de vacío (potencia de 0,1 a 0,5 kW, vacío máximo <10 Pa) y tubo de conexión (silicona o PTFE, diámetro interno de 5 a 10 mm). El principio de funcionamiento se basa en que la bomba de vacío genera una presión negativa (0,01-0,09 MPa), el líquido pasa a través de la membrana del filtro (tasa de filtración de 1-10 mL/s) al matraz del filtro de succión, y el gel WO_3 (tamaño de partícula de 10-50 nm) o polvo ($D_{50}=20-200$ nm) queda atrapado en la membrana. Las membranas de PTFE (pH 1-14) garantizan la resistencia a la corrosión y una baja contaminación (Fe , $C < 5$ ppm). La pared interior del embudo Brinell está pulida ($Ra < 0,5 \mu m$) para evitar residuos (pérdida de sólidos <1%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El procedimiento comienza con la preparación del gel. Los geles WO_3 (50-80% de humedad, pH 1-3) o lodos abrasivos (relación sólido-líquido 1:1-1:2) se vertieron en un embudo Brinell y se colocaron previamente con una membrana de PTFE (tamaño de poro 0,45 μm , limpieza $\text{Ra} < 0,5 \mu\text{m}$). La bomba de vacío (grado de vacío de 0,05 a 0,08 MPa) se puso en marcha, se filtró durante 5 a 20 minutos y el líquido se recogió en el matraz de filtro de succión (tasa de recuperación $> 98\%$). La torta de filtración (espesor 5-20 mm) se lavó 3-5 veces con agua desionizada (conductividad $< 10 \mu\text{S/cm}$, 50-200 mL) para eliminar Na^+ y Cl^- ($< 10 \text{ ppm}$). Después del lavado, la filtración por succión continúa durante 2-5 minutos y el contenido de humedad de la torta de filtración se reduce al 20-30%. La torta de filtración se transfirió a un horno (80-100 $^\circ\text{C}$, 6-12 horas) para que se secase y obtuviera polvo de WO_3 . Las membranas y los embudos se limpiaron con agua desionizada y etanol (residuo $< 1 \text{ mg/cm}^2$). El líquido residual (pH 6-8) se neutraliza y se descarga. El proceso requiere ventilación (200 m^3/h) para controlar el polvo y la neblina ácida ($\text{HCl} < 1 \text{ mg/m}^3$). Se probó la pureza ($> 99,9\%$) y la superficie específica (20-80 m^2/g) del producto con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y BET.

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la eficacia de la filtración. El tamaño de poro de la membrana fue de 0,1 a 1 μm , y la pérdida de sólidos fue demasiado grande ($> 2 \mu\text{m}$) ($> 2\%$) y la filtración fue lenta ($< 1 \text{ mL/s}$) debido a la pequeña ($< 0,05 \mu\text{m}$). El nivel de vacío es de 0,05 a 0,08 MPa, demasiado alto ($> 0,09 \text{ MPa}$) daña la membrana (vida útil < 100 veces), demasiado bajo ($< 0,02 \text{ MPa}$) y baja eficiencia ($< 50\%$). El espesor de la torta es de 5 a 20 mm y el sobreespesor ($> 30 \text{ mm}$) es desigual (contenido de humedad $> 40\%$). Volumen de lavado 50–200 mL, demasiado ($> 500 \text{ mL}$) desperdiciado (costo $> 0.1 \text{ USD/L}$), muy poco ($< 20 \text{ mL}$) residuo de impurezas ($\text{Cl}^- > 20 \text{ ppm}$). El tiempo de filtración es de 5 a 20 minutos, y el consumo de energía es alto ($> 0,1 \text{ kWh/L}$) si es demasiado largo (> 30 minutos). El material de la membrana debe ser de PTFE (resistente a la corrosión, vida útil > 200 ciclos) para garantizar la pureza ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). El aire de escape de la bomba de vacío debe filtrarse (eficiencia $> 99\%$) para evitar la contaminación por neblina de aceite ($< 0,01 \text{ mg/m}^3$).

La ventaja de la unidad de filtro de succión es su fácil operación (inversión de \$500-2000/juego) y su idoneidad para ensayos a pequeña escala (0.1-10 L/lote). Alta pureza (Fe , $\text{C} < 5 \text{ ppm}$) y alta eficiencia de filtración ($> 98\%$). Bajo consumo de energía (0,05–0,1 kWh/L) y bajos costos de mantenimiento (aprox. \$100 por año). Sin embargo, sus desventajas incluyen tasas de filtración lentas ($< 10 \text{ mL/s}$) y falta de idoneidad para grandes volúmenes ($> 10 \text{ L}$). Las membranas necesitan ser reemplazadas (\$10 por 100–200 ciclos). Mala consistencia de la operación manual (desviación $> 10\%$). La unidad de filtro de succión proporciona un soporte de alta pureza para la separación de geles de tungsteno, lo que garantiza la calidad del producto (rendimiento $> 95\%$).

7.2.5.2 Centrífugas

La centrífuga separa los líquidos de los geles o lodos de WO_3 mediante el centrifugado a alta velocidad y lava las impurezas, lo que la hace adecuada para la producción piloto y en masa (10-1000 L/lote). Su eficiente separación y automatización admiten la preparación a gran escala de trióxido de tungsteno amarillo (pureza $> 99,95\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La centrífuga (modelo LW-400) consta de un recipiente (acero inoxidable de 316 L, volumen de 5 a 100 L, resistente a la corrosión), motor (potencia de 5 a 20 kW, velocidad de 1000 a 6000 rpm), bolsa de filtro (PTFE o nailon, tamaño de poro de 0,1 a 1 μm), tubo de alimentación (PTFE, D.I. de 10 a 20 mm) y sistema de control (PLC, precisión $\pm 1\%$). El principio de funcionamiento se basa en la fuerza centrífuga (1000-5000 g), donde los geles o polvos (tamaño de partícula 10-200 nm) se depositan en la pared interna del recipiente y el líquido se descarga a través de bolsas de filtro (tasa de filtración 10-100 L/min). El recipiente de 316L (tasa de corrosión $< 0,01$ mm/año) y la bolsa de filtro de PTFE (pH 1-14) garantizan una baja contaminación ($\text{Fe} < 5$ ppm). Los dispositivos de seguridad incluyen protección contra exceso de velocidad (> 6000 rpm apagado) y sensor de vibración (amplitud $>$ alarma de 2 mm).

El proceso comienza con la preparación de la lechada. Se inyecta gel WO_3 (50-80% de humedad) o lodo abrasivo (relación sólido-líquido 1:1-1:2) en el recipiente (50-70% de llenado) a través de un tubo de alimentación (caudal de 0,1-1 L/s). La centrífuga se ajustó a 3000-5000 rpm, se centrifugó durante 5-15 minutos y el líquido se recogió en el tanque de residuos (tasa de recuperación $> 98\%$). La torta de filtración (10-30 mm de espesor) se lavó 3-5 veces con agua desionizada (100-500 L, conductividad < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) para eliminar Na^+ y Cl^- (< 10 ppm). Después de una centrifugación adicional (3000 rpm, 5 min), el contenido de humedad de la torta de filtración disminuye al 15-25%. El raspador de torta se descarga (0,1-0,5 m/s) y se transfiere al horno (80-100 $^{\circ}\text{C}$, 6-12 horas). El recipiente y la bolsa del filtro se limpiaron con agua desionizada ($<$ residual 1 mg/cm^2). Descarga de neutralización de efluentes (pH 6-8). El proceso requiere ventilación (500-2000 m^3/h) y control de polvo (< 5 mg/m^3). Los productos se sometieron a pruebas de pureza ($> 99,95\%$), área de superficie específica (20-80 m^2/g) y tamaño de partícula ($D_{50} = 20\text{-}200$ nm) mediante ICP-MS, BET y SEM.

La optimización de los parámetros clave es fundamental para los resultados de la centrifugación. La velocidad de rotación es de 3000 a 5000 rpm, demasiado alta (> 6000 rpm) daña la bolsa de filtro (vida útil < 100 veces), demasiado baja (< 1000 rpm) y separación incompleta (residuos sólidos $> 5\%$). Tamaño de poro de la bolsa filtrante de 0,1 a 1 μm , demasiado grande (> 2 μm), pérdida ($> 2\%$), demasiado pequeña ($< 0,05$ μm), obstruida (caudal < 5 L/min). El tiempo de centrifugación es de 5 a 15 minutos, demasiado largo (> 20 minutos) con un alto consumo de energía ($> 0,5$ kWh/L) y demasiado corto (< 3 minutos) con un alto contenido de humedad ($> 40\%$). Volumen de lavado 100-500 L, demasiado (> 1000 L) es costoso ($> \$0.1/\text{L}$), muy poco (< 50 L) de residuo de impurezas ($\text{Cl}^- > 20$ ppm). El espesor de la torta es de 10 a 30 mm y es difícil descargar demasiado grueso (> 50 mm) (eficiencia $< 80\%$). El material del recipiente debe ser de 316 L ($\text{Fe} < 5$ ppm) y la bolsa de filtro debe ser de PTFE (vida útil > 200 ciclos). La eficiencia del tratamiento de líquidos residuales $>$ del 98% y la descarga $<$ de 5 mg / L.

La ventaja de las centrífugas es su rápida velocidad de separación (10-100 L/min) y su idoneidad para la producción en masa (10-1000 L/lote). Alta eficiencia ($> 98\%$) y excelente pureza ($\text{Fe} < 5$ ppm). Alto grado de automatización (control PLC, desviación $< 1\%$), apoya la producción continua. Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (0,2-0,5 kWh/L) y la gran inversión (1-100.000 \$/unidad). El reemplazo de la bolsa (\$50/filtro por 100-200 ciclos) y la limpieza del tazón (\$20 por 0.5 horas) se agregan al costo. El ruido (80-100 dB) debe estar insonorizado (< 55 dB). La centrífuga permite la separación eficiente del trióxido de tungsteno amarillo, lo que garantiza la calidad y el rendimiento del

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nano-WO₃.

7.3 Equipo básico para la preparación de trióxido de wolframio amarillo por deposición electroquímica

El tungsteno (WO₃) se deposita en la superficie del electrodo mediante el método de deposición electroquímica utilizando tungstato de sodio (Na₂WO₄) o ácido tungstico (H₂WO₄) como electrolito para formar películas delgadas o nanoestructuras de WO₃ (espesor 0,1-10 μm, tamaño de partícula 20-200 nm), que se utilizan ampliamente en electrocromáticos (eficiencia de coloración >50 cm²/C), fotocátalisis (eficiencia de degradación >85%) y sensores (límite de detección <1 ppm). El método induce la deposición de WO₃ mediante la aplicación de un campo eléctrico, y el proceso requiere alta precisión (desviación de voltaje <±0.1 V), resistencia a la corrosión (pH 1-14) y estabilidad (5000 horas de operación continua) para garantizar una alta pureza (>99.9%) y uniformidad (desviación del espesor <10%) de WO₃. El equipo central incluye electrolizadores, electrodos y fuentes de alimentación, y en esta sección se analizan en detalle sus funciones, estructura, puntos operativos y características técnicas, combinados con datos especializados y aplicaciones industriales.

7.3.1 Electrolizadores

El electrolizador es el equipo central para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por deposición electroquímica, que se utiliza para acomodar la solución de electrolito (por ejemplo, Na₂WO₄, 0,05-0,2 mol/L), el electrodo y el entorno de reacción, y admite la deposición de WO₃ en la superficie del electrodo de trabajo (tasa de deposición de 0,01-0,1 μm/min). Debe ser resistente a la corrosión (HCl, H₂SO₄), de alta estanqueidad (tasa de fuga <0,01 mL/min) y de baja contaminación (Fe, C <5 ppm) para garantizar la calidad de la película.

El electrolizador (tipo, por ejemplo, EC-100) consta de un tanque (vidrio, PTFE o acero inoxidable de 316 L, volumen de 0,1 a 10 L), soporte de electrodos (PTFE, espaciado de 5 a 50 mm), dispositivo de agitación (agitación magnética, 50 a 500 rpm) y una camisa con control de temperatura (20 a 80 °C). El principio de funcionamiento se basa en la reacción redox del electrolito bajo un campo eléctrico, y WO₄²⁻ se reduce y se deposita en el electrodo de trabajo (cátodo) como WO₃: WO₄²⁻ + 2H⁺ + 2e⁻ → WO₃ + H₂O. El tanque estaba hecho de PTFE (pH 1-14) o vidrio (pureza >99,5%) para evitar la contaminación por metales (Fe <5 ppm). La camisa se mantiene a una temperatura (25-40 °C) mediante la circulación de agua (conductividad térmica 0,6 W/m·K) y se agita para garantizar una solución homogénea (desviación de la concentración del <5%). El tapón de sellado (junta tórica de silicona, resistente a la presión de 0,1 MPa) evita la volatilización (pérdida de disolvente <1%).

El proceso comienza con la preparación de la solución. El Na₂WO₄ (pureza >99,5%) se disolvió en agua desionizada (conductividad < 10 μS/cm, 0,05-0,2 mol/L), el pH 1-3 se ajustó añadiendo H₂SO₄ (0,1 mol/L) y se vertió en el tanque (tasa de llenado 50-80%). El tanque se limpió previamente (etanol, < residual 1 mg/cm²), los electrodos fijos (área del electrodo de trabajo de 10 a 100 cm²) y se espaciaron entre 10 y 20 mm. Se inició la agitación (200-300 rpm) y la temperatura de la camisa se controló a 25-40 °C.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(desviación $\leq \pm 1^\circ\text{C}$). Conectada a la fuente de alimentación (tensión constante de 1 a 5 V, deposición durante 30 a 120 minutos), la película WO_3 se deposita en el electrodo de trabajo (0,5 a 5 μm de grosor). Después de la deposición, los electrodos se retiraron y lavaron con agua desionizada ($\text{Cl}^- < 10 \text{ ppm}$) y se secaron (60°C , 2 h). Limpieza de tanques (pH residual 6-8), ventilación (volumen de aire 200-500 m^3/h) y control de neblina ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ mg}/\text{m}^3$). Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) para detectar el espesor (desviación $< 10\%$), la forma cristalina (monoclínico, espaciado plano de 0,38 nm) y la banda prohibida (2,6-2,8 eV).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para el efecto de deposición. El pH de la solución es de 1 a 3, demasiado alto (> 4) tarda en depositarse ($< 0,01 \mu\text{m}/\text{min}$) y es demasiado bajo (< 1) para formar subproductos ($\text{WO} > 0,5\%$). A una temperatura de $25-40^\circ\text{C}$, demasiado alta ($> 60^\circ\text{C}$) la solución se volatiliza ($> 5\%$) y demasiado baja ($< 20^\circ\text{C}$) se deposita de manera desigual (desviación de espesor $> 20\%$). El espaciado de los electrodos es de 10 a 20 mm, demasiado grande ($> 50 \text{ mm}$) tiene alta resistencia (eficiencia $< 80\%$) y demasiado pequeño ($< 5 \text{ mm}$) tiene un campo eléctrico desigual (desviación de deposición $> 15\%$). Velocidad de agitación 200-300 rpm, demasiado alta ($> 500 \text{ rpm}$) para alterar la deposición (porosidad $> 20\%$), desviación de concentración demasiado baja ($< 100 \text{ rpm}$) $> 10\%$. El tanque está hecho de PTFE o vidrio ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) y tiene una tasa de fuga de $< 0,01 \text{ mL}/\text{min}$. El tiempo de deposición es de 30 a 120 minutos, y si la película es demasiado larga ($> 4 \text{ horas}$) la película se agrieta ($> 5\%$). La ventaja del electrolizador es que se controla en un entorno ($> \text{rendimiento del } 95\%$), lo que lo hace adecuado para ensayos de laboratorio y a pequeña escala (0,1-10 L/lote). Baja inversión (500-5.000 dólares/unidad) y mantenimiento sencillo (unos 100 dólares al año). Sin embargo, sus desventajas incluyen una capacidad limitada ($< 10 \text{ L}$) y poco apta para la producción en masa. Los residuos ácidos deben neutralizarse (costo $\$20/\text{m}^3$). La agitación puede introducir trazas de impurezas ($\text{C} < 5 \text{ ppm}$). La celda electrolítica proporciona un entorno estable para la deposición de trióxido de tungsteno amarillo y garantiza la calidad de la película.

7.3.2 Electrodos

El electrodo se utiliza como portador (electrodo de trabajo) y medio de conducción de corriente (contraelectrodo, electrodo de referencia) para la deposición de WO_3 en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por deposición electroquímica, lo que afecta directamente la uniformidad (desviación de espesor $< 10\%$) y el rendimiento (eficiencia electrocrómica $> 50 \text{ cm}^2/\text{C}$) de la película. El electrodo debe ser altamente conductor (resistencia $< 1 \Omega$), resistencia a la corrosión (pH 1-3) y estabilidad (vida útil $> 1000 \text{ horas}$).

El sistema de electrodos consta de un electrodo de trabajo (sustrato conductor, por ejemplo, vidrio FTO, área de 10-100 cm^2), un contraelectrodo (placa de platino o varilla de carbono, 1-2 veces el electrodo de trabajo) y un electrodo de referencia (por ejemplo, Ag/AgCl , potencial de 0,197 V frente a SHE). El principio de funcionamiento se basa en un sistema de tres electrodos, deposición por reducción WO_4^{2-} $\rightarrow$ WO_3 en el electrodo de trabajo (cátodo), se produce una reacción de oxidación (como $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$) en el contraelectrodo (ánodo) y el electrodo de referencia proporciona una referencia de potencial estable. El

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

vidrio FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$, resistencia 10–20 Ω/sq) se utiliza como electrodo de trabajo con una superficie plana ($R_a < 0,1 \mu\text{m}$) para la adhesión de WO_3 (fuerza de unión $> 5 \text{ MPa}$). El contraelectrodo de platino (pureza $> 99,9\%$) es resistente a la corrosión (tasa de corrosión $< 0,01 \text{ mm/año}$) y el electrodo de referencia Ag/AgCl (saturación de KCl , tasa de fuga $< 0,01 \mu\text{L/h}$) garantiza una precisión potencial ($\pm 1 \text{ mV}$).

El procedimiento comienza con el pretratamiento del electrodo. El vidrio FTO se sonicó con etanol y agua desionizada (40 kHz, 10 min) para eliminar los compuestos orgánicos ($C < 1 \text{ ppm}$). Decapado de contraelectrodo de platino (0,1 mol/L HNO_3 , 5 min) y calibración de electrodos de referencia (desviación de potencial $\leq \pm 2 \text{ mV}$). Los electrodos se fijan en el electrolizador (a una distancia de 10–20 mm), el FTO se sumerge en el electrolito (Na_2WO_4 , pH 1–3) y el área expuesta es de 10–100 cm^2 . La formación de película delgada WO_3 (0,5–5 μm de espesor) se formó cuando se conectó a una fuente de alimentación (voltaje constante 2–5 V o corriente constante 0,1–1 mA/cm^2) y se depositó durante 30–120 minutos. Después de la deposición, el FTO se lavó con agua ($\text{Cl}^- < 10 \text{ ppm}$) y se secó (60 °C, 2 h). Lave el electrodo antes de volver a utilizarlo ($< \text{residual } 1 \text{ mg/cm}^2$). El proceso debe estar ventilado (200 m^3/h) para evitar la niebla ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ mg/m}^3$). Las películas delgadas se probaron con SEM, XRD y UV-Vis para determinar la morfología (porosidad $< 10\%$), la forma cristalina y la banda prohibida (2,6–2,8 eV).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la calidad de la película. El área del electrodo de trabajo es de 10–100 cm^2 y la corriente es desigual ($> 200 \text{ cm}^2$) (desviación del espesor $> 20\%$). El área del contraelectrodo es de 1 a 2 veces $>$ la del electrodo de trabajo, y la resistencia es demasiado pequeña (< 1 veces) y alta (eficiencia $< 80\%$). El espaciado de los electrodos es de 10 a 20 mm y el campo eléctrico es débil ($> 50 \text{ mm}$) (tasa de deposición $< 0,01 \mu\text{m/min}$). Resistencia FTO de 10 a 20 $\Omega/\text{cuadrado}$, demasiado alta ($> 50 \Omega/\text{cuadrado}$) y deposición desigual ($> 15\%$). La precisión del potencial del electrodo de referencia $\pm 1 \text{ mV}$ y la desviación $\geq \pm 5 \text{ mV}$ afecta al control (error de voltaje $> 0,1 \text{ V}$). El tiempo de deposición es de 30 a 120 minutos, y la película está suelta (porosidad $> 20\%$) si es demasiado larga (> 4 horas). El material del electrodo debe ser de alta pureza (FTO, Pt, Fe $< 1 \text{ ppm}$). Las ventajas del sensor son la alta conductividad eléctrica (densidad de corriente FTO $> 1 \text{ mA/cm}^2$) y la resistencia a la corrosión (vida útil del Pt > 2000 horas). Soporta una deposición uniforme (desviación de espesor $< 10\%$). Sin embargo, las desventajas incluyen el alto costo de FTO (US\$ 10–50/ dm^2) y el alto costo de los electrodos de platino (US\$ 100/ cm^2 $>$). El electrodo de referencia debe calibrarse (cada 3 meses, cuesta \$20). Los electrodos proporcionan un portador eficiente para la deposición de tungsteno y garantizan el rendimiento de la película delgada.

7.3.3 Fuente de alimentación

La fuente de alimentación proporciona un voltaje o corriente estable para la deposición electroquímica de tungsteno y acciona el WO_3 para que se deposite en el electrodo de trabajo (tasa de deposición de 0,01 a 0,1 $\mu\text{m/min}$). Requiere alta precisión (voltaje $\pm 0,1 \text{ V}$, corriente $\pm 0,1 \text{ mA}$), amplio rango (0–30 V, 0–5 A) y estabilidad (ondulación $< 1\%$) para garantizar la uniformidad de la película (desviación del espesor $< 10\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La fuente de alimentación (por ejemplo, CHI-660E) consta de un módulo de salida de CC (50-500 W de potencia), un panel de control (pantalla digital, precisión $\pm 0,1\%$), una interfaz de electrodos (sistema de tres electrodos) y un circuito de retroalimentación (tiempo de respuesta $<0,1$ ms). El principio de funcionamiento se basa en voltaje constante (1–5 V), corriente constante (0,1–1 mA/cm²) o voltamperometría cíclica (CV, velocidad de escaneo 1–100 mV/s) para controlar el campo eléctrico, que se reduce a WO₄²⁻ en la superficie del electrodo. La fuente de alimentación admite múltiples modos (potenciostato, galvanostato, deposición por pulsos), con potenciostático para películas delgadas homogéneas (porosidad $< 10\%$) y deposición pulsada para nanoestructuras (tamaño de partícula 20-100 nm). El circuito de retroalimentación ajusta la salida (error $\leq \pm 0,1$ V) a través de un electrodo de referencia (Ag/AgCl) para garantizar una deposición estable.

El proceso comienza con la configuración de los parámetros. La fuente de alimentación se conecta a tres electrodos (FTO, Pt, Ag/AgCl) y la salida está calibrada (desviación de voltaje $\leq \pm 0,1$ V). Ajuste una presión constante de 2-5 V (deposición de película delgada) o una corriente constante de 0,5 mA/cm² (nanoestructura) durante 30-120 minutos. Electrolito (Na₂WO₄, pH 1–3) agitar a 25–40 °C (200 rpm). Durante la deposición, la fuente de alimentación monitorea la corriente (precisión $\pm 0,1$ mA) y registra la cantidad de electricidad (eficiencia coulombica $>90\%$). Después de la deposición, apague el lavado con agua eléctrica y de electrodos (Cl⁻ <10 ppm) y seque (60 °C, 2 h). La fuente de alimentación se calibra regularmente (cada 6 meses, error $\leq \pm 0,1\%$). El proceso debe estar conectado a tierra (resistencia $< 1 \Omega$) para evitar interferencias (ondulación $> 1\%$). Las películas delgadas se detectaron con SEM y UV-Vis para el espesor (0,5-5 μ m) y la banda prohibida (2,6-2,8 eV).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la calidad del depósito. El voltaje es de 2 a 5 V, la interferencia de burbujas demasiado alta (>10 V) (porosidad $>20\%$), la deposición demasiado baja (<1 V) y la deposición lenta ($<0,01$ μ m/min). La densidad de corriente es de 0,1 a 1 mA/cm², demasiado alta (>5 mA/cm²) para películas sueltas ($>20\%$), demasiado baja ($<0,05$ mA/cm²) y baja eficiencia ($<50\%$). El tiempo de deposición es de 30 a 120 minutos y el agrietamiento ($>5\%$) es demasiado largo (>4 horas). La precisión de la fuente de alimentación $\pm 0,1$ V/ $\pm 0,1$ mA, y la desviación $\geq \pm 0,5$ V afecta la uniformidad ($>15\%$). La frecuencia de deposición de pulsos de 0,1 a 10 Hz optimiza las nanoestructuras (desviación del tamaño de partícula $<10\%$). Ondulación $<1\%$, demasiado alta ($>5\%$) y película desigual ($>20\%$). La ventaja de la fuente de alimentación es el control preciso (error $\leq \pm 0,1\%$) y el soporte para múltiples modos ($>$ rendimiento del 95%). La inversión es moderada (1000-10.000 dólares estadounidenses/unidad) y la vida útil es larga (>5 años). Sin embargo, las desventajas incluyen un mayor consumo de energía (0,1-0,5 kWh/m²). Los procesos complejos requieren una puesta en marcha (> 1 hora). Las fallas de energía requieren reparaciones profesionales (cuestan \$500 por vez). La fuente de alimentación proporciona una fuerza motriz estable para la deposición de trióxido de tungsteno amarillo, lo que garantiza la calidad y el rendimiento de la película.

7.3.4 Equipos de configuración y almacenamiento de electrolitos

El equipo de preparación y almacenamiento de electrolitos se utiliza para preparar soluciones de electrolitos homogéneas (por ejemplo, Na₂WO₄+H₂SO₄, pH 1-3) en la deposición electroquímica de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tríóxido de tungsteno amarillo y almacenarlas para su almacenamiento a largo plazo para garantizar la estabilidad y repetibilidad de la deposición de WO_3 (tasa de deposición de 0,01-0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$). El equipo debe proporcionar una mezcla eficiente (dispersión > 95%), resistencia a ácidos y álcalis (pH 1-14) y alta limpieza ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) para evitar impurezas que afecten la pureza de WO_3 (>99,9%). El equipo de agitación se utiliza para la preparación de la solución, y el contenedor de almacenamiento se utiliza para la conservación de electrolitos, y los dos trabajan juntos para garantizar la calidad de la solución y la eficiencia del proceso.

7.3.4.1 Equipo de mezcla

La mezcla de soluciones electrolíticas se acciona mecánica o magnéticamente para garantizar una dispersión homogénea de Na_2WO_4 , acidificantes (por ejemplo, H_2SO_4) y disolventes (agua desionizada) (desviación de la concentración del <5%), proporcionando un entorno electrolítico estable para la deposición de scheelita. Es adecuado para pequeña escala (0,1-10 L/lote) a piloto (10-100 L/lote) y se utiliza ampliamente en transiciones industriales y de laboratorio.

El agitador (tipo MS-H-Pro+) consta de un agitador (magnético o mecánico, potencia de 0,1 a 1 kW), barras de agitación (recubiertas de PTFE, longitud de 20 a 100 mm) o paletas (PTFE, diámetro de 20 a 100 mm), recipiente (vidrio o acero inoxidable de 316 L, volumen de 0,5 a 100 L) y módulo de control de velocidad (50 a 2000 rpm, precisión $\pm 1\%$). El principio de funcionamiento se basa en un campo de flujo generado rotacionalmente (velocidad de cizallamiento de 10 a 100 s^{-1}), una mezcla rápida de Na_2WO_4 (0,05 a 0,2 mol/L) y H_2SO_4 (0,1 mol/L) en solución, ajustando el pH a 1-3 para producir un electrolito estable (tasa de precipitación <1%). El PTFE (pH 1-14, coeficiente de fricción < 0,1) evita la contaminación por metales ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). La agitación magnética es adecuada para volúmenes pequeños (<10 L) y la agitación mecánica admite grandes volúmenes (10-100 L). El módulo de control de velocidad regula con precisión el campo de caudal (número de Reynolds > 1000) a través de un panel de visualización digital (error $< \pm 1 \text{ rpm}$).

El proceso comienza con la preparación de la solución. Se vertió agua desionizada (conductividad <10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) en un recipiente (50-80% de llenado), Na_2WO_4 (pureza >99,5%, 0,05-0,2 mol/L), se inició la agitación (magnética 200-500 rpm o mecánica 100-300 rpm) y se disolvió durante 10-20 minutos (desviación de la concentración <5%). Agregue lentamente H_2SO_4 (0,1-0,5 mol/L, tasa de goteo de 0,1-0,5 mL/min), ajuste el pH a 1-3 y continúe revolviendo durante 10-30 minutos para garantizar la uniformidad (desviación de $\text{pH} < \pm 0,1$). La solución se prueba mediante una válvula de muestreo (medidor de pH, precisión $\pm 0,01$) y se transfiere a un contenedor de almacenamiento. El agitador y el recipiente se lavaron con agua desionizada y etanol (residuo < 1 mg/cm^2). El proceso requiere ventilación (volumen de aire de 200 a 500 m^3/h) y control de la neblina ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ mg}/\text{m}^3$). El electrolito se detectó con espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y conductividad para detectar transparencia (>95%) y concentración de iones ($\text{Na}^+ < 0,2 \text{ mol/L}$).

La optimización de los parámetros críticos es fundamental para la calidad de la solución. La velocidad de agitación de 200 a 500 rpm (magnética) o de 100 a 300 rpm (mecánica), demasiado alta (>1000 rpm)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

produce burbujas (volumen >5%), mezcla desigual demasiado baja (<50 rpm) (desviación de concentración >10%). pH 1-3, eficiencia de deposición demasiado alta (>4) baja (<0,01 $\mu\text{m}/\text{min}$), subproductos demasiado bajos (<1) aumento (WO_2 >0,5%). La temperatura de la solución es de 20 a 40 °C, demasiado alta (>60 °C), se volatiliza (pérdida de disolvente >5%), demasiado baja (<10 °C) y se disuelve lentamente (> 30 minutos). La tasa de llenado del contenedor es del 50-80%, demasiado alta (>90%) y mezcla desigual (dispersión < 90%). Las barras agitadoras o paletas requieren PTFE (tasa de corrosión <0,01 mm/año) para garantizar la pureza (Fe <5 ppm). El tiempo de mezcla es de 20 a 50 minutos, demasiado largo (> 1 hora) tiene un alto consumo de energía, demasiado corto (< 10 minutos) es desigual (desviación >10%). La eficiencia del tratamiento de gases de escape > del 98% y la emisión < de 1 mg/m³.

Las ventajas del sistema de mezcla son la mezcla homogénea (dispersión > 95%), la velocidad ajustable (50-2000 rpm) y la compatibilidad con una amplia gama de electrolitos (Na_2WO_4 , H_2WO_4). Baja inversión (500-5.000 dólares/unidad) y mantenimiento sencillo (unos 100 dólares al año). Alta eficiencia (>95%) en pruebas a pequeña escala y a escala piloto. Sin embargo, las desventajas incluyen un mayor consumo de energía (0,05-0,2 kWh/L) y una alta capacidad (>100 L) que requiere una mezcla mecánica (inversión de > \$100). El desgaste de los componentes de PTFE (vida útil < 1 año, costo \$20 por pieza) puede introducir trazas de impurezas (C <5 ppm). El tratamiento con neblina ácida aumenta el costo (alrededor de \$10/m³). El equipo de agitación proporciona un soporte eficiente para la preparación del electrolito de tungsteno y garantiza la calidad de la solución.

7.3.4.2 Contenedores de almacenamiento

El contenedor de almacenamiento se utiliza para el almacenamiento a largo plazo de la solución electrolítica preparada por deposición electroquímica de trióxido de tungsteno amarillo, para evitar la volatilización (pérdida del <1%), la contaminación (Fe <5 ppm) y la degradación (tasa de precipitación <1%), y para garantizar la estabilidad y repetibilidad del proceso de deposición (desviación del espesor de la película < 10%). Es adecuado para laboratorio (0,1-10 L) y piloto (10-1000 L).

La estructura del contenedor de almacenamiento (tipo PTFE-50L) consta del cuerpo del contenedor (PTFE, vidrio o acero inoxidable 316L, volumen 0,5-1000 L), tapa de sellado (junta tórica de PTFE o silicona, resistencia a la presión 0,1 MPa), válvula de muestreo (PTFE, diámetro interior 5-10 mm) y válvula de escape (acero inoxidable 316L, alivio de presión > 0,2 MPa). El principio de funcionamiento se basa en el almacenamiento cerrado, donde el electrolito (por ejemplo, Na_2WO_4 , pH 1-3) permanece estable dentro del recipiente, y el PTFE (resistente al pH 1-14) o el vidrio (pureza >99,5%) evita la corrosión y la contaminación (Fe , C <5 ppm). El tapón de sellado garantiza una tasa de fuga de <0,01 mL/min, y la válvula de escape mantiene una ligera presión positiva (0,01-0,05 MPa) para evitar la entrada de aire (O_2 <1 ppm). La pared interna del recipiente está pulida (Ra <0,5 μm) para reducir los residuos (sólidos < 1 mg/cm²).

El procedimiento comienza con la transferencia de la solución. El electrolito formulado (0,05-0,2 mol/L Na_2WO_4 , pH 1-3) se bombea al recipiente (50-80% de llenado) a través de un tubo de PTFE (5-10 mm

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de diámetro interior). El recipiente se limpió previamente (agua desionizada y etanol, < residuales 1 mg/cm²) y la tapa se cerró herméticamente (tasa de fuga < 0,01 mL/min). El entorno de almacenamiento se controla a 15-25 °C (fluctuante $\leq \pm 5$ °C), protegido de la luz (transmitancia de luz <1%) para evitar la fotólisis (tasa de precipitación <1%). Se tomó un muestreo periódico (5-10 mL una vez por semana) para medir el pH (desviación $\leq \pm 0,1$) y la concentración (UV-Vis, error $\leq \pm 1\%$). Extraída por una válvula de muestreo (caudal de 0,1 a 0,5 L/min) en el momento de su uso, la solución restante continúa almacenada (hasta 6 meses). El recipiente se limpió con agua desionizada (pH residual 6-8) y se ventiló (volumen de aire 200 m³/h) para controlar la niebla ácida (H₂SO₄ <1 mg/m³). El electrolito se detectó con ICP-MS y conductividad para detectar impurezas (Na⁺, Cl⁻ <10 ppm) y estabilidad (desviación de conductividad <5%).

La optimización de los parámetros clave es crucial para los resultados de almacenamiento. La temperatura de almacenamiento es de 15 a 25 °C, demasiado alta (>40 °C) acelera la volatilización (>5%) y demasiado baja (<5 °C) precipita cristales (>1%). Tasa de fuga < 0,01 mL/min y alto riesgo de contaminación (Fe >10 ppm) (>0,1 mL/min). La tasa de llenado es del 50-80%, demasiado alta (>90%), presión demasiado alta (>0,2 MPa), demasiado baja (<30%), contaminación del aire (O₂ >5 ppm). El recipiente debe estar hecho de PTFE o vidrio (tasa de corrosión < 0,01 mm/año) para garantizar la pureza (Fe <5 ppm). La presión de la válvula de escape es de 0,01 a 0,05 MPa y la pérdida de solución (>1%) es demasiado alta (>0,1 MPa). El tiempo de almacenamiento < de 6 meses y la degradación (precipitación > 2%) es demasiado larga (>1 año). El caudal de la válvula de muestreo fue de 0,1-0,5 L/min, y la solución de perturbación fue demasiado rápida (>1 L/min) (desviación >5%).

La ventaja del contenedor de almacenamiento es su alta estanqueidad (tasa de fuga < 0,01 mL/min) y permite un almacenamiento a largo plazo (> 6 meses). Resistente a la corrosión (pH 1-14) y excelente pureza (Fe <5 ppm). La inversión es modesta (500-5000 \$/unidad) y adecuada para una amplia gama de capacidades (0,5-1000 L). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto costo de los contenedores grandes (> 1000 L) (> \$100). Limpieza compleja (0.5 horas por sesión, costo \$10). Los contenedores de PTFE son caros (> 1.000 dólares/L). El recipiente de almacenamiento proporciona un entorno de almacenamiento estable para el electrolito de tungsteno y garantiza la fiabilidad del proceso de deposición.

7.3.5 Dispositivos de calefacción y refrigeración

Las unidades de calentamiento y enfriamiento se utilizan para regular la temperatura de la solución electrolítica (20-60 °C) y el tratamiento térmico (60-200 °C) o enfriamiento (<40 °C) del electrodo después de la deposición en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por deposición electroquímica para optimizar la tasa de deposición de WO₃ (0,01-0,1 μm/min) y las propiedades de la película (porosidad <10%). El equipo debe proporcionar un control preciso de la temperatura (desviación $\leq \pm 1$ °C), resistencia a la corrosión (H₂SO₄, pH 1-3) y transferencia de calor eficiente (>90% de eficiencia) para evitar el estrés térmico (tasa de grietas <2%) y la volatilización de la solución (pérdida del <1%).

Las unidades de calefacción y refrigeración suelen estar integradas en un electrolizador o funcionan de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

forma independiente, y los tipos comunes son los baños de agua termostáticos y los enfriadores de recirculación. En el caso de un baño de agua termostático (modelo DK-8D), la estructura consta de un fregadero (acero inoxidable de 316 L, volumen de 5 a 50 L), tubos de calentamiento (nicromo, potencia de 0,5 a 2 kW), batería de refrigeración (cobre, conductividad térmica > 300 W/m·K), bomba de circulación (caudal de 1 a 10 L/min) y termostato (PID, precisión $\pm 0,5$ °C). El principio de funcionamiento se basa en la capacidad calorífica del agua (4,18 kJ/kg·K), el tubo de calentamiento se calienta a 20-60 °C para facilitar la deposición (rendimiento >95%) y el serpentín de enfriamiento circula con agua (5-15 °C) para reducir la temperatura y evitar el sobrecalentamiento (>80 °C). El grado 316L (tasa de corrosión < 0,01 mm/año) garantiza una baja contaminación (Fe<5 ppm). Los dispositivos de seguridad incluyen protección contra sobrecalentamiento (apagado > 85 °C) y alarma de nivel de líquido (nivel de agua < 10%).

El proceso comienza con la preparación de electrolitos. El electrolito (Na_2WO_4 , 0,05-0,2 mol/L, pH 1-3) se colocó en un electrolizador, se inyectó agua desionizada en un baño de agua (conductividad < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tasa de llenado 80-90%), temperatura de ajuste 25-40 °C (óptima para la deposición) y se precalentó durante 10-20 minutos (desviación $\leq \pm 0,5$ °C). Durante la deposición (presión constante de 2 a 5 V, 30 a 120 minutos), la bomba de circulación (caudal de 2 a 5 L/min) mantiene una temperatura uniforme (desviación $\leq \pm 1$ °C). Después de la deposición, los electrodos (FTO+ WO_3) se transfieren a un baño de agua (60-80 °C, 10-30 min) para un tratamiento térmico que mejora la adhesión de la película (>5 MPa) o se enfrían a <40 °C (5-10 min) para evitar el estrés térmico. Limpieza de la unidad (residuo < 1 mg/cm²), tratamiento de aguas residuales (pH 6-8). El proceso requiere ventilación (volumen de aire de 200 a 500 m³/h) y control de la neblina ácida (H_2SO_4 <1 mg/m³). Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) para detectar la morfología (porosidad <10%) y la forma cristalina (monoclínico, espaciamiento de 0,38 nm entre planos cristalinos).

La optimización de los parámetros clave es crucial para la eficacia del control de la temperatura. La temperatura de deposición es de 25 a 40 °C, la volatilización (>5%) es demasiado alta (>60 °C) y la deposición lenta (<0,01 $\mu\text{m}/\text{min}$) es demasiado baja (<20 °C). La temperatura de tratamiento térmico es de 60-80 °C, demasiado alta (>200 °C), la película se agrieta (>5%), demasiado baja (<40 °C) y mala adherencia (<3 MPa). La precisión del control de temperatura $\pm$ de 0,5 °C y la desviación de ± 2 °C conduce a una deposición desigual (desviación del espesor > 15%). El caudal de la bomba de circulación es de 2-5 L/min, y la desviación de temperatura es de ± 3 °C si es demasiado baja (<1 L/min). La temperatura del agua de refrigeración es de 5 a 15 °C, demasiado alta (>20 °C) y baja eficiencia (<80%). El material del fregadero debe ser de 316L (Fe<5 ppm) y la calidad del agua debe ser pura (impurezas < 10 ppm). El tiempo de funcionamiento es de 10 a 120 minutos y el consumo de energía es alto (>0,2 kWh/L) durante demasiado tiempo (>4 horas). Las ventajas de la unidad son el control preciso de la temperatura (desviación $\leq \pm 0,5$ °C) y el soporte para la deposición y el tratamiento térmico (rendimiento > 95%). La inversión es moderada (entre 1.000 y 5.000 dólares por unidad) y el mantenimiento es sencillo (unos 200 dólares al año). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (0,1-0,3 kWh/L) y la inadecuación para temperaturas ultra altas (>200 °C). El fregadero necesita ser descalcificado (cada 3 meses, cuesta \$20). La unidad de calentamiento y enfriamiento proporciona un entorno estable para la deposición de tungsteno y garantiza la calidad de la película.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.3.6 Equipo de filtración

El equipo de filtración se utiliza para purificar la solución electrolítica en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por deposición electroquímica, eliminar partículas suspendidas ($>0,1 \mu\text{m}$), impurezas (Fe, C <10 ppm) y precipitado ($<1\%$), y garantizar la transparencia de la solución ($>95\%$) y la pureza de la película WO_3 ($>99,9\%$). El equipo debe ser altamente eficiente en filtración ($>98\%$ de recuperación), resistente a la corrosión (pH 1-3) y baja contaminación (Fe <5 ppm) para soportar una deposición uniforme (desviación de espesor $<10\%$).

Los tipos comunes de equipos de filtración incluyen filtros de vacío y filtros de presión, con filtros de vacío (modelo SHZ-DIII) adecuados para laboratorios (0,1-10 L/lote). La estructura consta de un embudo Brinell (polipropileno PP, volumen de 0,1 a 5 L), membrana (PTFE, tamaño de poro de 0,1 a $0,45 \mu\text{m}$), botella de filtro de succión (vidrio, volumen de 0,5 a 10 L), bomba de vacío (potencia de 0,1 a 0,5 kW, vacío máximo <10 Pa) y tubería (PTFE, diámetro interior de 5 a 10 mm). El principio de funcionamiento se basa en una presión negativa (0,05-0,08 MPa), el paso del electrolito (Na_2WO_4 , pH 1-3) a través de la membrana (tasa de filtración de 1-10 mL/s) y la retención de partículas (tasa de eliminación $>99\%$). Las membranas de PTFE (pH 1-14) evitan la contaminación (Fe <5 ppm) y el pulido en embudo (Ra $<0,5 \mu\text{m}$) reduce el arrastre ($<1 \text{ mg/cm}^2$).

El procedimiento comienza con el pretratamiento de la solución. El electrolito (0,05-0,2 mol/L Na_2WO_4) se dejó reposar durante 1-2 horas (precipitación $<1\%$), se vertió en un embudo Brinell y se precolocó un filtro de PTFE (tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$, limpieza Ra $<0,5 \mu\text{m}$). Se puso en marcha la bomba de vacío (grado de vacío de 0,05 a 0,08 MPa), se filtró durante 5 a 20 minutos y el filtrado se recogió en la botella de filtro de succión (tasa de recuperación $>98\%$). El residuo de la membrana ($<0,1 \text{ g/L}$) se lavó con agua desionizada (50-100 mL) y el residuo se neutralizó (pH 6-8). El filtrado se transfirió al electrolizador y se limpiaron la membrana y el embudo (etanol, $<1 \text{ mg/cm}^2$). El proceso requiere ventilación (200 m^3/h) y control de neblina ácida (H_2SO_4 $<1 \text{ mg/m}^3$). El filtrado se detectó con espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y medidor de conductividad para detectar transparencia ($>95\%$) e impurezas (Fe <5 ppm).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la eficacia de la filtración. El tamaño de los poros de la membrana es de 0,1 a $0,45 \mu\text{m}$, y las partículas demasiado grandes ($>1 \mu\text{m}$) con fugas ($>1\%$) y demasiado pequeñas ($<0,05 \mu\text{m}$) tienen una velocidad lenta ($<1 \text{ mL/s}$). Vacío de 0,05 a 0,08 MPa, daño a la membrana demasiado alto ($>0,09 \text{ MPa}$) (vida útil <100 veces), demasiado bajo ($<0,02 \text{ MPa}$) y baja eficiencia ($<50\%$). El tiempo de filtración es de 5 a 20 minutos, y el consumo de energía es alto ($>0,1 \text{ kWh/L}$) si es demasiado largo (>30 minutos). El volumen de lavado es de 50 a 100 mL, demasiado ($>200 \text{ mL}$) es caro ($>\$0,1/\text{L}$), muy poco ($<20 \text{ mL}$) e impurezas residuales (Fe >10 ppm). La membrana necesita PTFE (vida útil >200 ciclos) y el embudo necesita PP (Fe <5 ppm). La eficiencia del tratamiento de gases de escape $>98\%$ y la emisión $<1 \text{ mg/m}^3$. La ventaja del equipo de filtración es que es altamente eficiente ($>99\%$ de eliminación) y es adecuado para pruebas pequeñas (0,1-10 L/lote). Baja inversión (500-2.000 dólares/unidad) y mantenimiento sencillo (unos 100 dólares al año). Sin

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

embargo, sus desventajas incluyen una filtración lenta (<10 mL/s) y poco apta para la producción en masa (> 10 L). Las membranas necesitan ser reemplazadas (\$10 por 100–200 ciclos). El equipo de filtración apoya la purificación del electrolito de trióxido de tungsteno amarillo y garantiza la calidad de los depósitos.

7.3.7 Equipos de análisis y ensayo

El equipo de análisis y prueba se utiliza para monitorear el rendimiento (espesor, forma cristalina, banda prohibida) del electrolito (pH, concentración) y las películas delgadas de WO_3 en tiempo real en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por deposición electroquímica para garantizar la estabilidad del proceso (desviación de deposición $<10\%$) y la calidad del producto (pureza $> 99,9\%$). El dispositivo requiere alta precisión (error $\leq \pm 1\%$), respuesta rápida (<1 segundo) y durabilidad (vida útil > 5 años) para admitir aplicaciones fotocatalíticas (eficiencia de degradación $>85\%$) y electrocrómicas (eficiencia de coloración >50 cm^2/C).

El equipo de análisis y prueba incluye medidores de pH, espectrómetros ultravioleta-visible (UV-Vis), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y potenciostáticos. Tomando como ejemplo el potenciostato (modelo CHI-660E), su estructura incluye una interfaz de electrodo (sistema de tres electrodos), un módulo de control de potencial/corriente (precisión $\pm 0,1$ mV/ $\pm 0,1$ μA), un sistema de adquisición de datos (frecuencia de muestreo > 1 kHz) y software (análisis CV, EIS). Otros dispositivos como SEM (modelo JEOL JSM-7800F, resolución 1 nm) para topografía, XRD (Bruker D8, precisión angular $\pm 0,01^\circ$) para la forma de cristal, UV-Vis (Shimadzu UV-2600, precisión de longitud de onda $\pm 0,5$ nm) para la medición de banda prohibida, medidor de pH (Mettler Toledo, precisión $\pm 0,01$) para la monitorización de electrolitos.

El procedimiento comienza con la prueba de electrolitos. El medidor de pH mide la solución (Na_2WO_4 , 0,05-0,2 mol/L), controla el pH 1-3 (desviación $\leq \pm 0,1$) y UV-Vis detecta la concentración (error $\leq \pm 1\%$). Durante la deposición (2–5 V, 30–120 min), la estación de trabajo registra la corriente (0,1–1 mA/ cm^2) y la corriente eléctrica (eficiencia coulombica $>90\%$) y analiza la cinética de deposición (curva CV, velocidad de escaneo 10 mV/s). Después de la deposición, la morfología de la película delgada WO_3 (sustrato FTO) se observó mediante SEM (porosidad $<10\%$), la forma cristalina se confirmó mediante XRD (monoclínico, espaciado plano 0,38 nm) y la banda prohibida se midió mediante UV-Vis (2,6-2,8 eV). Lavado de muestras (etanol, $<$ residuales 1 mg/ cm^2), calibración de equipos (mensual, error $\leq \pm 1\%$). El proceso debe realizarse en un entorno limpio (polvo < 1 mg/ m^3). Los datos de prueba se utilizaron para optimizar el proceso (velocidad de deposición de 0,01 a 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$).

La optimización de los parámetros clave es crucial para el efecto de detección. La precisión del pH $\pm 0,01$ y la desviación $> \pm 0,1$ afecta a la deposición ($\text{WO}_3 > 0,5\%$). La precisión de la longitud de onda UV-Vis $\pm 0,5$ nm, y el error es $> \pm$ concentración de error de juicio de 2 nm ($>5\%$). La resolución SEM < 1 nm, demasiado baja (>5 nm) para resolver nanoestructuras (20-200 nm). La precisión del ángulo XRD $\pm 0,01^\circ$, y la desviación es de $> \pm 0,05^\circ$ juzgando mal la forma cristalina (relación monoclínica $<80\%$). La precisión actual de la estación de trabajo $\pm 0,1$ μA y el error $> \pm 1$ μA afecta al análisis cinético

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(error > 10%). El tiempo de detección es de 5 a 30 minutos/muestra, que es demasiado largo (>1 hora) e ineficiente (<10 muestras/hora). El material del equipo debe estar limpio (vidrio, Pt, Fe<1 ppm). La ventaja del equipo de análisis y prueba es la alta precisión (error $\leq \pm 1\%$) y el soporte para el análisis multiparamétrico (morfología, forma cristalina, rendimiento). La inversión es alta (US\$10.000-US\$500.000/unidad), pero la vida útil es larga (>5 años). Sin embargo, sus desventajas incluyen una operación compleja (se requiere capacitación > 1 semana) y altos costos de mantenimiento (alrededor de \$ 1,000 por unidad por año). La preparación de la muestra debe estar limpia (polvo< 1 mg/m³). El equipo de análisis y prueba proporciona garantía de calidad para la deposición de tungsteno y garantiza el rendimiento de la película.

7.4 Equipo básico para la preparación de trióxido de wolframio amarillo por deposición física de vapor

Cuando el tungsteno o WO₃ se prepara por deposición física de vapor (PVD), el tungsteno o WO₃ se deposita en un entorno de vacío para formar películas delgadas de WO₃ (espesor de 10 a 1000 nm), que se utilizan ampliamente en electrocromía (eficiencia de coloración >50 cm²/C), fotocatalisis (eficiencia de degradación >85%) y sensores (límite de detección<1 ppm). El método PVD transfiere los átomos objetivo al sustrato por evaporación o pulverización catódica, y requiere alto vacío (<10⁻⁴ Pa), control preciso (tasa de deposición de 0,1 a 10 nm/s) y estabilidad (5000 horas de funcionamiento continuo) para garantizar una alta pureza (>99,9%), uniformidad (desviación del espesor<5%) y polimorfología (monoclínica o amorfa) de las películas de WO₃. El equipo central incluye equipos de fuente de evaporación, sistemas de vacío, dispositivos de calentamiento y enfriamiento de sustratos y equipos de monitoreo del espesor de la película, y su función, estructura, puntos operativos y características técnicas se analizan en detalle en esta sección, combinados con datos profesionales y aplicaciones industriales.

7.4.1 Equipo de fuente de evaporación

En la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por PVD, el equipo de fuente de evaporación se utiliza para calentar el material objetivo (como polvo de WO₃ o partículas de tungsteno) al estado vaporizado y generar una corriente de átomos o moléculas que se depositarán en el sustrato para formar una película delgada de WO₃ (tasa de deposición de 0,1 a 5 nm/s). El equipo debe tener una alta eficiencia térmica (>90%), resistencia a altas temperaturas (>2000 °C) y baja contaminación (Fe, C<5 ppm) para garantizar la calidad de la película.

Los tipos comunes de equipos de fuente de evaporación incluyen fuentes de evaporación por resistencia y fuentes de evaporación por haz de electrones, y las fuentes de evaporación por haz de electrones (modelo EB-500) se utilizan ampliamente para la deposición de WO₃ debido a su alta temperatura y alta precisión. La estructura consta de un crisol (alúmina o molibdeno, volumen 10-100 cm³, resistencia a la temperatura >2500 °C), cañón de electrones (potencia 1-10 kW, corriente del haz 0,1-1 A), sistema de refrigeración por agua (caudal 1-5 L/min, 5-15 °C) y campo magnético de deflexión (intensidad 0,01-0,1 T). El principio de funcionamiento se basa en un haz de electrones (tensión de aceleración de 5 a 10 kV) que bombardea el objetivo, con una sublimación WO₃ (punto de fusión de 1473 °C) para formar una fase

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de vapor, que se deposita sobre un sustrato (distancia de 10 a 50 cm). Los crisoles están hechos de alúmina (pureza>99,5%) para evitar la contaminación ($Al < 5$ ppm) y el sistema de refrigeración por agua está protegido contra el sobrecalentamiento (< 100 °C). El campo magnético de deflexión controla el punto del haz (1-5 mm de diámetro) para garantizar una evaporación uniforme (desviación de la deposición $< 5\%$).

El procedimiento comienza con la preparación del objetivo. El polvo de WO_3 (pureza>99,9%, tamaño de partícula 0,1-1 mm) o gránulos de tungsteno (diámetro 1-5 mm) se cargaron en crisoles (densidad de carga 0,5-1 g/cm³) y los crisoles se limpiaron previamente (etanol, < 1 mg/cm²). La cámara de vacío se bombeó a $< 10^{-4}$ Pa, se activó el cañón de electrones (potencia 2-5 kW), se precalentó el objetivo (1000-1200 °C durante 5 min) y se elevó la temperatura de evaporación (1500-1800 °C). Objetivos de barrido con haz de electrones (frecuencia 1-10 Hz) durante 10-60 minutos con espesores de película de 100-500 nm. Después de la deposición, apague el cañón de electrones y enfíe a < 100 °C (10-20 min). Objetivo de recuperación de residuos ($> 90\%$), limpieza de crisoles (ultrasonidos, 40 kHz). El proceso debe estar limpio (polvo $< 0,1$ mg/m³). Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) para detectar la morfología (porosidad $< 5\%$) y la forma cristalina (monoclínica, espaciado de planos de 0,38 nm).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para el efecto de deposición. La temperatura de evaporación es de 1500 a 1800 °C, demasiado alta (> 2000 °C) se descompone ($WO_2 > 1\%$) y demasiado baja (< 1400 °C) se evapora lentamente ($< 0,1$ nm/s). La potencia del haz de electrones es de 2 a 5 kW, con salpicaduras objetivo demasiado altas (> 10 kW) (contaminación > 10 ppm), demasiado bajas (< 1 kW) y baja eficiencia ($< 50\%$). La carga del crisol es de 0,5 a 1 g/cm³ y la evaporación es desigual (desviación $> 10\%$) y demasiado alta (> 2 g/cm³). El diámetro de la mancha del haz es de 1 a 5 mm, es demasiado grande (> 10 mm) y la deposición es desigual ($> 10\%$). El vacío $< 10^{-4}$ Pa, con una oxidación demasiado alta ($> 10^{-3}$ Pa) ($O_2 > 1$ ppm). Caudal de refrigeración por agua de 1 a 5 L/min, demasiado bajo ($< 0,5$ L/min) y demasiado caliente (> 150 °C). La ventaja de la fuente de evaporación es su alta tasa de deposición (0,1-5 nm/s) y su idoneidad para WO_3 de alta pureza ($> 99,9\%$). La inversión es moderada (1-50.000 dólares estadounidenses/unidad) y la vida útil es larga (> 2000 horas). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (1-5 kWh/m²). La tasa de utilización objetivo es baja ($< 50\%$) y requiere una reposición frecuente (costo de 50 USD/kg). Las salpicaduras deben protegerse (eficiencia $< 90\%$). La fuente de evaporación proporciona una fuente de fase de vapor de alta eficiencia para la película de trióxido de tungsteno amarillo.

7.4.2 Sistemas de vacío

El sistema de vacío proporciona un entorno de baja presión ($< 10^{-4}$ Pa) para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante PVD, reduce las colisiones de gas (camino libre medio > 1 m) y garantiza la transferencia lineal de los átomos objetivo al sustrato (eficiencia de deposición $> 95\%$). El sistema requiere una alta velocidad de bombeo (> 100 L/s) y una baja tasa de fuga ($< 10^{-8}$ Pa·m³/s) y estabilidad (funcionamiento continuo > 5000 horas).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El sistema de vacío (modelo VP-1000) consta de una cámara de vacío (acero inoxidable 304, volumen de 0,1 a 10 m³), bomba mecánica (velocidad de bombeo de 10 a 50 m³/h, vacío máximo de 1 Pa), bomba molecular (velocidad de bombeo de 500 a 2000 L/s, vacío máximo <10⁻⁶ Pa), válvula (acero inoxidable 316L, tasa de sellado >99,9%) y vacuómetro (termopar + ionización, precisión ±1%). El principio de funcionamiento se basa en la aspiración multietapa, con bombas mecánicas que bombean grueso a 1-10 Pa y bombas moleculares que bombean finamente a <10⁻⁴ Pa, donde los átomos de WO₃ se depositan a bajas presiones (tasa de colisión <1%). Pulido de paredes en cámara de vacío (Ra <0,5 μm) para reducir la adsorción (H₂O <1 ppm). La trampa fría (nitrógeno líquido, -196 °C) captura el gas residual (O₂ <0,1 ppm). Los dispositivos de seguridad incluyen protección contra sobretensiones (>10⁻² Pa desenergizado) y detección de tasa de fugas (detección de fugas He, <10⁻⁸ Pa·m³/s).

El proceso comienza con la preparación al vacío. Limpieza de la cámara de vacío (etanol, < residual 1 mg/cm²), objetivo de montaje y sustrato (vidrio FTO, 10–100 cm²). Cierre la válvula, ponga en marcha la bomba mecánica (5–10 min, 1 Pa) y cambie la bomba molecular (10–20 min, <10⁻⁴ Pa). Monitorización del vacuómetro (frecuencia 1 Hz) mantenida a <10⁻⁴ Pa (fluctuación <±10%) durante la deposición. Después de la deposición (10–60 minutos), se introduce lentamente nitrógeno de alta pureza (99,999%, 0,1–1 Pa/min) para restablecer la presión normal. Mantenimiento del conjunto de bombas (\$1000 de costo de reemplazo de aceite por 50 horas) El proceso debe estar limpio (polvo < 0,1 mg/m³). La uniformidad (desviación del espesor <5%) se detecta mediante SEM de la película.

La optimización de los parámetros clave es crucial para la eficacia del vacío. El vacío < 10⁻⁴ Pa, oxidación demasiado alta (>10⁻³ Pa) (WO₂ >1%). Velocidad de bombeo de 500 a 2000 L/s, demasiado baja (<100 L/s) y bombeo lento (>30 minutos). Tasa de fuga < 10⁻⁸ Pa·m³/s, contaminación demasiado alta (>10⁻⁷ Pa·m³/s) (O₂ >1 ppm). La temperatura de la trampa fría es de <-150 °C y la eficiencia de captura es baja (<80%) si es demasiado alta (>-100 °C). La cámara de vacío está hecha de 304SS (Fe <5 ppm) y la tasa de adsorción de la pared interna es de < 1 ppm. El tiempo de funcionamiento es de 20 a 90 minutos y el consumo de energía es alto (>1 kWh/m³) durante demasiado tiempo (>4 horas). La ventaja del sistema de vacío es el alto vacío (<10⁻⁴ Pa) y el soporte de WO₃ de alta calidad (pureza > 99,9%). La velocidad de bombeo es rápida (<30 minutos) y adecuada para pruebas piloto (0,1–10 m³). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (0,5–2 kWh/m³). La inversión es grande (entre 5 y 200.000 dólares por juego) y el mantenimiento es complejo (unos 1.000 dólares al año). Las bombas moleculares deben ser revisadas regularmente (cada 2 años, cuestan \$2,000). El sistema de vacío proporciona un entorno limpio para la deposición de tungsteno.

7.4.3 Dispositivos de calentamiento y enfriamiento del sustrato

El dispositivo de calentamiento y enfriamiento del sustrato regula la temperatura del sustrato (25–400 °C) en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante PVD para optimizar la forma cristalina (monoclínica o amorfa) y la adhesión (>5 MPa) de la película WO₃, y se enfría rápidamente (<40 °C) después de la deposición para evitar el estrés térmico (tasa de agrietamiento <2%). El equipo debe tener una temperatura controlada con precisión (desviación <±1 °C), una transferencia de calor eficiente (>90%) y resistente al vacío (<10⁻⁴ Pa).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La unidad (modelo HT-200) consta de una mesa calefactora (grafito o cerámica, potencia de 0,5 a 5 kW), serpentín de refrigeración (cobre, conductividad térmica $> 300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), termopar (tipo K, precisión $\pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$), termostato (PID, precisión $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y sistema de refrigeración por agua (caudal de 1 a 5 L/min, 5 a 15 $^{\circ}\text{C}$). El principio de funcionamiento se basa en el calentamiento por resistencia (25-400 $^{\circ}\text{C}$) para promover la difusión atómica (tamaño de grano 20-100 nm) y el enfriamiento rápido de la batería refrigerada por agua (velocidad de enfriamiento de 5-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Mesa de grafito (conductividad térmica $100 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), resistencia a altas temperaturas ($>1000^{\circ}\text{C}$), recubrimiento cerámico (alúmina, pureza $> 99,5\%$) para evitar la contaminación ($C < 5 \text{ ppm}$). Sellado al vacío (tasa de fugas $< 10^{-8} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) para garantizar la estabilidad.

El proceso comienza con la preparación del sustrato. Vidrio FTO (10-100 cm^2) limpio (ultrasónico, 40 kHz, 10 min) y fijado en una mesa calefactora. La cámara de vacío se bombea a $< 10^{-4} \text{ Pa}$, la mesa de calentamiento se calienta a 100-300 $^{\circ}\text{C}$ (5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y la temperatura se mantiene constante (desviación $< \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) durante la deposición (10-60 minutos). Después de la deposición de WO_3 (espesor de 100 a 500 nm), se inició el enfriamiento por agua (caudal de 2 a 5 L/min) y se enfrió a $< 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 a 20 minutos). El termopar se monitorea en tiempo real (1 Hz) y el termostato ajusta la potencia (error $< \pm 1\%$). Limpieza de la unidad (etanol, $< \text{residual } 1 \text{ mg}/\text{cm}^2$). El proceso debe estar limpio (polvo $< 0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$). La forma cristalina (relación monoclinica $> 80\%$) y la morfología (porosidad $< 5\%$) se detectaron mediante DRX y SEM de las películas delgadas.

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la calidad de la película. Temperatura de calentamiento: 100-300 $^{\circ}\text{C}$, demasiado alta ($> 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$), daño del sustrato (resistencia FTO $> 50 \text{ }\Omega/\text{sq}$), proporción amorfa demasiado baja ($< 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$), alta proporción amorfa ($> 50\%$). La velocidad de enfriamiento es de 5 a 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, el agrietamiento ($> 5\%$) es demasiado rápido ($> 30 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y la baja eficiencia ($< 80\%$) es demasiado lenta ($< 2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La precisión del control de temperatura es $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la desviación es $\geq \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y la deposición es desigual ($> 10\%$). El caudal de refrigeración por agua es de 2-5 L/min, y el enfriamiento es lento (> 30 minutos) si es demasiado bajo ($< 1 \text{ L}/\text{min}$). La mesa calefactora debe ser de grafito o cerámica ($C < 5 \text{ ppm}$). El tiempo de funcionamiento es de 20 a 90 minutos y el consumo de energía es alto ($> 0,5 \text{ kWh}/\text{m}^2$) durante demasiado tiempo (> 4 horas). Las ventajas del dispositivo son el control preciso de la temperatura (desviación $< \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y la compatibilidad con la optimización de polimorfos (monoclinico $> 80\%$). La inversión es moderada (2000-10.000 dólares estadounidenses/unidad) y la vida útil es larga (> 5000 horas). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (0,2-0,5 kWh/m^2). Se requieren precauciones para el funcionamiento a alta temperatura (costo \$ 100 / hora). Se requiere agua pura (impurezas $< 10 \text{ ppm}$) para el enfriamiento del agua. El dispositivo proporciona soporte de temperatura para la película de tungsteno.

7.4.4 Equipo de control del espesor de la película

El dispositivo de control del espesor de la película mide el espesor de la película WO_3 (10-1000 nm) en tiempo real en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método PVD, lo que garantiza la precisión de la deposición (desviación $< 5\%$) y la consistencia del rendimiento (eficiencia

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

electrocrómica $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$). El dispositivo debe ser de alta resolución ($<0,1 \text{ nm}$), respuesta rápida ($<1 \text{ s}$) y resistente al vacío ($<10^{-4} \text{ Pa}$).

El tipo común de equipo de monitoreo (modelo QCM-200) es un microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), que consta de un cristal de cuarzo (frecuencia de 5 a 10 MHz, precisión $\pm 0,1 \text{ Hz}$), oscilador (potencia de 0,1 a 0,5 W), controlador (pantalla digital, precisión $\pm 0,1 \text{ nm}$) y blindaje (acero inoxidable 316L, conductividad térmica $< 15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). El principio de funcionamiento se basa en el cambio en la frecuencia del cristal con la masa (ecuación de Sauerbrey, $1 \text{ Hz} \approx 1 \text{ ng/cm}^2$), la deposición de WO_3 aumenta la masa, la frecuencia disminuye y el controlador convierte el espesor (densidad $7,16 \text{ g/cm}^3$). Los cristales de cuarzo (10-20 mm de diámetro) son resistentes a la temperatura ($<200 \text{ }^\circ\text{C}$) y están protegidos contra el sobrecalentamiento ($<100 \text{ }^\circ\text{C}$). La precisión del QCM $\pm$ de 0,1 nm, lo que lo hace adecuado para el monitoreo en tiempo real (velocidad de deposición de 0,1 a 5 nm/s).

El proceso comienza con la instalación del dispositivo. El QCM se fijó en una cámara de vacío (a 5-10 cm del sustrato) y los cristales se limpiaron previamente (etanol, $< \text{residual } 1 \text{ mg/cm}^2$). Bombeado al vacío a $<10^{-4} \text{ Pa}$ y frecuencia de cristal calibrada (error $<\pm 0,1 \text{ Hz}$). Durante la deposición (10-60 minutos), QCM registra el espesor en tiempo real (frecuencia 1 Hz) y controla la tasa de evaporación (0,1-5 nm/s). Una vez que se alcanza el espesor objetivo (100-500 nm), se detiene la deposición. Reemplazo de cristal (\$50/pieza por 100–200 ciclos) Exportación de datos del controlador para verificar la precisión de la deposición (desviación $<5\%$). El proceso debe estar limpio (polvo $< 0,1 \text{ mg/m}^3$). Las películas delgadas se probaron con SEM y elipsometría para detectar espesor (desviación $<5\%$) e índice de refracción (2.0-2.2).

La optimización de los parámetros clave es esencial para monitorear la efectividad. La frecuencia del cristal es de 5-10 MHz y la sensibilidad es pobre ($>1 \text{ nm}$) si es demasiado baja ($<5 \text{ MHz}$). La velocidad de deposición es de 0,1 a 5 nm/s, y el error es grande ($>10\%$) si es demasiado rápido ($>10 \text{ nm/s}$). El cristal está a 5-10 cm del sustrato y la señal es débil ($<80\%$) si está demasiado lejos ($>20 \text{ cm}$). La temperatura del escudo $<$ de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, y si es demasiado alta ($>150 \text{ }^\circ\text{C}$), el cristal se desafina (error $>5\%$). El grado de vacío $< 10^{-4} \text{ Pa}$, y la frecuencia de interferencia ($>1 \text{ Hz}$) es demasiado alta ($>10^{-3} \text{ Pa}$). El tiempo de monitoreo es de 10 a 60 minutos y la saturación del cristal (espesor $> 2000 \text{ nm}$) es demasiado larga ($> 4 \text{ horas}$). Las ventajas del equipo son la alta precisión ($\pm 0,1 \text{ nm}$) y el monitoreo en tiempo real (desviación $<5\%$). La inversión es moderada (5000-20.000 dólares americanos/unidad), y el funcionamiento es sencillo. Sin embargo, las desventajas incluyen la necesidad de reemplazar el cristal con frecuencia (cuesta \$ 50 / pieza). La deposición a alta temperatura ($>200 \text{ }^\circ\text{C}$) afecta la precisión ($>5\%$). QCM proporciona un control preciso del espesor para películas de tungsteno.

7.5 Equipo básico para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por deposición química de vapor

El amarillo de tungsteno (WO_3) se prepara por deposición química de vapor (CVD) con un precursor de tungsteno como WF_6 o $\text{W}(\text{CO})_6$ se utiliza como fuente de gas y se deposita en la superficie del sustrato por reacción química para formar películas delgadas o nanoestructuras de WO_3 (espesor 10-1000 nm,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tamaño de partícula 20-200 nm), que se utilizan ampliamente en electrocrómica (eficiencia de coloración $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$), fotocatalisis (eficiencia de degradación $>85\%$) y sensores (límite de detección $<1 \text{ ppm}$). El método CVD hace reaccionar un precursor de fase gaseosa con una superficie de sustrato para generar WO_3 , y el proceso requiere alto vacío ($<100 \text{ Pa}$), control preciso de temperatura ($300\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$) y control de flujo de gas ($<\pm 1\%$ de precisión) para garantizar una alta pureza ($>99,9\%$), uniformidad (desviación del espesor $<5\%$) y forma cristalina (monoclínica o amorfa) de la película. El equipo principal incluye la cámara de reacción, el sistema de suministro de gas, el sistema de calefacción, el sistema de vacío y la unidad de tratamiento de gases de escape, esta sección se centra en la cámara de reacción y el sistema de suministro de gas, y analiza su función, estructura, puntos de operación y características técnicas en detalle, combinado con datos profesionales y aplicaciones industriales.

7.5.1 Cámaras de reacción

La cámara de reacción es el equipo central para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por CVD, que se utiliza para proporcionar un entorno controlado para la reacción química de gases precursores (p. ej., WF_6) y gases reactivos (p. ej., O_2) en la superficie del sustrato para depositar películas delgadas de WO_3 (tasa de deposición de $0,1$ a 10 nm/s). Debe ser resistente a altas temperaturas ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$), resistente a la corrosión (HF , H_2) y alta estanqueidad (tasa de fuga $<10^{-8} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) para garantizar la calidad de la película (pureza $>99,9\%$) y la estabilidad del proceso.

La cámara de reacción (modelo CVD-300) consta de una cámara (cuarzo o acero inoxidable 316 L, volumen $0,1\text{-}10 \text{ L}$), soporte de sustrato (grafito o cerámica, área $10\text{-}500 \text{ cm}^2$), sistema de calentamiento (infrarrojo o resistivo, potencia $1\text{-}10 \text{ kW}$), distribuidor de gas (acero inoxidable 316L, diámetro interior $0,1\text{-}1 \text{ mm}$) y puerto de escape (PTFE o 316L, diámetro interior de $10\text{-}50 \text{ mm}$). El principio de funcionamiento se basa en una reacción en fase gaseosa en la que $\text{WF}_6 + \text{O}_2$ reacciona sobre un sustrato (vidrio FTO, $300\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$): $\text{WF}_6 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3 + 3\text{F}_2$ para generar una película WO_3 . La cámara de cuarzo (pureza $>99,9\%$) es resistente a altas temperaturas ($>1200 \text{ }^\circ\text{C}$) y corrosión ($\text{HF} < 1 \text{ ppm}$), y el distribuidor de gas garantiza un flujo de gas uniforme (desviación del campo de flujo $<5\%$). El stent base está recubierto con alúmina (pureza $>99,5\%$) para evitar la contaminación ($\text{C} < 5 \text{ ppm}$). El sistema de sellado (junta tórica, Viton) mantiene un vacío ($<100 \text{ Pa}$) y una tasa de fuga de $<10^{-8} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$.

El proceso comienza con la preparación de la cámara. Limpieza de cavidades (agua desionizada y etanol, $< \text{residuales } 1 \text{ mg/cm}^2$), limpieza ultrasónica basal (FTO, $10\text{-}100 \text{ cm}^2$) (40 kHz , 10 min), fijada al stent. La cámara se evacua a $<10 \text{ Pa}$ y se calienta a $300\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ (velocidad de calentamiento de $5\text{-}10 \text{ }^\circ\text{C/min}$). Se introducen precursores (WF_6 , caudales de 10 a 50 sccm) y O_2 (caudales de 50 a 200 sccm), las presiones de reacción son de 1 a 100 Pa , la deposición es de 10 a 60 minutos y los espesores de película son de 100 a 500 nm . Después de la deposición, la fuente de aire se apaga, se enfría a $<100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{-}10 \text{ }^\circ\text{C/min}$) y la presión atmosférica se restablece mediante N_2 de alta pureza ($99,999\%$). Limpieza de cavidades (purga de N_2 + limpieza con plasma, residual $<0,1 \text{ mg/cm}^2$). El proceso debe estar limpio (polvo $<0,1 \text{ mg/m}^3$). Se utilizaron microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para detectar la topografía (porosidad $<5\%$), la forma cristalina (monoclínica, espaciado de planos de $0,38 \text{ nm}$) y la banda prohibida ($2,6\text{-}2,8 \text{ eV}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La optimización de los parámetros clave es fundamental para el efecto de deposición. La temperatura de reacción es de 300 a 600 °C, con una deposición demasiado alta (>800 °C) con un aumento de subproductos ($\text{WO}_2 > 1\%$) y demasiado baja (<200 °C) y lenta (<0,1 nm/s). Presiones de 1 a 100 Pa, reacciones en fase gaseosa demasiado altas (>500 Pa) (partículas >1 μm), demasiado bajas (<0,1 Pa) y baja eficiencia de deposición (<50%). La relación de flujo de aire $\text{WF}_6:\text{O}_2=1:5-1:10$ es demasiado alta (>1:2), F_2 de corrosión (vida útil de la cavidad < 1000 horas), demasiado baja (<1:20) y reacción incompleta (WO_3 rendimiento <80%). La cavidad debe estar hecha de cuarzo ($\text{Si} < 5 \text{ ppm}$) con una tasa de fuga de sellado de $< 10^{-8} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$. El tiempo de deposición es de 10 a 60 minutos, y la película se agrieta (>5%) si es demasiado larga (>2 horas). La ventaja de la cámara de reacción es que el entorno es controlable (rendimiento > 95%) y es adecuada para WO_3 de alta pureza (>99,9%). La inversión es moderada (1-100.000 dólares/unidad) para apoyar al laboratorio y al piloto (0,1-10 L). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (0,5-2 kWh/m²). Limpieza compleja (0.5 horas por sesión, costo \$50). El subproducto (HF) debe ser tratado (costo \$20/m³). La cámara de reacción proporciona un entorno de reacción estable para la deposición de trióxido de tungsteno amarillo.

7.5.2 Sistemas de suministro de gas

El sistema de suministro de gas se utiliza en la preparación CVD de trióxido de tungsteno amarillo para la entrega precisa de gases precursores (p. ej., WF_6), gases de reacción (p. ej., O_2) y gases portadores (p. ej., N_2 o Ar), asegurando una distribución uniforme de los gases reactivos (desviación del flujo $\leq \pm 1\%$) y relaciones estequiométricas ($\text{WF}_6:\text{O}_2=1:5-1:10$). El sistema debe ser altamente preciso (control de flujo $\pm 0,1 \text{ sccm}$), resistencia a la corrosión (WF_6 , resistencia HF) y seguridad (tasa de fuga $< 10^{-9} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) para evitar la contaminación (Fe , $\text{C} < 5 \text{ ppm}$) y las fluctuaciones del proceso (desviación de deposición >5%).

El sistema de suministro de gas (modelo GS-500) consta de un cilindro de gas (acero inoxidable 316 L, volumen de 10 a 50 L, presión > 10 MPa), controlador de flujo másico (MFC, 1 a 500 sccm, precisión $\pm 0,5 \%$), tubería (PTFE o 316 L, diámetro interno de 2 a 10 mm), válvula (316 L, > de sellado del 99,9%) y regulador de presión (precisión $\pm 0,1 \text{ MPa}$). El principio de funcionamiento se basa en que el MFC regula con precisión el flujo de gas, WF_6 (punto de ebullición 17 °C, pureza >99,9%) sale del cilindro, se mezcla con O_2 (pureza > 99,999%) y N_2 (gas portador, pureza >99,999%) y se canaliza a la cámara de reacción (presión 1-100 Pa). Tubo de PTFE (resistente a HF, tasa de corrosión < 0,01 mm/año) garantiza una baja contaminación ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Los dispositivos de seguridad incluyen detección de fugas (detección de fugas He, $< 10^{-9} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) y válvula de cierre de emergencia (respuesta <0,1 segundos).

El proceso comienza con la preparación del gas. Los cilindros (WF_6 , O_2 , N_2) comprueban la presión (1-10 MPa) y se conectan al MFC (precalibrado, error $\leq \pm 0,5\%$). Limpieza de tuberías y válvulas (purga de N_2 , <0,1 mg/cm² residual), evacuación del sistema a <10 Pa, detección de fugas ($< 10^{-9} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$). Ajuste el caudal WF_6 10-50 sccm, el caudal de O_2 50-200 sccm, el caudal de N_2 100-500 sccm, la presión total 1-100 Pa. Después de calentar la cámara a 300-600 °C, se abre la válvula, la mezcla de gases entra en la cámara y se deposita durante 10-60 minutos (espesor de 100-500 nm). Después de la deposición, cierre

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

el WF_6 y purgue la tubería con N_2 (500 sccm, 5 min). Los cilindros se almacenan en una campana extractora (500 m^3/h) y los gases de escape (HF , F_2) son absorbidos por la solución cáustica (eficiencia >99%). Calibración MFC (cada 6 meses, costo \$100). Las películas delgadas se probaron mediante SEM y XRD para determinar la uniformidad (desviación <5%) y la forma cristalina (relación monoclinica > 80%).

La optimización de los parámetros clave es crucial para la eficacia del suministro de gas. Caudal WF_6 10–50 sccm, reacciones secundarias demasiado altas (>100 sccm), reacciones secundarias (F_2 >10 ppm), deposición lenta demasiado baja (<5 sccm), deposición lenta (<0,1 nm/s). Caudal de O_2 50–200 sccm, oxidación excesiva (>500 sccm), demasiado baja (<20 sccm), WO_3 incompleto (rendimiento <80%). Caudal de N_2 100–500 sccm, reacción de dilución demasiado alta (>1000 sccm) (eficiencia < 70%). La precisión de MFC $\pm 0,5\%$ y el error de $\pm 2\%$ conduce a una deposición desigual (>10%). El material de la tubería debe ser de PTFE (Fe <5 ppm), presión de 1 a 100 Pa y formación de partículas (>1 μm) si es demasiado alto (>500 Pa). La eficiencia del tratamiento de gases de escape > del 99% y la emisión < de 1 mg/m^3 . Las ventajas del sistema de suministro de gas son el flujo preciso (desviación $\leq \pm 1\%$) y la deposición estable (rendimiento > 95%). La inversión es moderada (50 millones – 50.000 dólares estadounidenses/conjunto), adecuada para una variedad de precursores (WF_6 , $\text{W}(\text{CO})_6$). Sin embargo, sus desventajas incluyen la alta toxicidad de WF_6 (requiere protección, cuesta \$200 por visita). Las tuberías son susceptibles a la corrosión (HF , vida útil < 2 años). Alto costo del tratamiento de los gases de escape (\$20/ m^3). El sistema de suministro de gas proporciona un control preciso del aire comprimido para la deposición de xantona.

7.5.3 Sistemas de calefacción

El sistema de calentamiento se utiliza para proporcionar un entorno de alta temperatura (300–800 $^{\circ}\text{C}$) para la cámara de reacción y el sustrato en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por CVD, y para promover la reacción química de precursores (p. ej., WF_6) y gases reactivos (p. ej., O_2) en la superficie del sustrato para formar películas delgadas de WO_3 (tasa de deposición de 0,1–10 nm/s). El sistema debe tener un control preciso de la temperatura (desviación $\leq \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), resistencia a altas temperaturas (>1000 $^{\circ}\text{C}$) y transferencia de calor eficiente (eficiencia > 90%) para garantizar la forma cristalina (relación monoclinica >80%) y la adhesión (>5 MPa) de la película.

Los tipos comunes de sistemas de calefacción (modelo HT-CVD-600) incluyen el calentamiento por resistencia y el calentamiento por infrarrojos, que se usa ampliamente debido a su estabilidad y uniformidad. La estructura consta de un elemento calefactor (varilla de carbono y silicio o aleación de nicromo con una potencia de 1 a 10 kW), un cuerpo de horno de calentamiento (cerámica de cuarzo o alúmina, resistente a temperaturas > 1200 $^{\circ}\text{C}$), un termopar (tipo K, precisión $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), un termostato (PID, precisión $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) y una capa de aislamiento térmico (silicato de aluminio, espesor de 50 a 100 mm, conductividad térmica <0,1 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$). El principio de funcionamiento se basa en la conversión electrotérmica, en la que el elemento calefactor se calienta a 300–600 $^{\circ}\text{C}$ y el calor se transfiere al sustrato (vidrio FTO) por radiación y convección, impulsando la reacción: $\text{WF}_6 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3 + 3\text{F}_2$. El cuerpo del horno de cuarzo (pureza > 99,9%) es resistente a la corrosión (resistente a HF) y la capa de aislamiento

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

térmico reduce la pérdida de calor ($<10\%$). El termopar está incrustado en el soporte del sustrato ($a < 5$ mm del sustrato) y la temperatura se controla en tiempo real (frecuencia 1 Hz).

El proceso comienza con la preparación del sustrato. Vidrio FTO ($10-100\text{ cm}^2$) ultrasonificado (40 kHz , 10 min) y fijado a un stent intracavitario (grafito, pureza $> 99,5\%$). La cámara se evacua a $<10\text{ Pa}$, se cierra la válvula, se activa el sistema de calefacción, la temperatura se ajusta a $300-600\text{ }^\circ\text{C}$ (velocidad de calentamiento de $5-10\text{ }^\circ\text{C/min}$) y la temperatura se precalienta durante $10-20$ minutos (desviación $\leq \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$). Se introdujeron WF_6 ($10-50\text{ sccm}$) y O_2 ($50-200\text{ sccm}$) y se depositaron durante $10-60$ minutos con espesores de película de $100-500\text{ nm}$. Después de la deposición, el calor se apaga y se enfría a $<100\text{ }^\circ\text{C}$ ($5-10\text{ }^\circ\text{C/min}$ N_2 500 sccm). Limpieza de hornos (purga de N_2 , $<0,1\text{ mg/cm}^2$ residual), calibración de termopares (mensual, error $\leq \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$). El proceso debe estar limpio (polvo $< 0,1\text{ mg/m}^3$). La película delgada se detectó por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para detectar la forma cristalina (monoclínica, espaciamento plano de $0,38\text{ nm}$) y la morfología (porosidad $<5\%$).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la calidad del depósito. Temperaturas de 300 a $600\text{ }^\circ\text{C}$, subproductos demasiado altos ($>800\text{ }^\circ\text{C}$) ($\text{WO}_2 > 1\%$), deposición lenta ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) ($<0,1\text{ nm/s}$). La precisión del control de temperatura es de $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ y la desviación de $\geq \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ conduce a una forma de cristal desigual (relación monoclínica $<70\%$). La velocidad de calentamiento es de 5 a $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, la tensión basal (grieta $>5\%$) que es demasiado rápida ($>20\text{ }^\circ\text{C/min}$) es demasiado rápida y la ineficiencia es baja ($<80\%$) ($<2\text{ }^\circ\text{C/min}$). Potencia calorífica de 1 a 10 kW , alto consumo de energía ($>2\text{ kWh/m}^2$) sobre alto ($>15\text{ kW}$). El cuerpo del horno está hecho de cuarzo ($\text{Si} < 5\text{ ppm}$) y la pérdida de la capa de aislamiento es del $<10\%$. El tiempo de deposición es de 10 a 60 minutos, y la película está suelta (porosidad $>10\%$) si es demasiado larga (>2 horas). Las ventajas del sistema de calefacción son el control preciso de la temperatura (desviación $\leq \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) y la compatibilidad con WO_3 de alta calidad (pureza $> 99,9\%$). La inversión es moderada ($5.000-20.000$ dólares estadounidenses/unidad) y la vida útil es larga (> 5.000 horas). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía ($0,5-2\text{ kWh/m}^2$). Se requieren precauciones para el funcionamiento a alta temperatura (costo $\$ 100 / \text{hora}$). El aislamiento necesita mantenimiento (anualmente, a un costo de $\$200$). El sistema de calefacción proporciona un entorno estable a alta temperatura para la deposición de tungsteno.

7.5.4 Sistemas de vacío

El sistema de vacío proporciona un entorno de baja presión ($1-100\text{ Pa}$) en la preparación de CVD de tungsteno, reduce las colisiones en fase gaseosa (camino libre medio $> 10\text{ cm}$) y garantiza una transferencia eficiente de gases precursores al sustrato (eficiencia de deposición $>95\%$). El sistema requiere una alta velocidad de bombeo ($>100\text{ L/s}$) y una baja tasa de fuga ($<10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) y estabilidad (5000 horas de funcionamiento continuo) para evitar la oxidación ($\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$) y la contaminación ($\text{Fe} < 5\text{ ppm}$).

El sistema de vacío (modelo VS-CVD-500) consta de una cámara de vacío (acero inoxidable de 316 L , volumen de $0,1$ a 10 L), bomba mecánica (velocidad de bombeo de 10 a $50\text{ m}^3/\text{h}$, vacío máximo de 1 Pa),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

bomba molecular (velocidad de bombeo de 500 a 2000 L/s, vacío máximo $<10^{-6}$ Pa), válvula (316 L, tasa de sellado $>99,9\%$), vacuómetro (termopar + ionización, precisión $\pm 1\%$) y trampa de frío (nitrógeno líquido, -196°C). El principio de funcionamiento se basa en la aspiración multietapa, con bombas mecánicas que bombean grueso a 1-10 Pa y bombas moleculares que bombean finamente a <10 Pa, manteniendo la presión de reacción (1-100 Pa). La cámara de vacío 316L (Ra pulido $<0,5\text{ }\mu\text{m}$) reduce la adsorción ($\text{H}_2\text{O}<1\text{ ppm}$) y la trampa fría captura los subproductos volátiles ($\text{HF}<1\text{ ppm}$). Los dispositivos de seguridad incluyen protección contra sobretensiones ($>500\text{ Pa}$ de apagado) y detección de tasa de fugas (detección de fugas He, $<10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$).

El proceso comienza con la preparación de la cámara. Limpieza de la cámara de vacío (etanol, $<$ residual $1\text{ mg}/\text{cm}^2$), sustrato de montaje (FTO, $10\text{--}100\text{ cm}^2$). Cierre la válvula, ponga en marcha la bomba mecánica (5–10 min, 1 Pa) y cambie la bomba molecular (10–20 min, <10 Pa). Monitorización del calibre (1 Hz) y mantenimiento de 1–100 Pa (fluctuación $\leq\pm 5\%$) durante la deposición (WF_6+O_2 , 10–60 min). Después de la deposición, se eliminó N_2 de alta pureza (99,999%, $0,1\text{--}1\text{ Pa}/\text{min}$) y se restableció la presión normal. Mantenimiento del conjunto de bombas (\$1000 de costo de reemplazo de aceite por 50 horas) Vaciado de trampas frías (\$20 de costo de nitrógeno líquido por lote). El proceso debe estar limpio (polvo $<0,1\text{ mg}/\text{m}^3$). La uniformidad (desviación del espesor $<5\%$) se detecta mediante SEM de la película.

La optimización de los parámetros clave es crucial para la eficacia del vacío. La presión era de 1 a 100 Pa, demasiado alta ($>500\text{ Pa}$) para la generación de partículas ($>1\text{ }\mu\text{m}$), demasiado baja ($<0,1\text{ Pa}$) para la deposición lenta ($<0,1\text{ nm}/\text{s}$). Velocidad de bombeo de 500 a 2000 L/s, demasiado baja ($<100\text{ L}/\text{s}$) y bombeo lento (>30 minutos). Tasa de fuga $<10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$, contaminación demasiado alta ($>10^{-7}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) ($\text{O}_2>1\text{ ppm}$). La temperatura de la trampa fría es de $<-150^{\circ}\text{C}$ y la eficiencia de captura es baja ($<80\%$) si es demasiado alta ($>-100^{\circ}\text{C}$). El material de la cámara de vacío debe ser de 316L ($\text{Fe}<5\text{ ppm}$). El tiempo de funcionamiento es de 20 a 90 minutos y el consumo de energía es alto ($>1\text{ kWh}/\text{L}$) durante mucho tiempo (>4 horas). La ventaja del sistema de vacío es el alto vacío ($<10\text{ Pa}$) y el soporte de WO_3 de alta calidad (pureza $>99,9\%$). La velocidad de bombeo es rápida (<30 minutos) y adecuada para pruebas medias ($0,1\text{--}10\text{ L}$). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía ($0,5\text{--}2\text{ kWh}/\text{L}$). La inversión es grande (entre 5 y 200.000 dólares/juego) y el mantenimiento de la bomba molecular es complejo (2.000 dólares por 2 años). El sistema de vacío proporciona un entorno limpio y de baja presión para la deposición de tungsteno.

7.5.5 Sistema de tratamiento de los gases de escape

El sistema de tratamiento de gases de cola se utiliza para capturar y neutralizar los subproductos de la reacción (por ejemplo, HF, F_2) y los precursores no reaccionados (WF_6) en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por el método CVD, asegurando que la emisión cumpla con los estándares ambientales ($\text{HF}<1\text{ mg}/\text{m}^3$, $\text{F}_2<0,1\text{ ppm}$). El sistema debe ser altamente absorbente ($>99\%$), resistente a la corrosión (resistente a HF, H_2) y seguro (tasa de fuga $<10^{-9}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) para proteger el equipo (tasa de corrosión $<0,01\text{ mm}/\text{año}$) y el medio ambiente.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El sistema de tratamiento de gases de escape (modelo EGS-200) consta de una torre de absorción (acero inoxidable o PTFE de 316 L, volumen de 10 a 100 L), tanque de lejía (solución de NaOH, concentración de 0,1 a 1 mol/L), bomba de pulverización (caudal de 1 a 10 L/min, potencia de 0,5 a 2 kW), filtro de carbón activado (tamaño de poro de 0,1 a 1 μm , tasa de adsorción > 95%) y conducto de escape (PTFE, diámetro interior 10–50 mm). El principio de funcionamiento se basa en la neutralización química, donde HF y F₂ generan NaF y H₂O por pulverización (NaOH, pH 10-12): $\text{HF} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{F}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$. El filtro de carbón activado captura la materia orgánica residual ($\text{W}(\text{CO})_6 < 1 \text{ ppm}$). La tubería de PTFE (resistente a HF) garantiza una baja contaminación ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Los dispositivos de seguridad incluyen monitoreo de pH (precisión ± 0.1) y alarma de fugas (activación de $\text{HF} > 1 \text{ ppm}$).

El proceso de operación comienza con el inicio del sistema. La piscina cáustica se inyectó con NaOH (0,5 mol/L, 80-90% de llenado) y se limpió en la columna de absorción (agua desionizada, < residual 1 mg/cm²). Se deposita la cámara (WF₆+O₂, 10-60 min), los gases de escape (HF, F₂, caudal de 10-100 L/min) entran en la torre de absorción y se acciona la bomba de pulverización (caudal de 2-5 L/min). Después de la neutralización, se recoge el líquido residual (pH 6-8) ($\text{NaF} < 100 \text{ ppm}$) y el gas se filtra a través de carbón activado (descarga < 1 mg/m³). Reposición de lejía (\$10 por lote), reemplazo de carbón activado (\$100 por hora, \$50 costo). Inspección de tuberías (semanal, tasa de fugas < 10⁻⁹ Pa·m³/s). El proceso necesita ser ventilado (500-2000 m³/h). La calidad de la película se verificó por SEM (porosidad < 5%) y el líquido residual se detectó por ICP-MS ($\text{F}^- < 100 \text{ ppm}$).

La optimización de los parámetros clave es crucial para la eficacia del tratamiento. Concentración de NaOH de 0,1-1 mol/L, corrosión de tuberías demasiado alta (>2 mol/L) (>0,1 mm/año), demasiado baja (<0,05 mol/L) y baja eficiencia de neutralización (<90%). Caudales de pulverización de 2 a 5 L/min, demasiado altos (>10 L/min), derrochadores (costo > 0,1 USD/L), demasiado bajos (<1 L/min) y absorción incompleta ($\text{HF} > 1 \text{ ppm}$). El volumen de la torre de absorción es de 10 a 100 L, y la capacidad es baja (<50 L/min) si es demasiado pequeña (<5 L). El tamaño de poro del carbón activado es de 0,1 a 1 μm , y la tasa de adsorción es baja (<80%) cuando es demasiado grande (>2 μm). Caudal de gases de escape 10–100 L/min, sobrecarga (> 200 L/min) (caudal > 1 mg/m³). El material de la tubería debe ser PTFE ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). La ventaja del sistema de tratamiento es su alta eficiencia (>99%) y el cumplimiento de las normas medioambientales ($\text{HF} < 1 \text{ mg/m}^3$). La inversión es moderada (1-50.000 dólares estadounidenses/unidad) y la vida útil es larga (>5 años). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (0,1-0,5 kWh/m³). La lejía y el carbón activado deben reemplazarse regularmente (cuesta \$ 50 / lote). El tratamiento de HF necesita ser protegido (costo 100 USD/hora). El sistema de tratamiento de gases de escape proporciona protección ambiental para la deposición de trióxido de tungsteno amarillo.

7.6 Equipo básico para la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por el método de plantilla biológica

Yellowsten (WO₃) utiliza biomateriales naturales o sintéticos (p. ej., celulosa, proteínas o membranas bacterianas) como plantillas mediante el método de bioplantillas, combinados con precursores de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungsteno (p. ej., Na_2WO_4 o WCl_6) mediante impregnación, deposición y tratamiento térmico para formar nanoestructuras de WO_3 con morfologías específicas (tamaño de partícula de 20 a 200 nm, tamaño de poro de 5 a 100 nm). Este método es ampliamente utilizado en fotocátalisis (eficiencia de degradación >85%), electrocrómico (eficiencia de coloración >50 cm^2/C) y sensores (límite de detección <1 ppm), y ha llamado la atención por su respeto al medio ambiente (dosificación química < 50 g/L) y controlabilidad morfológica (porosidad >50%). El proceso requiere condiciones de reacción suaves (temperatura < 100 °C, pH 4-10), resistencia a la corrosión (resistencia a ácidos y álcalis débiles) y alta uniformidad (desviación de la concentración <5%) para garantizar una alta pureza (>99,9%) y precisión estructural (desviación de la topografía <10%) de WO_3 . El equipo central incluye recipientes de reacción, equipos de calentamiento y equipos de agitación, y esta sección analiza su función, estructura, puntos operativos y características técnicas en detalle, combinados con datos profesionales y aplicaciones de laboratorio.

7.6.1 Recipientes de reacción

El recipiente de reacción se utiliza para transportar plantillas biológicas (p. ej., papel de filtro de celulosa, tamaño de poro de 0,1 a 10 μm), soluciones precursoras (p. ej., Na_2WO_4 , 0,01 a 0,1 mol/L) y medios de reacción (agua o etanol) en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de plantilla biológica, lo que permite la impregnación de la plantilla y la deposición de WO_3 (rendimiento >90%). Los recipientes deben ser resistentes a la corrosión (pH 4-10), altamente herméticos (tasa de fuga <0,01 mL/min) y baja contaminación (Fe, C <5 ppm) para evitar impurezas que afecten la pureza de WO_3 .

El recipiente de reacción (modelo RC-500) suele ser un vaso de precipitados de vidrio o un tanque de politetrafluoroetileno (PTFE), y consta de un cuerpo de recipiente (vidrio o PTFE, volumen de 0,1 a 10 L), tapa de sellado (junta tórica de silicona, resistencia a la presión de 0,1 MPa), soporte (acero inoxidable 316 L o PTFE, placa de rodamiento de 10 a 100 cm^2) y puerto de muestreo (PTFE, diámetro interior de 5 a 10 mm). El principio de funcionamiento se basa en la impregnación en solución, en la que la plantilla biológica adsorbe tungstato (WO_4^{2-}) en una solución de Na_2WO_4 (pH 4-7) y posteriormente genera WO_3 por acidificación (HCl , pH 4-6) o tratamiento térmico (200-500°C): $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Los envases de vidrio (pureza > 99,5%) o PTFE (resistente al pH 1-14) garantizan una baja contaminación (Fe <5 ppm). El stent mantiene la plantilla en su lugar y mantiene una inmersión uniforme (desviación del nivel de líquido <1 mm). La tapa sellada evita la volatilización (pérdida de etanol <1%).

El proceso comienza con la preparación de la plantilla. Papel de filtro de celulosa (0,1-1 mm de grosor) o membrana bacteriana (1-10 μm de grosor) limpiado (agua desionizada, < residual 1 mg/ cm^2) y fijado en el stent. El Na_2WO_4 (pureza >99,5%) se disuelve en agua desionizada (conductividad < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 0,01-0,1 mol/L) y se vierte en un recipiente (50-80% de llenado). La plantilla se maceró durante 1-24 horas (agitada a 50-200 rpm), el HCl (0,1 mol/L, velocidad de goteo 0,1-0,5 mL/min) se añadió lentamente a un pH de 4-6, y la deposición de H_2WO_4 se formó después de 1-4 horas de reacción. La plantilla se retiró, se lavó con agua (Na^+ , Cl^- <10 ppm) y se transfirió a un tratamiento térmico (200-500 °C). Lavado de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

envases (etanol, < residuales 1 mg/cm²). El proceso requiere ventilación (volumen de aire de 200 a 500 m³/h) y control de la neblina ácida (HCl<1 mg/m³). Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) para detectar morfología (porosidad >50%) y forma cristalina (monoclínico, espaciamiento plano de 0,38 nm).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la eficacia de la reacción. El pH de la solución 4-6 es demasiado alto (>8) para una menor deposición (rendimiento < 70%) y demasiado bajo (<3) para la degradación de la plantilla (porosidad <30%). El tiempo de maceración es de 1 a 24 horas, la plantilla está saturada (desperdiciada > 10%) durante demasiado tiempo (>48 horas) y la deposición desigual (desviación >20%) durante demasiado tiempo (<1 hora). La tasa de llenado del recipiente es del 50-80% y la reacción es desigual (desviación de la concentración > 10%) si es demasiado alta (>90%). Temperatura de 20 a 60 °C, demasiado alta (>80 °C) y daño de la plantilla (>10%). El recipiente debe estar hecho de vidrio o PTFE (Fe<5 ppm) con una tasa de fuga de < 0,01 mL/min. La ventaja del reactor es su facilidad de operación (inversión de 100 a 1000 dólares por unidad) y su idoneidad para ensayos pequeños (0,1 a 10 L/lote). Alta pureza (Fe<5 ppm) con soporte para una amplia gama de plantillas (celulosa, proteína). Sin embargo, sus desventajas incluyen una capacidad limitada (<10 L) y poco apta para la producción en masa. Mala consistencia de la operación manual (desviación > 10%). Tiempo de limpieza (0,5 horas cada vez). El recipiente de reacción proporciona un entorno de reacción suave para el método de bioplantilla de trióxido de tungsteno amarillo.

7.6.2 Equipos de calefacción

El equipo de calentamiento se utiliza para controlar la temperatura de reacción (20-60 °C), el secado de la plantilla (60-100 °C) y el tratamiento térmico (200-500 °C) en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de plantilla biológica para promover la deposición de precursores (rendimiento > 90%) y la cristalización de WO (relación monoclínica > 80%). El equipo necesita un control preciso de la temperatura (desviación $\leq \pm 1$ °C), resistencia a la corrosión (resistencia al vapor de agua) y calentamiento uniforme (desviación $\leq \pm 2$ °C) para evitar daños en la plantilla (<10%) y agrietamiento de la película (<2%).

El equipo de calefacción (modelo MFL-1200) incluye un baño de agua termostático (reacción en solución) y un horno de mufla (tratamiento térmico). La construcción del horno de mufla consta de un cuerpo de horno (acero inoxidable 304, volumen de 10 a 100 L), un elemento calefactor (varilla de silicio y carbono, potencia de 1 a 5 kW), una cámara del horno (cerámica de alúmina, resistencia a la temperatura > 1200 °C), termostato (PID, precisión ± 1 °C) y aislamiento térmico (silicato de aluminio, espesor de 50 mm). El principio de funcionamiento se basa en el calentamiento por resistencia, donde el horno se calienta a 200-500 °C, el H₂WO₄ se descompone en WO₃: H₂WO₄ → WO₃ + H₂O, y la plantilla (celulosa) se quema para formar una estructura porosa (tamaño de poro 5-100 nm). Horno de alúmina (pureza > 99,5%) para evitar la contaminación (Al<5 ppm). El aislamiento térmico reduce la pérdida de calor (<10%). Los dispositivos de seguridad incluyen protección contra sobrecalentamiento (> apagado a 600 °C) y rejillas de ventilación (de 10 a 50 mm de diámetro).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El proceso comienza con el calentamiento de la solución. El baño de agua se estableció a 20-60 °C (desviación $\leq \pm 0,5$ °C), se impregnó con una solución de Na_2WO_4 (0,01-0,1 mol/L) y la reacción de la plantilla se mantuvo durante 1-24 horas. Una vez retirada la plantilla, se coloca en un baño de agua (60-80 °C, 2-4 horas) para que se seque (contenido de humedad $< 5\%$). La plantilla de secado se coloca en un horno de mufla a 200-500 °C (velocidad de calentamiento de 2-5 °C/min), se somete a un tratamiento térmico de 1-4 horas, se quema la plantilla y se forma WO_3 (superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$). Enfriar a < 100 °C (3-5 °C/min a N_2 100 sccm). Limpieza de hornos (aire comprimido, $< \text{residuales } 0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$). El proceso necesita ser ventilado (200-500 m^3/h). La porosidad ($> 50\%$), la polimorfa (monoclínica) y la superficie específica (20-80 m^2/g) se midieron mediante SEM, XRD y BET.

La optimización de los parámetros clave es crucial para la calidad de WO_3 . La temperatura de tratamiento térmico es de 200 a 500 °C, demasiado alta (> 600 °C) el grano crece ($> 500 \text{ nm}$), demasiado baja (< 150 °C) la cristalización es incompleta (amorfa $> 50\%$). La velocidad de calentamiento es de 2-5 °C/min y la plantilla se agrieta ($> 5\%$) demasiado rápido (> 10 °C/min). La precisión del control de temperatura ± 1 °C, y la desviación es de $> \pm 5$ °C, y la morfología es desigual (desviación del diámetro de los poros $> 20\%$). Volumen del horno de 10 a 100 L, demasiado pequeño (< 5 L) y pocos lotes ($< 10 \text{ cm}^2$). La temperatura de secado es de 60-80 °C y la plantilla se contrae ($> 10\%$) si es demasiado alta (> 100 °C). La cámara del horno debe estar hecha de alúmina ($\text{Al} < 5 \text{ ppm}$). Las ventajas del sistema de calefacción son el amplio rango de temperatura (20-500 °C) y el apoyo a la cristalización (rendimiento $> 95\%$). La inversión es moderada (entre 1.000 y 5.000 dólares por unidad) y el mantenimiento es sencillo (unos 200 dólares al año). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía (0,5-2 kWh/kg). Protección contra altas temperaturas (costo: \$50 por vez). Los hornos pequeños no son adecuados para la producción en masa ($> 100 \text{ cm}^2$). Los equipos de calefacción proporcionan un soporte clave para el control de la topografía de tungsteno.

7.6.3 Equipo de mezcla

El equipo de agitación se utiliza para mezclar la solución precursora (Na_2WO_4 , 0,01-0,1 mol/L), el acidificante (HCl, pH 4-6) y la suspensión de plantilla (por ejemplo, lechada de celulosa) en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de plantilla biológica, asegurando una dispersión uniforme de los reactivos (desviación de la concentración $< 5\%$) y la consistencia de la impregnación de la plantilla (desviación de la deposición $< 10\%$). El equipo debe ser de cizallamiento leve (50-500 rpm), resistente a la corrosión (pH 4-10) y de baja contaminación (Fe, C $< 5 \text{ ppm}$) para proteger la plantilla biológica (daño $< 5\%$).

El equipo de mezcla (modelo MS-200) suele ser un agitador magnético y consta de un motor de accionamiento (potencia de 0,05 a 0,5 kW), una barra de agitación magnética (recubierta de PTFE, longitud de 20 a 50 mm), un recipiente (vidrio, volumen de 0,1 a 10 L) y un módulo de control de velocidad (50 a 1000 rpm, precisión $\pm 1\%$). El principio de funcionamiento se basa en un campo magnético que hace girar la barra de agitación, generando un campo de flujo (velocidad de cizallamiento de 1 a 10 s^{-1}) y mezclando Na_2WO_4 con HCl para formar H_2WO_4 , que se adsorbe en la superficie de la plantilla. Barras de agitación de PTFE (pH 1-14, coeficiente de fricción $< 0,1$) para evitar la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

contaminación ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Los recipientes de vidrio (pureza $> 99,5\%$) favorecen reacciones suaves (pH 4-10). El módulo de control de velocidad garantiza un campo de flujo uniforme (número de Reynolds > 100).

El proceso comienza con la preparación de la solución. El Na_2WO_4 (pureza $> 99,5\%$) se disuelve en agua desionizada (conductividad $< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$, $0,01\text{-}0,1 \text{ mol/L}$) y se vierte en un recipiente de vidrio (50-80% de llenado). Agregue la plantilla (por ejemplo, celulosa, $0,1\text{-}1 \text{ g/L}$), comience a agitar ($100\text{-}300 \text{ rpm}$) y disperse durante 10-20 minutos (dispersión $> 95\%$). Se añadió HCl ($0,1 \text{ mol/L}$, velocidad de infusión de $0,1\text{-}0,5 \text{ mL/min}$) a pH 4-6 y se agitó durante 1-4 horas para adsorber H_2WO_4 (tasa de deposición $> 90\%$). La solución se dejó reposar o se filtró, y la plantilla se lavó con agua ($\text{Cl}^- < 10 \text{ ppm}$). Lavado de barras y recipientes (etanol, $< \text{residuales } 1 \text{ mg/cm}^2$). El proceso requiere ventilación (volumen de aire $200 \text{ m}^3/\text{h}$) y control de neblina ácida ($\text{HCl} < 1 \text{ mg/m}^3$). Se utilizó la dispersión dinámica de la luz (DLS) y UV-Vis para detectar la homogeneidad de la solución (desviación $< 5\%$) y la eficiencia de deposición ($> 90\%$).

La optimización de los parámetros críticos es fundamental para la calidad de la reacción. Velocidad de agitación de 100 a 300 rpm, daño de plantilla demasiado alto ($> 500 \text{ rpm}$) ($> 10\%$), mezcla desigual demasiado baja ($< 50 \text{ rpm}$) (desviación $> 10\%$). pH 4-6, deposición demasiado alta (> 8), deposición ($< 70\%$), degradación de molde demasiado baja (< 3) ($> 10\%$). La temperatura de la solución es de 20 a 40°C y la plantilla se desnaturaliza ($> 5\%$) si es demasiado alta ($> 60^\circ\text{C}$). La longitud de la barra agitadora es de 20 a 50 mm y el campo de flujo es débil (dispersión $< 90\%$) si es demasiado corto ($< 10 \text{ mm}$). La tasa de llenado del contenedor es del 50-80%, el sobrellenado ($> 90\%$) el desbordamiento (pérdida $> 1\%$). El material es PTFE ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Las ventajas del tiempo de agitación son la mezcla homogénea (dispersión $> 95\%$), el manejo suave (daño de la plantilla $< 5\%$). Baja inversión (\$200–1000/unidad), adecuado para pruebas a pequeña escala ($0,1\text{--}10 \text{ L}$). Sin embargo, sus desventajas incluyen un mayor consumo de energía ($0,05\text{-}0,1 \text{ kWh/L}$). La gran capacidad ($> 10 \text{ L}$) requiere mezcla mecánica (inversión $> \$2,000$). La limpieza manual requiere mucho tiempo. El equipo de agitación proporciona un entorno homogéneo para la reacción de la plantilla de trióxido de tungsteno amarillo.

7.6.4 Equipo de control de temperatura

El equipo de control de temperatura se utiliza para controlar con precisión la temperatura ($20\text{-}60^\circ\text{C}$), el secado de la plantilla ($60\text{-}100^\circ\text{C}$) y el tratamiento térmico ($200\text{-}500^\circ\text{C}$) de la solución de reacción en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de plantilla biológica para promover la deposición de precursores (rendimiento $> 90\%$), el secado de la plantilla (contenido de humedad $< 5\%$) y la cristalización WO (relación monoclinica $> 80\%$). El equipo debe proporcionar un control de temperatura de alta precisión (desviación $\leq \pm 1^\circ\text{C}$), resistencia a la corrosión (resistencia al vapor de agua, ácido débil) y calentamiento uniforme (desviación $\leq \pm 2^\circ\text{C}$) para evitar daños en la plantilla ($< 5\%$) y agrietamiento de la película ($< 2\%$).

El equipo de control de temperatura incluye un baño de agua termostático (Reacción y Secado, Modelo HH-4) y un horno de mufla (Tratamiento Térmico, Modelo MFL-1200). La estructura termostática del baño de agua consta de un fregadero (acero inoxidable 304, volumen 5-50 L), tubo calefactor (nicromo,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

potencia 0,5-2 kW), bomba de circulación (caudal 1-5 L/min), termostato (PID, precisión $\pm 0,5$ °C) y dispositivo de seguridad (protección contra sobrecalentamiento, apagado > 85 °C). La construcción del horno de mufla consta de una cámara de horno (cerámica de alúmina, volumen de 10 a 100 L, resistencia a la temperatura > 1200 °C), elemento calefactor (varilla de carbono de silicio, potencia de 1 a 5 kW), termopar (tipo K, precisión $\pm 0,5$ °C), termostato (PID, precisión ± 1 °C) y aislamiento térmico (silicato de aluminio, espesor 50 mm). El principio de funcionamiento se basa en la conversión electrotérmica y la alta capacidad calorífica del baño de agua a través del agua ($4,18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$). Mantenido a $20-100$ °C, el horno de mufla se calienta a $200-500$ °C por radiación, lo que impulsa la descomposición de H_2WO_4 : $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. El acero inoxidable 304 (tasa de corrosión $< 0,01$ mm/año) y la alúmina garantizan una baja contaminación ($\text{Fe}, \text{Al} < 5$ ppm).

El procedimiento comienza con una reacción de solución. Se inyectó agua desionizada (conductividad $< 10 \mu\text{S/cm}$, tasa de llenado del 80-90%) en el baño de agua, se ajustó a $20-60$ °C y se precalentó durante 10-20 minutos (desviación $< \pm 0,5$ °C). El recipiente de reacción (que contenía Na_2WO_4 , $0,01-0,1$ mol/L y plantilla) se colocó en un baño de agua y se sumergió durante 1-24 horas (agitado a 100-300 rpm). La plantilla se retiró y se colocó en un baño de agua ($60-80$ °C, 2-4 horas) para que se secase (contenido de humedad $< 5\%$). La plantilla seca se transfiere a un horno de mufla a $200-500$ °C ($2-5$ °C/min) y se somete a un tratamiento térmico durante 1-4 horas para quemar la plantilla (celulosa) y formar un WO_3 poroso (tamaño de poro de 5-100 nm). Enfriar a < 100 °C ($3-5$ °C/min a N_2 100 sccm). Limpieza de equipos (drenaje en baño de agua, aire comprimido de horno de mufla, $< 0,1 \text{ mg/cm}^2$ residual). El proceso necesita ser ventilado ($200-500 \text{ m}^3/\text{h}$). La porosidad ($> 50\%$), la polimorfa (monoclínica) y la superficie específica ($20-80 \text{ m}^2/\text{g}$) se midieron mediante SEM, XRD y BET.

La optimización de los parámetros clave es crucial para la calidad de WO_3 . La temperatura de reacción es de 20 a 60 °C, demasiado alta (> 80 °C) para la desnaturalización de la plantilla ($> 5\%$), demasiado baja (< 10 °C) para una deposición lenta (> 24 horas). La temperatura de secado es de $60-80$ °C y la plantilla se contrae ($> 10\%$) si es demasiado alta (> 100 °C). La temperatura de tratamiento térmico es de 200 a 500 °C, demasiado alta (> 600 °C) con un gran crecimiento de grano ($> 500 \text{ nm}$), demasiado baja (< 150 °C) y alta proporción amorfa ($> 50\%$). La precisión del control de temperatura $\pm 0,5$ °C (baño de agua) / ± 1 °C (horno de mufla), y la desviación es de ± 2 °C, y la morfología es desigual (desviación del diámetro de los poros $> 20\%$). La velocidad de calentamiento es de $2-5$ °C/min y el agrietamiento ($> 5\%$) es demasiado rápido (> 10 °C/min). Se requiere material de fregadero y horno 304SS o alúmina ($\text{Fe} < 5$ ppm). La ventaja del equipo de control de temperatura es el control preciso de la temperatura (desviación $< \pm 1$ °C) y el soporte de procesos de varias etapas ($>$ rendimiento del 95%). La inversión es moderada ($500-5.000$ dólares/unidad) y el mantenimiento es sencillo (alrededor de $100-200$ dólares al año). Sin embargo, sus desventajas incluyen el alto consumo de energía ($0,1-2 \text{ kWh/kg}$). El horno de mufla no es adecuado para muestras muy grandes ($> 500 \text{ cm}^2$). Los baños de agua deben descalcificarse regularmente. Los dispositivos de control de temperatura proporcionan un soporte clave para la optimización de la topografía de tungsteno y la forma cristalina.

7.6.5 Equipo de filtración

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El equipo de filtración se utiliza para separar los depósitos de H_2WO_4 o los precursores de WO_3 y las soluciones de reacción en la plantilla en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo mediante el método de plantilla biológica, eliminar las soluciones residuales (NaCl , HCl <10 ppm) y los precursores no unidos (Na_2WO_4 <1%) y garantizar la pureza de la plantilla (impurezas <5 ppm) y la calidad de WO_3 (pureza >99,9%). El equipo debe ser altamente eficiente (recuperación > 98%), resistente a la corrosión (pH 4-10) y baja contaminación (Fe <5 ppm) para apoyar la formación de estructuras porosas (porosidad >50%).

El equipo de filtración (modelo SHZ-DIII) suele ser un filtro de vacío que consta de un embudo Brinell (polipropileno PP o vidrio, volumen de 0,1 a 5 L), membrana (PTFE o celulosa, tamaño de poro de 0,1 a 1 μm), botella de filtro de succión (vidrio, volumen de 0,5 a 10 L), bomba de vacío (potencia de 0,1 a 0,5 kW, vacío máximo <10 Pa) y tubo de conexión (PTFE, 5 a 10 mm de diámetro interior). El principio de funcionamiento se basa en una presión negativa (0,05-0,08 MPa), la solución queda atrapada a través de una membrana de filtro (tasa de filtración de 1-10 mL/s), una plantilla (membrana de celulosa) y su sedimento (H_2WO_4), y el líquido se recoge en un matraz de filtro de succión. Las membranas de PTFE (pH 1-14) evitan la contaminación (Fe <5 ppm) y el embudo de vidrio (pureza > 99,5%) garantiza la limpieza (C <5 ppm).

El proceso comienza después de que se reacciona a la plantilla. Se vertió una suspensión que contenía molde (celulosa, 0,1-1 g) y H_2WO_4 (pH 4-6) en un embudo Brinell y se recubrió previamente con una membrana de PTFE (tamaño de poro 0,45 μm , limpieza Ra <0,5 μm). Se puso en marcha la bomba de vacío (grado de vacío de 0,05 a 0,08 MPa), se filtró durante 5 a 20 minutos y se recogió el filtrado (tasa de recuperación > del 98 %). La torta molde (1-5 mm de espesor) se lavó 3-5 veces con agua desionizada (50-200 mL, conductividad <10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) para eliminar Na^+ y Cl^- (<10 ppm). Después de 2-5 minutos de succión y filtración, el contenido de humedad de la torta disminuye al 20-30%. La plantilla se transfirió a secado (60-80 $^{\circ}\text{C}$) y se limpió con membrana y embudo (etanol, < residual 1 mg/cm^2). Neutralización de residuos (pH 6-8). El proceso requiere ventilación (volumen de aire 200 m^3/h) y control de polvo (<1 mg/m^3). La pureza (>99,9%) y la morfología (porosidad >50%) se detectaron mediante plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para la eficacia de la filtración. El tamaño de los poros de la membrana era de 0,1 a 1 μm , la plantilla se había perdido (>2%) y era demasiado grande (>2 μm) y el filtro era lento (<1 mL/s) y demasiado pequeño (<0,05 μm). Vacío de 0,05 a 0,08 MPa, daño a la membrana demasiado alto (>0,09 MPa) (vida útil < 100 veces), demasiado bajo (<0,02 MPa) y baja eficiencia (<50%). El grosor de la torta es de 1 a 5 mm y el exceso de espesor (>10 mm) tiene un alto contenido de humedad (>40%). Volumen de lavado 50–200 mL, demasiado (> 500 mL) es caro (> \$0.1/L) y muy poco (<20 mL) de residuo de impurezas (Cl^- >20 ppm). La membrana necesita PTFE (vida útil > 200 ciclos) y el embudo necesita PP o vidrio (Fe <5 ppm). La ventaja del equipo de filtración es la alta eficiencia de la separación (tasa de recuperación >98%), que es adecuada para ensayos pequeños (0,1-10 L/lote). Baja inversión y fácil mantenimiento. Sin embargo, sus desventajas incluyen una tasa de filtración lenta (<10 mL/s) que lo hace inadecuado para la producción en masa (> 10 L). La membrana necesita ser reemplazada. El equipo de filtración proporciona un soporte de alta pureza para la separación

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de la plantilla de tungsteno.

7.6.6 Equipo de secado

El equipo de secado se utiliza para eliminar el agua (contenido de humedad $<5\%$) y el disolvente (etanol $<0,1\%$) de la plantilla y sus depósitos (H_2WO_4) en la preparación de trióxido de tungsteno amarillo por el método de bioplantilla, para preparar la muestra seca para el tratamiento térmico posterior ($200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$), para proteger la estructura de la plantilla (porosidad $>50\%$) y para garantizar la topografía WO_3 (tamaño de poro $5\text{--}100\text{ nm}$). El equipo debe secarse suavemente ($60\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$), calentarse uniformemente (desviación $<\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) y tener una baja contaminación ($\text{Fe}<5\text{ ppm}$) para evitar la contracción de la plantilla ($<10\%$) y el agrietamiento de sedimentos ($<2\%$).

La planta de secado (modelo DGG-9070) suele ser un horno de secado al vacío compuesto por una cámara (acero inoxidable 304, volumen de $10\text{ a }100\text{ L}$), tubo de calentamiento (nicromo, potencia de $0,5\text{ a }2\text{ kW}$), bomba de vacío (velocidad de bombeo de $1\text{ a }10\text{ L/s}$, vacío máximo $<100\text{ Pa}$), bandeja (alúmina, pureza $>99,5\%$), termostato (PID, precisión $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) y ventilador (volumen de aire de $100\text{ a }500\text{ m}^3/\text{h}$). El principio de funcionamiento se basa en el secado al vacío a baja temperatura, en el que el tubo de calentamiento se calienta a $60\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, y el vacío reduce el punto de ebullición (agua $<50\text{ }^\circ\text{C}$) y acelera la evaporación del agua ($0,1\text{--}1\text{ g/min}$). Las bandejas de alúmina evitan la contaminación ($\text{Al}<5\text{ ppm}$) y el ventilador garantiza una temperatura uniforme (desviación $<\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). Los dispositivos de seguridad incluyen protección contra sobrecalentamiento ($>120\text{ }^\circ\text{C}$ desenergizado) y válvula de alivio de presión de vacío ($>0,1\text{ MPa}$).

El proceso comienza con la preparación de la plantilla. La plantilla filtrada (con H_2WO_4 , contenido de humedad $20\text{--}30\%$) se coloca en una bandeja de alúmina (espesor $<5\text{ mm}$) previamente limpia (etanol, $<0,1\text{ mg/cm}^2$). El horno de secado se evacuó a $<100\text{ Pa}$, se ajustó a $60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ (velocidad de calentamiento de $2\text{--}5\text{ }^\circ\text{C/min}$) y se secó durante $4\text{--}12\text{ horas}$ (contenido de humedad $<5\%$). El ventilador funciona ($200\text{--}300\text{ m}^3/\text{h}$) y mantiene la uniformidad (desviación $<\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). Después del secado, la plantilla se enfría a $<40\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{N}_2\text{ }100\text{ sccm}$) y se transfiere a un horno de mufla ($200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$). Limpieza de la cámara (aire comprimido, $<0,1\text{ mg/cm}^2$). El proceso requiere ventilación (volumen de aire $200\text{ m}^3/\text{h}$) y control de polvo ($<1\text{ mg/m}^3$). La morfología (porosidad $>50\%$) y la superficie específica ($20\text{--}80\text{ m}^2/\text{g}$) se detectaron mediante SEM y BET.

La optimización de los parámetros clave es crucial para los resultados de secado. La temperatura de secado es de $60\text{ a }80\text{ }^\circ\text{C}$, demasiado alta ($>100\text{ }^\circ\text{C}$) para la contracción de la plantilla ($>10\%$), demasiado baja ($<40\text{ }^\circ\text{C}$) durante mucho tiempo ($>24\text{ horas}$). El nivel de vacío $<100\text{ Pa}$, demasiado alto ($>500\text{ Pa}$) de residuo de humedad ($>10\%$). El grosor del palet es de $<5\text{ mm}$, y el grosor es demasiado grueso ($>10\text{ mm}$) y el secado es desigual (contenido de humedad $>10\%$). La precisión del control de temperatura es $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ y la desviación es de $\geq 5\text{ }^\circ\text{C}$ de daño topográfico (desviación del diámetro de los poros $>20\%$). El ventilador tiene un volumen de aire de $200\text{--}300\text{ m}^3/\text{h}$ y una desviación de temperatura de $\geq 5\text{ }^\circ\text{C}$ si es demasiado baja ($<100\text{ m}^3/\text{h}$). El material de la paleta debe ser alúmina ($\text{Al}<5\text{ ppm}$). Las ventajas del equipo de secado son el secado suave (daño de la plantilla $<5\%$) y el soporte para WO_3 de alta porosidad.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(>50%). Inversión moderada y mantenimiento sencillo. Sin embargo, sus desventajas incluyen un mayor consumo de energía (0,1-0,5 kWh/kg). El largo tiempo de secado (4-12 horas) lo hace inadecuado para lotes grandes (>1 kg/lote). El equipo de secado proporciona un soporte confiable para el pretratamiento del encofrado de tungsteno.

7.7 Equipos de caracterización

El equipo de caracterización del trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) se utiliza para analizar sus propiedades físicas y químicas, incluida la forma cristalina, la morfología, la microestructura y las propiedades ópticas, para garantizar que el material satisfaga las necesidades de aplicaciones como la fotocatalisis (eficiencia de degradación >85%), electrocromica (eficiencia de coloración >50 cm^2/C) y sensores (límite de detección <1 ppm). El equipo de caracterización requiere alta precisión (< $\pm 1\%$ de error), alta resolución (<1 nm) y estabilidad (5000 horas de funcionamiento continuo) para verificar la pureza (>99,9%), el tamaño de partícula (20-200 nm), la porosidad (>50%) y la banda prohibida (2,6-2,8 eV) de WO_3 .

7.7.1 Difractómetro de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se utiliza para analizar la estructura cristalina, la composición de fase y el tamaño de grano (20-200 nm) de WO_3 para confirmar su forma cristalina (por ejemplo, monoclinico, espaciado plano de 0,38 nm) y su relación (>80%) para evaluar la estabilidad del rendimiento del material (eficiencia fotocatalítica >85%). El dispositivo requiere una alta resolución angular (< $\pm 0,01^\circ$) y una señal fuerte (tasa de conteo > 10^4 cps).

La estructura XRD (modelo Bruker D8 Advance) consta de un tubo de rayos X (Cu $\text{K}\alpha$, longitud de onda 1,5406 Å, potencia 1-4 kW), etapa de muestreo (velocidad de rotación 0-60 rpm), detector (LynxEye, resolución angular $\pm 0,01^\circ$), monocromador (grafito, eliminación de $\text{K}\beta$) y sistema de procesamiento de datos (DIFFRAC. Software EVA). El principio de funcionamiento se basa en la difracción de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$), el plano cristalino WO_3 refleja los rayos X, el detector registra los picos de difracción (por ejemplo, $2\theta = 23,1^\circ$, plano (002)) y se analizan la forma cristalina y el tamaño de grano (fórmula de Scherrer, $D = K\lambda/\beta\cos\theta$). La rotación de la etapa reduce los efectos de orientación (desviación <5%). El monocromador mejora la relación señal-ruido (> 100:1).

El proceso comienza con la preparación de la muestra. WO_3 polvo (0,1-1 g) o película (1-10 cm^2) molido (tamaño de partícula <10 μm) o plano ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$) en una etapa de muestra (a base de silicio, pureza >99,9%). Calibre el instrumento (Si estándar, desviación de $2\theta < \pm 0,01^\circ$) y ajuste el rango de escaneo de 10 a 80° (tamaño de paso de $0,02^\circ$, velocidad de 0,1 a $1^\circ/\text{min}$). Escanee durante 1-2 horas y registre el patrón de difracción. El software analiza la posición del pico (error < $\pm 0,01^\circ$), la intensidad (> 10^3 cps) y el ancho a media altura ($\beta < 0,2^\circ$) para determinar la forma cristalina (relación monoclinica >80%) y el tamaño de grano (20-200 nm). Lavado de muestras (etanol, < residuales 0,1 mg/cm^2), mantenimiento del instrumento (calibración por mes, costo \$50). El proceso debe estar limpio (polvo < 0,1 mg/m^3). Los datos se compararon con la tarjeta JCPDS (83-0950) para verificar la pureza de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO₃ (>99,9%).

La optimización de los parámetros críticos es fundamental para la calidad del análisis. El tamaño del paso de escaneo es de 0,02°, que es demasiado grande (>0,1°) y tiene baja resolución (superposición máxima > 10%). La velocidad de escaneo es de 0,1 a 1°/min, y la relación señal-ruido (<50:1) es baja (>2°/min) y demasiado rápida (2°/min). El espesor de la muestra es de 0,1 a 1 mm, demasiado delgado (<0,05 mm) y la señal es débil (<10³ cps). Potencia de rayos X de 1 a 4 kW, daño por muestra demasiado alto (>5 kW) (>1%). La etapa se giró de 0 a 60 rpm y el error de orientación (>10%) fue demasiado bajo (<10 rpm). El grafito (Kβ<1%) es necesario para los monocromadores. La ventaja de XRD es que es una prueba no destructiva y un análisis preciso de la forma cristalina (error <± 0.01°). La inversión es alta (entre 10 y 500.000 dólares por unidad), pero la vida útil es larga (> 10 años). Sin embargo, sus desventajas incluyen largos tiempos de ensayo (1-2 horas/muestra). La muestra debe ser homogénea (la desviación > 10% afecta a la precisión). La DRX proporciona una caracterización fiable de la estructura cristalina de WO₃.

7.7.2 Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología de la superficie, el tamaño de partícula (20-200 nm) y la porosidad (>50%) del WO₃ para evaluar el efecto de su microestructura en la fotocatalisis (área de superficie específica >50 m²/g) y el rendimiento del sensor. El dispositivo requiere alta resolución (<1 nm) y una gran profundidad de campo (>1 μm).

La estructura del SEM (modelo JEOL JSM-7800F) consta de un cañón de electrones (emisión de campo, voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV), un sistema de lentes (lente electromagnética, resolución de 0,8 nm), una cámara de muestras (vacío<10⁻⁴ Pa), un detector (SE de electrón secundario, BSE de retrodispersión) y un sistema de procesamiento de imágenes (resolución 1024×1024). El principio de funcionamiento se basa en un haz de electrones que escanea la muestra, la excitación de electrones secundarios y el detector que genera una imagen topográfica (aumento de 10²-10⁶). El vacío de la cámara de muestras evita la dispersión de electrones (<10⁻⁴ Pa). El lanzador de campo proporciona un alto brillo (>10⁹ A/m²·sr) y garantiza una resolución (<1 nm).

El procedimiento comienza con la preparación de la muestra. Polvo de WO₃ (0,01-0,1 g) dispersado en etanol (0,1-1 mg/mL) y recubierto sobre obleas de silicona (1×1 cm²) o filmado (1-10 cm²) para fijación directa. Tratamiento conductivo de la muestra (chapado en oro, espesor de 5 a 10 nm, costo de \$10). Aspire a <10⁻⁴ Pa, ajuste el voltaje de aceleración de 5 a 15 kV (topografía), escanee durante 10 a 30 minutos y adquiera imágenes (resolución < 1 nm). Analice el tamaño de partícula (20-200 nm con <10% de desviación), la porosidad (>50%) y la uniformidad de la superficie (<5% de desviación). Las muestras fueron retiradas y lavadas (etanol, < residual 0,1 mg/cm²). Calibración del instrumento (por mes, muestra estándar, costo \$50). El proceso debe estar limpio (polvo< 0,1 mg/m³). Las imágenes se analizaron con el software ImageJ (distribución del tamaño de partícula < 10%).

La optimización de los parámetros clave es esencial para el análisis topográfico. El voltaje de aceleración

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

es de 5 a 15 kV, demasiado alto (>20 kV), daño de muestra ($>5\%$), demasiado bajo (<2 kV) y baja resolución (>5 nm). El nivel de vacío $<10^{-4}$ Pa, demasiado alto ($>10^{-3}$ Pa) y la imagen es borrosa ($>10\%$). El espesor del chapado en oro es de 5 a 10 nm, y el grosor (>20 nm) enmascara la topografía ($>10\%$). El tiempo de exploración es de 10 a 30 minutos, y la relación señal-ruido es baja ($<50:1$) si es demasiado corta (<5 minutos). La superficie de la muestra debe ser plana ($R_a < 0,5 \mu\text{m}$). Las ventajas del SEM son la alta resolución (<1 nm) y la topografía intuitiva (porosidad $>50\%$). La inversión es alta (20-1 millón de dólares estadounidenses/unidad) y la vida útil es larga (>10 años). Sin embargo, las desventajas incluyen que la muestra debe tratarse eléctricamente (con un costo de \$ 10 / muestra). El rango de detección es limitado ($<1 \text{ cm}^2$). SEM proporciona una caracterización precisa de la topografía WO_3 .

7.7.3 Microscopía electrónica de transmisión

Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para analizar la microestructura interna, el espaciamiento de la red (0,38 nm) y los defectos (por ejemplo, dislocaciones $<1\%$) de WO_3 para verificar su tamaño nanométrico (20-200 nm) y forma cristalina (relación monoclinica $>80\%$). El dispositivo requiere capacidades de espectroscopia de pérdida de energía electrónica (EELS) y de resolución ultra alta ($<0,1$ nm).

La estructura del TEM (modelo FEI Tecnai G2 F20) consta de un cañón de electrones (disparo de campo, voltaje de aceleración de 80 a 200 kV), sistema de lentes (resolución de 0,1 nm), etapa de muestreo (doble inclinación $\pm 45^\circ$), detector (CCD, resolución 4096×4096), sistema de vacío ($<10^{-5}$ Pa) y módulo EELS (resolución de energía $<0,5$ eV). El principio de funcionamiento se basa en que el haz de electrones penetra en una muestra delgada (espesor <100 nm) para generar un patrón de difracción (forma de cristal) y una imagen de alta resolución (red). El sistema de vacío evita la dispersión de electrones ($<10^{-5}$ Pa). Análisis EELS de la composición elemental (relación W:O $\approx 1:3$).

El procedimiento comienza con la preparación de la muestra. El polvo de WO_3 (0,01-0,1 mg) se dispersó en etanol (0,1 mg/mL) y se dejó caer sobre una malla de cobre (tamaño de poro de 0,1-1 μm , costo \$20/tableta). Película delgada (<100 nm) con adelgazamiento iónico (Ar^+ , 5 kV, costo \$50). Aspire a $<10^{-5}$ Pa, ajuste el voltaje de aceleración de 100 a 200 kV, tome la imagen durante 5 a 30 minutos y adquiera imágenes de alta resolución (espaciado de celosía de 0,38 nm) y difracción selectiva de electrones (SAED). Se utilizó EELS para detectar el contenido de W y O (error $\leq \pm 1\%$). Se retiró la muestra y se recuperó la malla de cobre ($>90\%$). Calibración del instrumento (por semana, Au estándar, costo \$100). El proceso debe estar limpio (polvo $<0,1 \text{ mg/m}^3$). Los datos se realizaron sobre el tamaño de grano (20-200 nm, desviación $<5\%$) y los defectos ($<1\%$).

La optimización de los parámetros clave es esencial para el análisis estructural. Voltaje de aceleración 100–200 kV, destrucción de muestras demasiado alta (>300 kV) ($>5\%$), resolución baja (<50 kV) ($>0,5$ nm). El grosor de la muestra <100 nm y la imagen es borrosa ($>10\%$) si es demasiado gruesa (>200 nm). El nivel de vacío es $<10^{-5}$ Pa, y la dispersión de electrones ($>5\%$) es demasiado alta ($>10^{-4}$ Pa). El tiempo de obtención de imágenes es de 5 a 30 minutos, y la relación señal-ruido es baja ($<50:1$) si es demasiado corta (<2 minutos). Tamaño de poro de malla de cobre 0,1–1 μm , pérdida de muestra excesiva

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(>2 μm) (>10%). Las ventajas de TEM son la resolución ultra alta (<0,1 nm) y la estructura interna clara (desviación de la red <1%). La inversión es extremadamente alta (50-2 millones de dólares estadounidenses / unidad) y la vida útil es larga (> 10 años). Sin embargo, sus desventajas incluyen la preparación compleja de la muestra (\$50 por muestra por > 1 hora). El área de detección es pequeña (<1 μm^2). TEM proporciona una caracterización en profundidad de la microestructura WO_3 .

7.7.4 Espectrofotómetro UV-Vis

Los espectrofotómetros ultravioleta-visible (UV-Vis) se utilizan para medir las propiedades ópticas del WO_3 , incluida la banda prohibida (2,6-2,8 eV), el coeficiente de absorción (>10⁴ cm⁻¹) y la transmitancia (>80%), para evaluar su rendimiento fotocatalítico y electrocrómico. El dispositivo requiere una alta precisión de longitud de onda (<±0,5 nm) y un amplio rango espectral (200-1100 nm).

La estructura UV-Vis (modelo Shimadzu UV-2600) consta de una fuente de luz (deuterio + halógeno, 200-1100 nm), un monocromador (rejilla, resolución de longitud de onda de 0,1 nm), una celda de muestra (cuarzo, espesor de 1-10 mm), un detector (PMT+InGaAs, sensibilidad >10⁻⁴ Abs) y un sistema de procesamiento de datos (software UVProbe). El principio de funcionamiento se basa en la ley de Lambert-Beale ($A = \epsilon lc$), las películas delgadas o dispersiones WO_3 absorben la luz, se registra la absorbancia (0-2 Abs) y se calcula la banda prohibida (fórmula de Tauc, $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$). Piscina de cuarzo (pureza>99,9%) para evitar la contaminación (Si<1 ppm).

El proceso comienza con la preparación de la muestra. Película delgada de WO_3 (1-10 cm², espesor 10-1000 nm) fijada en una celda de cuarzo, o polvo (0,1-1 mg/mL) disperso en agua (conductividad<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Calibre el instrumento (corrección de referencia, error <± 0,1%) a una longitud de onda establecida de 200-800 nm (pasos de 0,5 nm, velocidad de 100-1000 nm/min). Escanee durante 5 a 10 minutos y registre el espectro de absorción. El software analiza la banda prohibida (2,6-2,8 eV, error <±0,01 eV) y la transmitancia (>80%). Lavado de muestras (etanol, < residuales 0,1 mg/cm²), reutilización de celdas de cuarzo (> 1000 ciclos). Mantenimiento del instrumento (por mes, calibración de la fuente de luz, costo \$50) El proceso debe estar limpio (polvo< 0,1 mg/m³). Datos para verificar el rendimiento fotocatalítico (borde de absorción< 450 nm).

La optimización de los parámetros clave es fundamental para el análisis óptico. El paso de longitud de onda es de 0,5 nm y el error de banda prohibida (>0,1 eV) es demasiado grande (>2 nm). La velocidad de escaneo es de 100-1000 nm/min, y la relación señal-ruido es baja (<50:1) si es demasiado rápida (>2000 nm/min). Las concentraciones de la muestra fueron de 0,1 a 1 mg/mL y la dispersión (>10%) fue demasiado alta (>5 mg/mL). La potencia de la fuente de luz es estable (fluctuante <±1%). El grosor de la celda de cuarzo es de 1 a 10 mm y la desviación de absorción (>5%) es demasiado gruesa (>20 mm). Las ventajas de UV-Vis son la rápida detección (< 10 minutos) y la alta precisión de banda prohibida. La inversión es moderada y el funcionamiento es sencillo. Sin embargo, sus desventajas incluyen un grosor de detección limitado. Las muestras líquidas deben ser homogéneas (la desviación > 10% afecta a la precisión). UV-Vis proporciona una caracterización eficiente del rendimiento óptico de WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

CTIA GROUP LTD

Yellow Tungsten Trioxide (YTO, WO_3) 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. WO_3 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 ($>650^\circ\text{C}$) 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.)	$\text{Fe} \leq 0.0010$, $\text{Mo} \leq 0.0020$, $\text{Si} \leq 0.0010$, $\text{Al} \leq 0.0005$, $\text{Ca} \leq 0.0010$, $\text{Mg} \leq 0.0005$, $\text{K} \leq 0.0010$, $\text{Na} \leq 0.0010$, $\text{S} \leq 0.0005$, $\text{P} \leq 0.0005$
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 WO_3 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 Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 8 Investigación sobre el principio de detección del trióxido de tungsteno amarillo

Como material funcional, el tungsteno (WO_3) necesita ser probado con precisión para determinar su composición química, estructura cristalina y propiedades ópticas debido a sus aplicaciones en fotocatalisis (eficiencia de degradación $>85\%$), electrocromática (eficiencia de coloración $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$) y sensores (límite de detección $<1 \text{ ppm}$) para garantizar una alta pureza ($>99,9\%$), morfología específica (tamaño de partícula $20\text{-}200 \text{ nm}$, porosidad $>50\%$) y banda prohibida ($2,6\text{-}2,8 \text{ eV}$). El estudio de los principios de detección abarca una variedad de métodos, entre los cuales la espectroscopia se ha convertido en la corriente principal debido a su alta sensibilidad ($<1 \text{ ppm}$), no destructividad y respuesta rápida ($<1 \text{ minuto}$). Este capítulo se centra en la aplicación de la espectroscopia en la detección de trióxido de tungsteno amarillo, y analiza los principios, equipos, operaciones, ventajas y desventajas de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) y la espectroscopia Raman, combinados con datos profesionales y práctica de laboratorio.

8.1 Detección de tungsteno - Espectroscopía

La espectroscopia se utiliza para detectar la composición elemental, la estructura cristalina, el modo de vibración y la estructura electrónica del WO_3 a través de su interacción con ondas electromagnéticas (rayos X, luz visible, infrarrojo, etc.), y es adecuada para polvos ($0,1\text{-}1 \text{ g}$), películas delgadas (espesor de $10\text{-}1000 \text{ nm}$) y nanoestructuras (tamaño de partícula de $20\text{-}200 \text{ nm}$). El método requería alta resolución ($<0,1 \text{ eV}$), bajo límite de detección ($<1 \text{ ppm}$) y robustez (repetibilidad $>99\%$) para verificar la pureza química (relación $\text{W}:\text{O} \approx 1:3$) y las propiedades físicas (monoclínico $>80\%$). El análisis espectroscópico incluye espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopia Raman, espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), etc., y esta sección se centra en la aplicación de la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

espectroscopia XRF y Raman en la detección de trióxido de tungsteno amarillo.

8.1.1 Detección de tungsteno - Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) excita muestras de WO_3 con rayos X de alta energía, las transiciones de electrones en las capas internas de los átomos producen una fluorescencia característica, detecta el contenido de W, O y otros elementos de impureza (Fe, $\text{Na} < 5 \text{ ppm}$) y evalúa la composición química y la pureza ($> 99,9\%$). La línea La del átomo de W (alrededor de 8,4 keV) es el principal objetivo de detección, y la línea Ka del átomo de O (aproximadamente 0,52 keV) se utiliza para ayudar en el análisis. El método se basó en la relación proporcional entre la intensidad de fluorescencia y la concentración elemental ($I = k \cdot C$) combinado con la cuantificación de la curva estándar (error $\leq \pm 1\%$).

Equipos relacionados para espectroscopía de fluorescencia de rayos X

El equipo XRF (modelo Bruker S8 TIGER) consta de un tubo de rayos X (objetivo Rh, potencia 1-4 kW, energía 10-50 keV), cámara de muestras (vacío o atmósfera de He, volumen 10-100 cm^3), divisor de cristales (LiF, resolución de energía $< 0,1 \text{ keV}$), detector (contador proporcional o SDD de deriva de silicio, sensibilidad $> 10^4 \text{ cps}$) y sistema de procesamiento de datos (software SPECTRAplus). El sistema de vacío ($< 10 \text{ Pa}$) reduce la absorción de aire (mejora de la señal de O $> 50\%$). El detector SDD aumenta el límite de detección para el elemento Z (O) bajo ($< 100 \text{ ppm}$).

Procedimiento para la espectroscopia de fluorescencia de rayos X

- Preparación de la muestra:** El polvo de WO_3 (0,5-2 g) se prensa en láminas finas (2-5 cm de diámetro, 0,1-1 mm de espesor, presión 10 MPa) o películas finas (1-10 cm^2) colocadas directamente sobre la platina de la muestra (sustrato de polipropileno, pureza $> 99,9\%$). La superficie de la muestra es plana ($\text{Ra} < 0,5 \mu\text{m}$) para evitar la dispersión de la señal ($> 5\%$).
- Calibración del instrumento:** Utilice una muestra estándar (WO_3 puro, $\text{W} > 99,99\%$) para calibrar los picos W La (8,4 keV) y O Ka (0,52 keV) (error $\leq \pm 0,01 \text{ keV}$). La potencia del tubo de rayos X se establece en 2 kW y la corriente es de 50 mA.
- Medición:** La muestra se coloca en la cámara de muestras, se aspira a $< 10 \text{ Pa}$, y el rango de energía de escaneo es de 0,5 a 20 keV (pasos de 0,01 keV, tiempo de 10 a 30 segundos/punto). Se registraron los espectros de fluorescencia y se analizó la intensidad de W, O e impurezas (Fe, Na).
- Análisis de los datos:** El software ajustó el área de pico (error $\leq \pm 1\%$) y combinado con la curva estándar, se calculó el contenido ($\text{W} \approx 72,2 \text{ wt\%}$, $\text{O} \approx 27,8 \text{ wt\%}$). Se detectaron impurezas ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$, $\text{Na} < 10 \text{ ppm}$).
- Procesamiento posterior:** extracción de muestras, lavado (etanol, $< \text{residuales } 0,1 \text{ mg/cm}^2$). Mantenimiento del instrumento (calibración por mes, costo \$100) El proceso debe estar limpio (polvo $< 0,1 \text{ mg/m}^3$).

Optimización de parámetros clave para la espectroscopia de fluorescencia de rayos X

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Energía de rayos X:** 10 – 50 keV, sustrato 2 (>10 keV) demasiado alto (>60 keV), señal de O demasiado baja (<5 keV) débil (<10³ cps).
- **Espesor de la muestra:** 0,1–1 mm, demasiado delgada (<0,05 mm) con señal insuficiente (<10³ cps), demasiado gruesa (>2 mm) autoabsorbente (>5%).
- **Tiempo de medición:** 10–30 seg/punto, demasiado corto (<5 seg) y baja relación señal-ruido (<50:1).
- **Grado de vacío:** <10 Pa, límite de altura de detección de O excesivamente alto (>100 Pa) (>500 ppm).
- **Sensibilidad del detector:** >10⁴ cps, error >5% por debajo de 10³ cps.

Ventajas y desventajas de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X

- **Ventajas:** Ensayos no destructivos, rápidos (<5 min/muestra), alta sensibilidad (W>99,9%, impurezas <5 ppm). Adecuado para polvos y películas (rendimiento > 95%).
- **Desventajas:** alta inversión (\$10–\$500,000/unidad). El límite de detección del elemento ligero (O) está limitado (>100 ppm). La muestra debe ser plana (error Ra>1 μm >10%).
- **Aplicación:** XRF proporciona una caracterización precisa de la composición elemental del trióxido de tungsteno amarillo para el control de calidad (pureza > 99,9%).

8.1.2 Detección de tungsteno - Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman excita la vibración molecular WO₃ mediante láser para detectar sus modos de vibración característicos (por ejemplo, vibración telescópica W-O-W, aprox. 807 cm⁻¹) y analiza la estructura cristalina (monoclínica, hexagonal), la relación de forma cristalina (monoclínica >80%) y los defectos (p. ej., vacante de oxígeno <1%). El método se basa en la dispersión Raman ($\Delta\nu = \nu_0 - \nu_s$), la flexión O-W-O (270 cm⁻¹) y el estiramiento W=O (807 cm⁻¹) se utilizan picos de WO₃ para polimorfos cualitativos, y los picos amorfos se ensanchan (> 50 cm⁻¹ a media altura). Alta sensibilidad (<1 ppm) sin destrucción de la muestra.

El espectrómetro Raman (modelo Horiba LabRAM HR Evolution), el equipo asociado a la espectroscopia Raman, consta de un láser (532 nm o 785 nm, potencia 1-100 mW), un microscopio (objetivo 10×-100 ×, resolución <1 μm) y una rejilla (1800 g/mm, resolución de número de onda < 0,5 cm⁻¹)., detector (CCD, sensibilidad >10⁴ cps) y sistema de procesamiento de datos (software LabSpec). El láser de 532 nm es adecuado para WO₃ (banda prohibida de 2,6 a 2,8 eV) y 785 nm reduce la interferencia de fluorescencia (<10%). Microscopía para microanálisis (<1 μm²).

Cómo funciona la espectroscopia Raman

1. **Preparación de la muestra:** polvo de WO₃ (0,01-0,1 g) aplanado (Ra<0,5 μm) o película delgada (1-10 cm²) colocado en un portaobjetos (pureza>99,9%). No se requiere tratamiento conductor para mantener la superficie limpia (C<1 ppm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2. **Calibración del instrumento:** Los números de onda (error $\leq \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$) se calibraron utilizando silicio estándar ($520,7 \text{ cm}^{-1}$). Ajuste la longitud de onda del láser a 532 nm y la potencia a $5\text{-}10 \text{ mW}$ (evite quemaduras de muestras, $<1\%$).
3. **Mediciones:** Muestra de enfoque (objetivo de $50\times$, profundidad $< 1 \mu\text{m}$), rango de escaneo de 100 a 1000 cm^{-1} (pasos de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, tiempo de acumulación de 10 a 60 segundos). Se registraron espectros Raman y se detectaron picos característicos ($270, 715, 807 \text{ cm}^{-1}$).
4. **Análisis de los datos:** corrección de la línea de base del software (error $\leq \pm 1\%$), posición del pico de ajuste (error $\leq \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$) y anchura a media altura ($< 20 \text{ cm}^{-1}$). Confirmar polimorfología (monoclínico, 807 cm^{-1} de intensidad $> 10^3 \text{ cps}$) y defectos (pico extra $< 1\%$).
5. **Procesamiento posterior:** extracción de muestras, lavado (etanol, $<$ residuales $0,1 \text{ mg/cm}^2$). Mantenimiento láser. El proceso debe estar limpio (polvo $< 0,1 \text{ mg/m}^3$).

Optimización de parámetros clave para la espectroscopia Raman

- **Potencia del láser:** $5\text{--}10 \text{ mW}$, daño térmico de muestra demasiado alto ($> 50 \text{ mW}$) ($> 5\%$), señal débil demasiado baja ($< 1 \text{ mW}$) ($< 10^3 \text{ cps}$).
- **Rango de número de onda:** $100\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$, picos omitidos demasiado estrechos ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) ($> 10\%$).
- **Tiempo de acumulación:** $10\text{--}60$ segundos, relación señal-ruido baja (< 5 segundos) demasiado corta ($50:1$).
- **Aumento del objetivo:** $50\times\text{--}100\times$, resolución demasiado baja ($< 10\times$) y baja ($> 5 \mu\text{m}$).
- **Densidad de la rejilla:** 1800 g/mm , diferencia de resolución inferior a 600 g/mm ($> 2 \text{ cm}^{-1}$).

Ventajas y desventajas de la espectroscopia Raman

- **Ventajas:** no destructivo, rápido ($< 1 \text{ min/punto}$), microanálisis ($< 1 \mu\text{m}^2$). Alta sensibilidad ($< 5\%$ de desviación de la forma cristalina) tanto para WO_3 cristalino como amorfo.
- **Desventajas:** alta inversión ($\$10\text{--}\$500,000/\text{unidad}$). La interferencia de fluorescencia debe optimizarse para el láser. La rugosidad de la superficie ($R_a > 1 \mu\text{m}$) reduce la señal ($> 10\%$).
- **Aplicación:** La espectroscopia Raman proporciona una caracterización eficiente de las formas de cristal de tungsteno y análisis de defectos para nanoestructuras (tamaño de partícula $20\text{--}200 \text{ nm}$).

8.2 Detección de tungsteno - Análisis electroquímico

El análisis electroquímico mide las propiedades electroquímicas (por ejemplo, capacitancia, eficiencia electrocrómica) y la actividad superficial (área de superficie específica $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$) de WO_3 en el electrolito a través de la reacción redox de WO_3 en el electrolito, y es adecuado para películas delgadas (espesor de 10 a 1000 nm) y nanoestructuras (tamaño de partícula de 20 a 200 nm). El método se basa en la respuesta de corriente-potencial de la superficie del electrodo, que requiere alta sensibilidad (corriente $\pm 0,1 \mu\text{A}$), amplio rango de potencial (-2 a 2 V) y estabilidad (repetibilidad $> 99\%$). El análisis electroquímico incluye voltamperometría (CV), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), etc.,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y esta sección se centra en la aplicación de la voltamperometría en la detección de trióxido de tungsteno amarillo.

8.2.1 Detección de trióxido de tungsteno amarillo-Volcanoamperometría

Se utilizó voltamperometría cíclica (CV) para analizar el comportamiento redox, el rendimiento capacitivo y las propiedades electrocrómicas mediante la aplicación de un potencial de ciclo al electrodo WO_3 para registrar la respuesta de corriente. WO_3 reacciona en electrolitos ácidos (p. ej., H_2SO_4 , 0,1 mol/L) o neutros (p. ej., Na_2SO_4 , 0,5 mol/L): $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$ ($0 < x < 1$) con cambio de color (amarillo $\leftrightarrow$, azul). Las curvas CV muestran picos de oxidación (aprox. 0,2-0,5 V frente a Ag/AgCl) y picos de reducción (aprox. -0,2 a -0,5 V), corriente máxima (i_p) frente a velocidad de barrido (v) ($i_p \propto v^{1/2}$) que refleja el control de difusión e integración del área máxima para calcular la capacidad de carga ($>100 \text{ mC/cm}^2$). Se utilizaron métodos para evaluar la eficiencia electrocrómica ($\eta = \Delta\text{OD}/Q$, $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$) y la estabilidad del ciclo (> 1000 ciclos, atenuación $< 10\%$).

Equipos relacionados con la voltamperometría

El potenciostato (modelo CHI-660E) consta de un módulo de control de potenciómetro/corriente (potenciométrico $\pm 0,001 \text{ V}$, $\pm$ de corriente $0,1 \mu\text{A}$), un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo: película delgada WO_3 , electrodo de referencia: Ag/AgCl, contraelectrodo: Pt), celda electrolítica (vidrio o PTFE, volumen 50-200 mL), sistema de adquisición de datos (frecuencia de muestreo $>1 \text{ kHz}$) y software de análisis (CHI). La célula admite la purga de N_2 ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$). La estación de trabajo ofrece un amplio rango de potencial (-2 a 2 V) y múltiples modos (CV, EIS, potenciostato).

El proceso de operación de la voltamperometría

- Preparación de la muestra:** Se depositó una película delgada de WO_3 (1-10 cm^2 , espesor de 10-1000 nm) sobre vidrio FTO (resistencia de 10-20 Ω/m^2) y se limpió (etanol, $<$ residual 0,1 mg/cm^2) o polvo de WO_3 (0,1-1 mg) mezclado con negro de humo, PVDF (8:1:1) recubierto de papel carbón (área de 1 cm^2).
- Preparación de electrolitos:** 0,1 mol/L H_2SO_4 (pH 1-2, conductividad $>10 \text{ mS}/\text{cm}$) o 0,5 mol/L Na_2SO_4 (pH 6-7), agua desionizada (conductividad $<10 \mu\text{S}/\text{cm}$). Purgue con N_2 durante 5 min ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$).
- Calibración del instrumento:** Calibrar el electrodo de referencia Ag/AgCl (potencial 0,197 V vs. SHE, error $< \pm 2 \text{ mV}$). Ajuste la ventana de potencial de -0,8 a 0,8 V y la velocidad de barrido de 10 a 100 mV/s .
- Medición:** Se colocan tres electrodos en la célula (a 5-10 mm de distancia) con WO_3 como electrodo de trabajo. Ejecute el CV durante 5 a 10 ciclos y registre la curva de potencial de corriente (corriente máxima de 0,1 a 1 mA/cm^2). Se analizaron los picos de oxidación/reducción (error $< \pm 10 \text{ mV}$), el área de pico (carga $> 100 \text{ mC}/\text{cm}^2$) y la estabilidad del ciclo (atenuación $< 5\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5. **Tratamiento posterior:** lavado con agua del electrodo ($\text{Cl}^- < 10 \text{ ppm}$), limpieza de la celda electrolítica ($< \text{residual } 0,1 \text{ mg/cm}^2$). Los datos se ajustaron con software (error de capacitancia $< \pm 1\%$). El proceso requiere ventilación ($200 \text{ m}^3/\text{h}$) para controlar la neblina ácida.

Optimización de los parámetros clave de la voltamperometría

- **Ventana de potencial:** $-0,8$ a $0,8 \text{ V}$, degradación del electrodo demasiado amplia ($> \pm 1 \text{ V}$) ($> 10\%$), demasiado estrecha ($< \pm 0,5 \text{ V}$) pico omitido ($> 20\%$).
- **Velocidad de barrido:** $10\text{--}100 \text{ mV/s}$, distorsión de la forma máxima ($> 500 \text{ mV/s}$) demasiado rápida ($> 10\%$), demasiado lenta ($< 5 \text{ mV/s}$) y baja eficiencia ($> 1 \text{ hora}$).
- **Concentración de electrolito:** $0,1\text{--}0,5 \text{ mol/L}$, demasiado alta ($> 1 \text{ mol/L}$) corroe el electrodo ($> 5\%$), demasiado baja ($< 0,05 \text{ mol/L}$) y corriente débil ($< 0,1 \text{ mA/cm}^2$).
- **Área del electrodo:** $1\text{--}10 \text{ cm}^2$, corriente desigual excesiva ($> 20 \text{ cm}^2$) ($> 10\%$).
- **N_2 Purge:** $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$, interferencia oxidativa demasiado alta ($> 10 \text{ ppm}$) ($> 5\%$).

Ventajas y desventajas de la voltamperometría

- **Ventajas:** Alta sensibilidad (corriente $\pm 0,1 \mu\text{A}$) para la evaluación directa del rendimiento electroquímico (capacitancia $> 100 \text{ mF/cm}^2$). Rápido ($< 10 \text{ min/muestra}$) adecuado para electrocrómico ($\eta > 50 \text{ cm}^2/\text{C}$).
- **Desventajas:** Se requiere sustrato conductor (FTO, costo $\$10/\text{cm}^2$). Corsividad de los electrolitos (el H_2SO_4 debe protegerse, cuesta $\$50/\text{vez}$). La preparación de la muestra es compleja ($> 1 \text{ h}$).
- **Aplicación:** La voltamperometría proporciona una caracterización precisa del rendimiento electroquímico WO_3 (estabilidad de ciclo > 1000 ciclos) para sensores y dispositivos electrocrómicos.

8.3 Otros métodos de detección de trióxido de wolframio amarillo

Las pruebas de trióxido de tungsteno amarillo también incluyen análisis termogravimétrico (TGA), análisis de área de superficie específica (BET), espectroscopia infrarroja (FTIR) y otros métodos para el análisis de la estabilidad térmica, las propiedades de la superficie y la unión química. Esta sección se centra en la aplicación del análisis termogravimétrico en la detección de trióxido de tungsteno amarillo.

8.3.1 Detección de tungsteno - Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) analiza la estabilidad térmica, el contenido de humedad ($< 1\%$ en peso), los residuos orgánicos ($< 0,1\%$ en peso) y el comportamiento de descomposición de las muestras de WO_3 midiendo el cambio de masa de las muestras de WO_3 bajo una atmósfera controlada (N_2 , aire) y un programa de calentamiento ($25\text{--}1000^\circ\text{C}$). El WO_3 pierde agua de adsorción a $< 100^\circ\text{C}$ ($0,5\text{--}2\%$ en peso), agua cristalina a $100\text{--}300^\circ\text{C}$ ($< 1\%$ en peso) y puede volatilizarse a $> 800^\circ\text{C}$ ($\text{W}_2\text{O}_5 < 1\%$). El método se basó en la curva masa-temperatura (dm/dT) para detectar la temperatura de descomposición

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

térmica (error $\leq \pm 1^\circ\text{C}$) y el residuo (pureza $> 99,9\%$).

Equipos relacionados con el análisis termogravimétrico

El equipo TGA (modelo TA Instruments Q500) consta de una microbalanza (precisión $\pm 0,1 \mu\text{g}$, capacidad 0,1-100 mg), un horno (cerámica de alúmina, temperatura 25-1200 $^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento 0,1-50 $^\circ\text{C}/\text{min}$), sistema de control de gas (N_2 o aire, caudal 10-100 mL/min), termopar (tipo K, precisión $\pm 0,5^\circ\text{C}$) y sistema de procesamiento de datos (análisis universal TA). Crisol de alúmina (volumen 10-100 μL , pureza $> 99,5\%$) para evitar la contaminación ($\text{Al} < 5 \text{ ppm}$). La atmósfera de N_2 ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) evita la oxidación.

Cómo utilizar el análisis termogravimétrico

1. **Preparación** de la muestra: polvo de WO_3 (5-20 mg, tamaño de partícula 20-200 nm) o fragmentos de película ($< 10 \text{ mg}$) en un crisol (precauterizado a 500 $^\circ\text{C}$, $< \text{residual } 0,1 \mu\text{g}$). Las muestras se secan (60 $^\circ\text{C}$, 2 h, contenido de humedad $< 1\%$).
2. **Calibración del instrumento:** Balanza de calibración (pesos estándar, error $\leq \pm 0,1 \mu\text{g}$) y temperatura (In estándar, 156,6 $^\circ\text{C}$, error $\leq \pm 0,5^\circ\text{C}$). Ajuste el caudal de N_2 a 50 mL/min ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$).
3. **Mediciones:** El crisol se colocó en una balanza, se calentó entre 25 y 1000 $^\circ\text{C}$ (tasa entre 5 y 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$) y se registró una curva de masa-temperatura (con una precisión de $\pm 0,1 \mu\text{g}$). Se analizaron la humedad ($< 100^\circ\text{C}$, $< 2\%$ en peso), la materia orgánica (100-300 $^\circ\text{C}$, $< 0,1\%$ en peso) y la descomposición ($> 800^\circ\text{C}$, $< 1\%$ en peso).
4. **Análisis de datos:** El software calcula la pérdida de masa (error $\leq \pm 0,1\%$) y la temperatura de descomposición (error $\leq \pm 1^\circ\text{C}$). Verifique la estabilidad de WO_3 (sin pérdidas significativas a $> 800^\circ\text{C}$).
5. **Tratamiento de seguimiento:** limpieza del crisol (ultrasonidos, 40 kHz, $< \text{residuales } 0,1 \mu\text{g}$). Mantenimiento del instrumento (cada 3 meses, costo \$100) El proceso debe estar limpio (polvo $< 0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$).

Optimización de los parámetros clave del análisis termogravimétrico

- **Velocidad de calentamiento:** 5–20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, fluctuación de masa demasiado rápida ($> 50^\circ\text{C}/\text{min}$), ($> 0,1\%$), demasiado lenta ($< 2^\circ\text{C}/\text{min}$) y baja eficiencia ($> 2 \text{ horas}$).
- **Calidad de la muestra:** 5–20 mg, muy poco ($< 1 \text{ mg}$), señal débil ($< 10 \mu\text{g}$), demasiado ($> 50 \text{ mg}$) y calor desigual ($> 5\%$).
- **Caudal de gas:** 10 – 100 mL/min, oxidación demasiado baja ($< 5 \text{ mL}/\text{min}$) ($> 1\%$), muestra dispersa demasiado alta ($> 200 \text{ mL}/\text{min}$) ($> 0,1\%$).
- **Rango de temperatura:** 25–1000 $^\circ\text{C}$, demasiado estrecho ($< 500^\circ\text{C}$) descomposición perdida ($> 10\%$).
- **Material del crisol:** alúmina ($\text{Al} < 5 \text{ ppm}$), otros materiales (por ejemplo, Pt) son más caros ($> \$ 100 / \text{pieza}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Ventajas y desventajas del análisis termogravimétrico

- **Beneficios:** Alta sensibilidad ($\pm 0,1 \mu\text{g}$), detección precisa de la estabilidad térmica ($> 800^\circ\text{C}$) y la humedad ($< 2\%$ en peso). Adecuado para polvos y películas (rendimiento $> 95\%$).
- **Desventajas:** alta inversión (\$5–\$200,000/unidad). La muestra es destructiva (no se puede reutilizar). Tiempo de detección prolongado (1-2 horas/muestra).
- **Aplicación:** TGA proporciona una caracterización fiable de la estabilidad térmica de WO_3 (descomposición $< 1\%$ en peso) y análisis de pureza para la optimización del material fotocatalítico.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 9 Campos de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo

El tungsteno (WO_3) es un compuesto de tungsteno clave que se usa ampliamente en productos de tungsteno, catalizadores, dispositivos electrocrómicos, materiales fotocatalíticos y sensores debido a su alta pureza (>99,9%), tamaño de partícula uniforme (0,1-10 μm) y estabilidad química (resistencia a ácidos y álcalis, pH 1-14). En los productos de tungsteno, el amarillo de tungsteno se utiliza como precursor, que se convierte en polvo de tungsteno de alto rendimiento, alambre de tungsteno y tira de tungsteno (pureza > 99,95%) mediante reducción, sinterización y procesamiento, lo que satisface las necesidades de iluminación (vida útil > 2000 horas), electrónica (conductividad > 15% IACS) y aeroespacial (densidad > 19 g / cm^3).

9.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en productos de tungsteno

El amarillo de tungsteno (WO_3) es la materia prima principal para la producción de productos de tungsteno, que se convierte en polvo de tungsteno (tamaño de partícula > 0,5-5 μm) por reducción de hidrógeno (H_2 , pureza 99,999%), y luego se sinteriza, estira o forja para producir alambre de tungsteno (diámetro 10-500 μm) o barra de tungsteno (longitud 0,1-1 m), que se usa ampliamente en carburo cementado (dureza > 90 HRA), filamento (resistencia a la tracción > 2000 MPa) y componentes de alta temperatura (resistencia a la temperatura > 2500 °C). El alto estado de oxidación (W^{6+}) y las partículas homogéneas (0,1-10 μm) de trióxido de tungsteno amarillo facilitan la reducción y el procesamiento eficientes, y el proceso requiere un control estricto de la temperatura (600-3000 °C), la atmósfera (O_2 < 1 ppm) y las impurezas (Fe, C < 50 ppm) para garantizar el rendimiento del producto (densidad > 19 g/ cm^3 , conductividad > 15% IACS). Esta sección analiza en detalle las aplicaciones específicas del trióxido de tungsteno amarillo en la preparación de polvo de tungsteno, la producción de alambre de tungsteno y la

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

fabricación de barras de tungsteno.

9.1.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la preparación de polvo de tungsteno

El tungsteno metálico se reduce mediante hidrógeno para producir polvo metálico de tungsteno (tamaño de partícula de 0,5 a 5 μm , pureza > 99,95%), que se utiliza para carburo de tungsteno (dureza > 90 HRA), pulverización térmica (fuerza de unión > 50 MPa) y componentes electrónicos (conductividad > 15% IACS). El proceso utiliza un horno de reducción tubular (modelo RF-1200, acero inoxidable 316L, volumen 10–100 L), utilizando trióxido de tungsteno amarillo (WO_3 , pureza >99,9%) como materia prima, y reduciéndolo paso a paso en una atmósfera de H_2 : $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9}$ (600–700°C), $\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{W}$ (800–1000°C). El equipo incluye un elemento calefactor (varillas de silicio y carbono, 5-20 kW), un distribuidor de gas (apertura de 0,1-1 mm), un termostato (PID, precisión $\pm 1^\circ\text{C}$) y un sistema de tratamiento de gases de escape (lavado con agua + lejía, recuperación >95%). El equipo analítico incluye un analizador láser de tamaño de partícula (precisión $\pm 1\%$) y un analizador de oxígeno (límite de detección < 10 ppm).

El proceso de operación del polvo de tungsteno producido por trióxido de tungsteno amarillo.

Después del tamizado (malla 200, <1%) residual y el secado (100 °C, 2 horas, contenido de humedad <0,1%), el trióxido de tungsteno amarillo (0,1-100 kg, tamaño de partícula 0,1-10 μm) se distribuyó uniformemente en botes de alúmina (pureza >99,5%, espesor 1-5 mm, densidad de carga 0,5-1 g/cm³) y se colocó en el horno. El cuerpo del horno se evacuó a <10 Pa, H_2 (caudal de 10 a 50 L/min, pureza >99,999 %), se calentó a 600 a 700 °C a 5 a 10 °C/min, se incubó durante 1 a 2 horas, luego se elevó a 800 a 1000 °C, se aisló durante 2 a 4 horas, tiempo total de reducción de 4 a 8 horas y rendimientos del >95%. Enfriado a <100 °C (atmósfera de H_2 , 5-10 °C/min), se retiró el polvo de tungsteno y se tamizó (malla 100-400, tamaño de partícula 0,5-5 μm). El tamaño de partícula (desviación $\pm 10\%$), el contenido de O (<0,1 % en peso) y las impurezas (Fe, Na <50 ppm) se detectaron utilizando un analizador de tamaño de partícula láser e ICP-MS. El cuerpo del horno se purgó con N_2 (< residual 0,1 mg/cm²), los gases de escape se lavaron y recuperaron (>95%) y se ventiló todo el proceso (volumen de aire 500 m³/h, polvo < 1 mg/m³).

Optimización de parámetros clave para la producción de polvo de tungsteno a partir de trióxido de tungsteno amarillo

La temperatura de reducción se controló a 600-1000 °C, con un crecimiento de grano demasiado alto (>1100 °C) (>10 μm) y un WO_2 residual demasiado bajo (<500 °C) (>1%). El caudal de H_2 se mantiene entre 10 y 50 L/min, un caudal demasiado alto (>100 L/min) genera gas residual (>10%) y un caudal demasiado bajo (<5 L/min) prolonga el tiempo de reducción (>12 horas). El espesor de la carga se fijó en 1-5 mm, y el exceso de espesor (>10 mm) provocó una reducción desigual (O >0,2 % en peso). La velocidad de calentamiento está optimizada para 5-10 °C/min, y demasiado rápido (>20 °C/min) provoca la aglomeración de polvo (>5%). La alúmina se utiliza para prevenir la contaminación, y el tratamiento de los gases de escape debe garantizar una tasa de recuperación del >95% (emisión < 1 mg/m³).

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

Ventajas y desventajas del polvo de tungsteno producido por trióxido de tungsteno amarillo.

Las ventajas del polvo de tungsteno preparado a partir de trióxido de tungsteno amarillo incluyen una alta eficiencia de reducción (rendimiento >95%), excelente pureza (>99,95%) y tamaño de partícula controlable (0,5-5 μm), proceso maduro adecuado para la producción en masa (10-100 kg / lote) y la satisfacción de las necesidades de carburo de tungsteno y pulverización (tamaño del mercado > \$ 500 millones / año). Las desventajas del polvo de tungsteno preparado a partir de trióxido de tungsteno amarillo son que el consumo de energía es alto (1-5 kWh / kg), el uso de H_2 debe gestionarse de manera estrictamente segura (fuga < 1 ppm) y el polvo fino (<0,5 μm) es fácil de aglomerar (>5%), lo que afecta la uniformidad.

9.1.2 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la producción de alambre de tungsteno

El tungsteno se reduce a polvo de tungsteno (tamaño de partícula de 0,5 a 5 μm) y se convierte en filamento de tungsteno (diámetro de 10 a 500 μm) mediante prensado, sinterización, forja y trefilado, que se utiliza en lámparas incandescentes (vida útil > 2000 horas), emisión de electrones (emisividad >90%) y elementos calefactores (resistencia a la temperatura > 2000 $^{\circ}\text{C}$). El horno de sinterización (modelo SF-3000, hogar de grafito, volumen 10-50 L) funciona en una atmósfera de H_2 (5-20 L/min) y se calienta a 2500-3000 $^{\circ}\text{C}$. La trefiladora (modelo DM-500) está equipada con una matriz de diamante (apertura de 10 a 500 μm), un sistema de lubricación (emulsión de grafito, caudal de 0,1 a 0,5 L/min) y un horno de recocido (calentamiento por resistencia, 1000 a 1500 $^{\circ}\text{C}$). El equipo de análisis incluye una máquina de ensayo universal (precisión ± 1 MPa) y SEM (rugosidad superficial $\text{Ra} < 0,1$ μm).

El proceso de operación de la producción de tungsteno de filamento de tungsteno.

El polvo de tungsteno (0,1-1 kg, O<0,1 % en peso) preparado a partir de trióxido de tungsteno amarillo se tamiza (malla 200, <1% residual) y se prensa en tiras (10 MPa, densidad > 10 g/cm³). Las tiras se colocan en un horno de sinterización y se calientan a 2500-3000 $^{\circ}\text{C}$ a 10-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante 1-20 horas por H_2 (5-20 L/min, pureza >>99,999%) y se aíslan durante 1-2 horas para hacer palanquillas de tungsteno (densidad 19 g/cm³). Las palanquillas de tungsteno se forjan rotativamente (1500-1800 $^{\circ}\text{C}$) en varillas (1-5 mm de diámetro) y se estiran con máquinas de trefilado (matrices de 10-500 μm , velocidades de 0,1-1 m/s, emulsión de grafito de 0,1-0,5 g/m²). El filamento de tungsteno se fabrica cada 4-6 ciclos de estirado (10-1500 $^{\circ}\text{C}$, 10-30 segundos) con un ciclo total de estirado de 10-50 veces. La resistencia a la tracción (>2000 MPa), la rugosidad superficial ($\text{Ra} < 0,1$ μm) y la conductividad eléctrica (>15% IACS) se midieron utilizando una máquina de ensayo universal, el método de cuatro sondas y SEM. Limpieza de filamentos de tungsteno (agua desionizada, < residual 0,1 mg/cm²), descarbonización del horno (purga de N_2 , C<50 ppm), ventilación (volumen de aire 1000 m³/h).

Optimización de parámetros clave para la producción de filamento de tungsteno

La temperatura de sinterización se controla a 2500-3000 $^{\circ}\text{C}$, con una densidad demasiado alta (> 3100 $^{\circ}\text{C}$)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

que da como resultado granos demasiado grandes ($>50\text{ }\mu\text{m}$), demasiado bajos ($<2400\text{ }^{\circ}\text{C}$) y densidad insuficiente ($<18\text{ g/cm}^3$). El caudal de H_2 se fijó en 5-20 L/min, y un caudal demasiado bajo ($<2\text{ L/min}$) provocó oxidación ($\text{O}>0,2\%$ en peso). La velocidad de trefilado se optimizó a 0,1-1 m/s, y la tasa de rotura del hilo ($>5\%$) se incrementó demasiado rápido ($>2\text{ m/s}$). La temperatura de recocido se mantiene entre 1000 y 1500 $^{\circ}\text{C}$, y si es demasiado alta ($>1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), se reducirá la ductilidad ($<1\%$). La cantidad de lubricante se controla entre 0,1 y 0,5 g/m^2 , y una cantidad insuficiente ($<0,05\text{ g/m}^2$) provoca arañazos en la superficie. El molde está hecho de diamante para garantizar que la desviación del diámetro del orificio sea del $<5\%$.

Ventajas y desventajas de la producción de alambre de tungsteno a partir de trióxido de tungsteno amarillo.

El filamento de tungsteno preparado a partir de trióxido de tungsteno amarillo tiene un proceso controlable de alta resistencia ($> 2000\text{ MPa}$) y larga vida útil (> 2000 horas), adecuado para el procesamiento fino (diámetro $< 10\text{ }\mu\text{m}$) y satisface las necesidades de lámparas incandescentes (brillo $> 10\text{ lm/W}$) y tubos de vacío (emisividad $> 90\%$) (rendimiento $> 90\%$). Sin embargo, el consumo de energía extremadamente alto (10-50 kWh/kg), los altos costes de los troqueles y la inversión adicional en la gestión de la seguridad del H_2 limitan la producción de bajo coste.

9.1.3 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la fabricación de barras de wolframio

El tungsteno se reduce a polvo de tungsteno (tamaño de partícula de 0,5 a 5 μm) y se prensa, sinteriza y forja en tiras de tungsteno (ancho de 10 a 100 mm, largo de 0,1 a 1 m) para su uso en contrapesos de aviación (densidad $> 19\text{ g/cm}^3$), hornos de alta temperatura (resistente a la temperatura $> 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) y blindaje médico (tasa de absorción $>95\%$). El horno de sinterización (tipo SF-3000, volumen 50-200 L) está emparejado con una máquina de forja (tipo HF-500, presión hidráulica 10-50 MPa, molde de grafito) y una máquina pulidora (potencia 1-5 kW, muela abrasiva 1000-2000 malla) optimiza la superficie ($\text{Ra}<0,5\text{ }\mu\text{m}$). El equipo analítico incluye un densímetro (precisión $\pm 0,01\text{ g/cm}^3$) y un durómetro (precisión $\pm 1\text{ HRA}$).

El proceso de operación de la varilla de tungsteno producida por trióxido de tungsteno amarillo.

El polvo de tungsteno (1-10 kg, pureza $>99,95\%$) se secó (100 $^{\circ}\text{C}$, contenido de humedad $<0,1\%$) y luego se prensaba en una palanquilla (20 MPa, densidad $> 10\text{ g/cm}^3$). La pieza en bruto se coloca en un horno de sinterización y se calienta a 2500-3000 $^{\circ}\text{C}$ a 10-20 $^{\circ}\text{C/min}$ durante 2-4 horas haciendo pasar H_2 (10-50 L/min, pureza $>99,999\%$) y se aísla durante 2-4 horas para hacer lingotes de tungsteno (densidad $> 19\text{ g/cm}^3$). Los lingotes de tungsteno se calientan a 1500-2000 $^{\circ}\text{C}$ y se forjan (presión 10-50 MPa, tasa de deformación 10-20%/hora) o se laminan (1200-1800 $^{\circ}\text{C}$, velocidad 0,1-0,5 m/s) en tiras. Pulido de tiras de tungsteno (muela abrasiva 1000-2000 malla, $\text{Ra}<0,5\text{ }\mu\text{m}$), limpieza (agua desionizada, $< 0,1\text{ mg/cm}^2$). La densidad ($>19,2\text{ g/cm}^3$), la dureza ($>70\text{ HRA}$) y el tamaño de grano ($<50\text{ }\mu\text{m}$) se midieron con un densímetro, un durómetro y SEM. Limpieza del horno (purga de N_2 , $\text{C}<50\text{ ppm}$), recuperación de gases de escape ($>95\%$), polvo de control de ventilación (1000 m^3/h , $<1\text{ mg/m}^3$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Optimización de parámetros clave en la producción de barras de tungsteno a partir de trióxido de tungsteno amarillo

La temperatura de sinterización se estableció en 2500-3000 °C, demasiado baja (<2400 °C), lo que resultó en una alta porosidad (>1%), demasiado alta (>3100 °C) y granos demasiado grandes (>50 µm). La temperatura de forja se controla a 1500-2000 °C, y demasiado alta (>2100 °C) provoca grietas en el límite de grano (>2%). La presión de forja se optimiza a 10-50 MPa, y si es demasiado baja (<5 MPa), la deformación es insuficiente (<10%). La muela abrasiva de pulido es una malla 1000-2000 y la rugosidad de la superficie del malla demasiado gruesa (malla <500) es Ra>1 µm. La pureza del H₂ se mantiene en > 99,999% (O₂<1 ppm) y se evita la oxidación (O>0,1% en peso). La densidad objetivo > de 19,2 g/cm³, que es inferior a 19 g/cm³ (< 2000 MPa).

Ventajas y desventajas de la producción de tiras de tungsteno tungsteno tungsteno

Las tiras de tungsteno preparadas a partir de trióxido de tungsteno amarillo tienen alta densidad (>19,2 g/cm³), resistencia a altas temperaturas (>2500 °C), proceso estable, adecuado para procesamiento de gran tamaño (longitud >1 m) y cumple con los requisitos del contrapeso de aviación (desviación de masa <±1%) y electrodo de alta temperatura (vida útil > 5000 horas) (rendimiento > 90%). Sin embargo, el consumo de energía extremadamente alto (20-100 kWh/kg), la alta inversión en equipos y los largos tiempos de ciclo (>24 horas/lote) aumentan los costos de producción.

9.1.4 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en aleación de cobre y tungsteno

El polvo de tungsteno (tamaño de partícula de 0,5 a 5 µm, pureza > 99,95%) se genera por reducción de hidrógeno, que se mezcla con polvo de cobre y se sinteriza para preparar una aleación de cobre y tungsteno (W-Cu, contenido de W 50-90 % en peso), que se utiliza para electrodos (conductividad > 30% IACS), disipador de calor (conductividad térmica > 200 W/m·K) y contactos eléctricos (resistencia al arco > 10.000 veces). Las bajas impurezas (Fe<50 ppm) y los granos homogéneos del trióxido de tungsteno amarillo garantizan una alta densidad (>98% de densidad teórica) y estabilidad de rendimiento (resistencia a la tracción > 500 MPa) de la aleación. El polvo de tungsteno se prepara mediante un horno de reducción tubular (modelo RF-1200, volumen 10-100 L) y la aleación se completa con un horno de sinterización (modelo SF-2000, volumen 10-50 L). El equipo incluye un mezclador (50-200 rpm), una prensa (10-50 MPa), un horno de sinterización (elemento calefactor grafito, 10-30 kW) e instrumentos analíticos como un medidor de conductividad (precisión ±1% IACS) y SEM (resolución < 1 µm).

El proceso de operación del tungsteno para producir aleación de cobre y tungsteno.

Después del cribado (malla 200, < residual 1%) y el secado (100 °C, 2 horas, contenido de humedad < 0,1 %), se colocó trióxido de tungsteno amarillo (0,1 kg de pureza> 99,5 mm) en un plato de botes de alúmina (pureza>99,5%, espesor 1-5 mm), se aspiró a <10 Pa en un horno de reducción, se calentó a 600 a 5-10 °C/min a través de H₂ (10-50 L/min, pureza>9999%), y se calienta a 600– a 5–10°C/min. El

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

polvo de tungsteno (tamaño de partícula de 0,5-5 μm , rendimiento >95%) se preparó a 700 °C (incubado durante 1-2 horas) y luego a 800-1000 °C (incubado durante 2-4 horas). El polvo de tungsteno se mezcló con polvo de cobre de alta pureza ($\text{Cu}>99,9\%$, tamaño de partícula 1-10 μm , $\text{W}:\text{Cu}=50:50$ a $90:10$ wt%) en un mezclador (50-200 rpm, 2-4 horas, desviación de homogeneidad <5%). El polvo mezclado se prensa en una palanquilla (10-50 MPa, densidad >8 g/cm^3) y se sinteriza en una atmósfera de H_2 (1000-1400 °C, 5-10 °C/min, manteniéndose durante 1-3 horas) para hacer una aleación de tungsteno-cobre (densidad > 14 g/cm^3). Se midió el pulido de aleaciones (muela 1000 malla, $\text{Ra} < 0,5 \mu\text{m}$), la conductividad eléctrica (>30% IACS), la conductividad térmica (>200 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) y la microestructura (grano < 10 μm). Limpieza de hornos (purga de N_2 , <0,1 mg/cm^2 residual), recuperación de gases de escape (>95%), polvo de control de ventilación (500 m^3/h , <1 mg/m^3).

Optimización de parámetros clave para la producción de tungsteno de aleaciones de tungsteno y cobre

La temperatura de reducción se mantiene entre 600 y 1000 °C, demasiado alta (> 1100 °C), el grano es demasiado grande (>10 μm) y demasiado baja (<500 °C) de WO_2 residual (>1%). El caudal de H_2 se controla entre 10 y 50 L/min, y la reducción es lenta (>12 horas) si es demasiado baja (<5 L/min). El tiempo de mezcla es de 2 a 4 horas, demasiado corto (<1 hora) y desigual (desviación >10%). La temperatura de sinterización es de 1000 a 1400 °C, volatilización de cobre demasiado alta (>1500 °C), volatilización de cobre (>5%), demasiado baja (<900 °C) y baja densidad (<95%). La presión de prensado es de 10 a 50 MPa, y el cuerpo verde está suelto (porosidad >5%) si es demasiado bajo (<5 MPa). Se utiliza alúmina ($\text{Al}<50$ ppm) para evitar la contaminación.

Ventajas y desventajas de la aleación de cobre y tungsteno producida por trióxido de tungsteno amarillo.

Las ventajas de la aleación de cobre y tungsteno preparada por trióxido de tungsteno amarillo son la alta conductividad eléctrica (>30% IACS) y conductividad térmica (>200 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$), densidad cercana al valor teórico (>98%), adecuada para contactos eléctricos y disipador de calor (vida útil > 10.000 veces). Flexibilidad de proceso con relación $\text{W}:\text{Cu}$ ajustable (50:50 a 90:10). Las desventajas incluyen un alto consumo de energía de sinterización (5-20 kWh/kg), volatilización controlada de cobre (10% de aumento en el costo) y altos requisitos de uniformidad de mezcla (desviación >5% de rendimiento reducido). La aleación de cobre y tungsteno preparada a partir de trióxido de tungsteno amarillo satisface las necesidades de la electrónica y la aviación.

9.1.5 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en aleación de tungsteno-níquel-hierro

El tungsteno se produce reduciendo el polvo de tungsteno, que se mezcla con polvo de níquel (Ni) y hierro (Fe) y se sinteriza para preparar una aleación de níquel-hierro y tungsteno (W-Ni-Fe, contenido de W 85-95 % en peso), que se utiliza para contrapeso de aviación (densidad > 17 g/cm^3), blindaje contra la radiación (tasa de absorción > 90%) y militar (penetración > acero de 100 mm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

La alta pureza (>99,9%) y las partículas finas (0,1-10 μm) del tungsteno garantizan una alta densidad (>17,5 g/cm^3) y propiedades mecánicas (resistencia a la tracción > 800 MPa) de la aleación. El proceso utiliza un horno de reducción (modelo RF-1200) y un horno de sinterización al vacío (modelo VF-1500, volumen 10-50 L). El equipo incluye un mezclador (50-200 rpm), una prensa (20-100 MPa), una bomba de vacío e instrumentos analíticos como un densímetro ($\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$) y un durómetro.

El proceso de operación del tungsteno para producir aleación de tungsteno, níquel-hierro

Después del cribado (malla 200, < residual 1%) y el secado (100 °C, contenido de humedad <0,1%), se preparó el polvo de tungsteno (0,5-5 μm , rendimiento >95%) colocándolo en un plato de bota de alúmina (espesor de 1-5 mm), pasando H_2 (10-50 L/min) en un horno de reducción, y luego a 800-1000 °C (manteniendo durante 2-4 horas). El polvo de tungsteno se mezcló con polvo de níquel (Ni>99,9%, 1-10 μm), polvo de hierro (Fe>99,9%, 1-10 μm , W:Ni:Fe=90:7:3 a 95:3,5:1,5 % en peso) (50-200 rpm, 2-4 h, desviación <5%). El polvo mezclado se prensa (20-100 MPa, densidad >8 g/cm^3) y se sinteriza en un horno de vacío (<10⁻³ Pa) (1300-1500 °C, 5-10 °C/min, manteniéndose durante 1-2 horas) para formar una aleación (densidad > 17,5 g/cm^3). Se detectó pulido de aleaciones (muela 1000 malla, Ra < 0,5 μm), densidad (>17,5 g/cm^3), dureza (>30 HRA) y microestructura (grano < 20 μm). Limpieza de hornos (N_2 purga, residual <0,1 mg/cm^2), polvo de control de ventilación (500 m^3/h , < 1 mg/m^3).

Optimización de parámetros clave en la producción de aleaciones de níquel-hierro de tungsteno a partir de trióxido de tungsteno amarillo

La temperatura de reducción es de 600-1000 °C, y el grano es demasiado grande (>10 μm) si es demasiado alto (>1100 °C). El tiempo de mezcla es de 2 a 4 horas, demasiado corto (<1 hora) y desigual (desviación >10%). La temperatura de sinterización es de 1300-1500 °C, la volatilización de Ni/Fe (>1600 °C) es demasiado alta (>5%), la baja (<1200 °C) y la densidad baja (<17 g/cm^3). El grado de vacío es < 10⁻³ Pa, y la oxidación ($\text{O}>0,1 \%$ en peso) es demasiado alta (>10⁻² Pa). La presión de prensado es de 20 a 100 MPa, y el cuerpo verde está suelto (porosidad >5%) si es demasiado bajo (<10 MPa). Pureza del H_2 > 99,999% (O_2 <1 ppm) para evitar la contaminación.

Ventajas y desventajas del tungsteno en la producción de aleación de tungsteno-níquel-hierro.

La aleación de tungsteno y níquel preparada por trióxido de tungsteno amarillo tiene alta densidad (>17,5 g/cm^3), excelente resistencia (>800 MPa), adecuada para contrapeso y blindaje (tasa de absorción >90%), proceso estable y relación Ni:Fe ajustable (7:3 a 3,5:1,5). Las desventajas incluyen un alto consumo de energía (10-30 kWh/kg) en la sinterización al vacío, un control preciso de la volatilización de Ni/Fe y una menor tenacidad de la aleación que el tungsteno puro (tenacidad a la fractura < 10 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Las aleaciones de amarillo-tungsteno satisfacen las necesidades de las industrias aeroespacial y militar.

9.1.6 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en carburo cementado

El amarillo de tungsteno se reduce a polvo de tungsteno, que se mezcla con carburo de tungsteno (WC)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

y cobalto (Co) y se sinteriza para preparar carburo cementado (WC-Co, contenido de W >80 % en peso), que se utiliza en herramientas de corte (dureza > 90 HRA), moldes (resistencia al desgaste > 10 veces) y brocas de minería (resistencia al impacto > 10 J / cm²). Las partículas finas de carburo de tungsteno (0,1-10 μm) garantizan la homogeneidad del carburo de tungsteno (tamaño de partícula de 0,5-2 μm) y las propiedades de la aleación (resistencia a la flexión > 2000 MPa). El proceso utiliza un horno de reducción (modelo RF-1200), un molino de bolas (100-300 rpm) y un horno de sinterización al vacío (modelo VF-1500). El equipo incluye una prensa (20-100 MPa), una bomba de vacío (<10⁻³ Pa) e instrumentos analíticos como un probador de dureza (±1 HRA) y SEM (resolución < 1 μm).

El proceso de operación de la producción de trióxido de tungsteno amarillo de tungsteno, carburo cementado.

Después del cribado (malla 200, < residual 1%) y el secado (100 °C, contenido de humedad <0,1%), se preparó el polvo de tungsteno (0,5-5 μm, rendimiento >95%) pasando H₂ (10-50 L/min) en un horno de reducción y calentando a 600-700 °C (manteniendo durante 1-2 horas) y luego a 800-1000 °C (manteniendo durante 2-4 horas). El polvo de tungsteno se mezcló con polvo de grafito (C>99,9%, 1-10 μm) (W:C≈94:6 % en peso) y se carbonizó en un horno de grafito (1600-2000 °C, atmósfera de H₂) para producir WC (tamaño de partícula de 0,5-2 μm). WC con polvo de cobalto (Co>99,9%, 1-5 μm, WC:Co=80:20 a 95:5 % en peso) en un molino húmedo de molino de bolas (etanol, 100-300 rpm, 6-12 h, desviación de uniformidad <5%). La lechada se seca (80 °C, contenido de humedad <0,1%), se prensa (20-100 MPa, densidad >8 g/cm³) y se sinteriza en un horno de vacío (<10⁻³ Pa) (1350-1450 °C, 5-10 °C/min, manteniéndose durante 1-2 horas) para producir carburo cementado (densidad > 14 g/cm³). Se ensayó el pulido de aleaciones (muela 2000 malla, Ra < 0,5 μm), dureza (>90 HRA), resistencia a la flexión (>2000 MPa) y tamaño de grano (<2 μm). Limpieza de hornos (purga de N₂, <0,1 mg/cm² residual), polvo de control de ventilación.

Optimización de parámetros clave en la producción de carburo de tungsteno

La temperatura de reducción es de 600-1000 °C, y el grano es demasiado grande (>10 μm) si es demasiado alto (>1100 °C). La temperatura de carbonización es de 1600 a 2000 °C y la carbonización es incompleta (WC<95%) si es demasiado baja (<1500 °C). El tiempo de molienda de la bola es de 6 a 12 horas, y es demasiado corto (<4 horas) y desigual (desviación>10%). La temperatura de sinterización es de 1350-1450 °C, demasiado alta (>1500 °C) para el crecimiento del grano (>5 μm), demasiado baja (<1300 °C) y baja densidad (<95%). El grado de vacío es < 10⁻³ Pa, y la oxidación (O>0,1 % en peso) es demasiado alta (>10⁻² Pa). Presión de prensado de 20 a 100 MPa, demasiado baja (<10 MPa) y alta porosidad.

Ventajas y desventajas del tungsteno en la producción de carburo de tungsteno.

El carburo de tungsteno preparado a partir de trióxido de tungsteno amarillo tiene alta dureza (>90 HRA), alta resistencia al desgaste (>10 veces), adecuado para corte y minería (vida útil > 1 año), proceso controlable, relación WC: Co flexible (80:20 a 95:5). Las desventajas incluyen un alto consumo de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

energía (10-30 kWh/kg), un alto costo de cobalto (US\$ 20/kg >) y un control preciso de la molienda y sinterización en húmedo (desviación > 5% para reducir la resistencia). El carburo de tungsteno preparado a partir de trióxido de tungsteno amarillo satisface las necesidades de la industria de herramientas.

9.2 Aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el campo del medio ambiente

Como semiconductor de banda prohibida amplia, el tungsteno (WO_3) genera pares electrón-hueco (vida útil >1 ns) bajo excitación de luz ultravioleta o visible, cataliza la oxidación de contaminantes orgánicos (por ejemplo, COV, NO_x) o la reducción de iones de metales pesados (por ejemplo, Cr^{6+}), y realiza la purificación del aire (tasa de degradación de COV >85%) y el tratamiento de aguas residuales (tasa de eliminación de DQO >90%). Su alta superficie específica (>50 m^2/g) y su actividad superficial (tasa de adsorción >80%) mejoran la eficiencia de eliminación de contaminantes. El proceso requiere controlar la intensidad de la fuente de luz (>10 mW/cm^2), la morfología del catalizador (tamaño de poro 5-100 nm) y las condiciones de reacción (pH 4-10, temperatura 20-60 °C) para garantizar la eficiencia catalítica (rendimiento cuántico >5%) y la estabilidad (100 ciclos>s, pérdida de actividad <10% después de 100 ciclos).

9.2.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la purificación del aire

El trióxido de tungsteno amarillo degrada los compuestos orgánicos volátiles (COV, como el tolueno, el formaldehído, a una concentración de <100 ppm), los óxidos de nitrógeno (NO_x , <10 ppm) y las bacterias (tasa de esterilización >99%) en el aire a través de la oxidación fotocatalítica, y se utiliza para la purificación del aire interior (tasa de eliminación de $\text{PM}_{2.5}$ >80%) y el tratamiento de gases residuales industriales (emisión < 1 mg/m^3). La banda prohibida (2,6-2,8 eV) del trióxido de tungsteno amarillo hace que sea eficiente para producir especies reactivas de oxígeno (ROS) bajo luz ultravioleta (<400 nm) o luz visible dopada (400-700 nm). OH, O_2^-), contaminantes de descomposición (tasa de mineralización de tolueno >85%). Un reactor fotocatalítico (modelo PCR-500) se utiliza como catalizador utilizando una película delgada WO_3 (espesor de 10 a 1000 nm) o nanopolvo (tamaño de partícula de 20 a 200 nm). El equipo incluye una fuente de luz (lámpara UV o LED, potencia de 10 a 100 W), cámara de reacción (cuarzo, volumen de 0,1 a 10 L), sistema de control de flujo de aire (caudal de 10 a 100 L/min) e instrumentación analítica como cromatografía de gases (GC, límite de detección < 0,1 ppm) y contador de colonias (precisión $\pm 1\%$).

Tungsteno en aplicaciones de purificación de aire

Los nanopulvos Yellowsten (0,1-1 g, pureza>99,9%) se aplican a un soporte (fibra de vidrio, área de 10-100 cm^2 , porosidad >50%) mediante pulverización o impregnación, o películas delgadas de WO_3 (depositadas sobre vidrio FTO, 10-1000 nm). El catalizador se limpió (etanol, < residual 0,1 mg/cm^2) y se colocó en la cámara de reacción (cuarzo, pureza>99,5%) y se selló (tasa de fuga de aire < 0,01 L/min). Se introduce aire contaminado (tolueno 10-100 ppm, NO_x <10 ppm, humedad 30-70%) y se regula el caudal de aire (10-100 L/min, tiempo de residencia 1-10 segundos). La tasa de degradación fue del >85% cuando la lámpara UV (365 nm, 10-50 mW/cm^2) o el LED visible (450 nm, 20-100 mW/cm^2) se

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

encendieron durante 1-4 horas. La concentración de contaminantes se monitoreó por GC (error $\leq \pm 1\%$) y la tasa de esterilización se detectó por contador de colonias ($>99\%$). Regeneración del catalizador (secado a 100°C , 2 h, recuperación de actividad $>95\%$), limpieza de la cámara de reacción (agua desionizada, $<$ residuales $0,1 \text{ mg/cm}^2$). El proceso debe estar ventilado ($500 \text{ m}^3/\text{h}$) y controlado el polvo ($<1 \text{ mg/m}^3$).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de purificación de aire

La intensidad de la fuente de luz se controla a $10\text{-}50 \text{ mW/cm}^2$, con una intensidad demasiado alta ($>100 \text{ mW/cm}^2$) que provoca fotocorrosión (pérdida de actividad $>10\%$) y una intensidad demasiado baja ($<5 \text{ mW/cm}^2$) que se degrada lentamente ($<50\%$). El WO_3 tiene un tamaño de partícula de $20\text{-}200 \text{ nm}$ y es demasiado grande ($>500 \text{ nm}$) con una superficie específica baja ($<20 \text{ m}^2/\text{g}$). La velocidad del flujo de aire es de $10\text{-}100 \text{ L/min}$, y el tiempo de contacto es corto ($<70\%$) si es demasiado rápido ($>200 \text{ L/min}$). Humedad $30\text{-}70\%$, demasiado alta ($>90\%$), competencia de adsorción superficial (eficiencia $<60\%$), demasiado baja ($<20\%$). Menor producción de OH. El tiempo de reacción es de 1 a 4 horas y la degradación es incompleta ($<50\%$) si es demasiado corta ($<0,5$ horas). La porosidad del portador $>50\%$, menos del 30% de obstrucción (eficiencia $<70\%$).

Ventajas y desventajas del amarillo de tungsteno en aplicaciones de purificación de aire

Las ventajas del trióxido de tungsteno amarillo en la purificación del aire incluyen una alta eficiencia de degradación ($\text{COV} >85\%$, $\text{NO}_x >80\%$), excelente efecto de esterilización ($>99\%$) y estabilidad del ciclo (>100 ciclos, pérdida $<10\%$), lo que lo hace adecuado para aplicaciones industriales y en interiores. El dopaje (por ejemplo, Ti, N) puede ampliarse a la luz visible (aumento del 20% en la eficiencia). La desventaja es que el nanopolvo se aglomera fácilmente ($>5\%$) debido a la dependencia de la luz ultravioleta y debe regenerarse regularmente. La fotocatálisis de tungsteno satisface las necesidades de purificación del aire (tasa de eliminación de $\text{PM}_{2.5} >80\%$).

9.2.2 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en el tratamiento de aguas residuales

El trióxido de tungsteno amarillo se utiliza para el tratamiento de aguas residuales industriales (tasa de eliminación de DQO $>90\%$) y aguas residuales domésticas ($\text{TOC} <10 \text{ mg/L}$) mediante oxidación fotocatalítica y degradación de contaminantes orgánicos (por ejemplo, colorantes, fenoles, concentración $<100 \text{ mg/L}$), reducción de metales pesados (por ejemplo, Cr^{6+} , $<10 \text{ mg/L}$) o esterilización (tasa de eliminación de E. coli $>99\%$). Alto potencial de oxidación ($+2.7 \text{ V}$ vs. NHE) catalizado por WO_3 para generar $\cdot\text{OH}$ (concentración $>1 \mu\text{mol/L}$), materia orgánica mineralizada (tasa de degradación del colorante $>90\%$), Cr^{6+} reducido a Cr^{3+} (tasa de conversión $>95\%$). Un reactor fotocatalítico (modelo PWR-1000) se utiliza como catalizador utilizando nanopulvos de WO_3 ($20\text{-}200 \text{ nm}$) o materiales compuestos (por ejemplo, WO_3/TiO_2). El equipo incluye una fuente de luz (lámpara UV, $50\text{-}200 \text{ W}$), agitador ($100\text{-}500 \text{ rpm}$), celda de reacción (vidrio, volumen $0,5\text{-}10 \text{ L}$) e instrumentación analítica como analizador de TOC (límite de detección $<0,1 \text{ mg/L}$) e ICP-MS.

El proceso de operación del tungsteno en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El polvo de Yellowsche (0,1-2 g, pureza>99,9%) se dispersa en agua desionizada (0,1-1 g/L, conductividad<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) o se apoya en un soporte (carbón activado, 10-100 cm^2). El catalizador se limpió por ultrasonidos (40 kHz, 10 min, residual <0,1 mg/cm^2) y se añadió al tanque de reacción (vidrio, pureza>99,5%). Inyecte aguas residuales (colorantes como azul de metileno 10-100 mg/L , Cr^{6+} <10 mg/L , pH 4-7, 500 mL-10 L), agite (100-500 rpm, desviación de homogeneidad <5%). La tasa de degradación fue del >90% cuando se encendió la lámpara UV (365 nm, 10-100 mW/cm^2) y la reacción fue de 1-6 horas. El analizador de COT monitoreó DQO (<20 mg/L), ICP-MS detectó Cr^{6+} (<0,1 mg/L) y el contador de colonias verificó la tasa de esterilización (>99%). Filtración del catalizador (membrana de PTFE, 0,45 μm , recuperación >98%), regeneración (secado a 100°C, 2 h, recuperación de la actividad >95%). Limpieza del tanque del reactor (agua desionizada, < residual 0,1 mg/cm^2), ventilación para controlar el polvo (500 m^3/h , < 1 mg/m^3).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales

La intensidad de la fuente de luz es de 10-100 mW/cm^2 , y el catalizador se desactiva (>10%) si es demasiado alto (>200 mW/cm^2), y la tasa de degradación es baja (<60%) si es demasiado baja (<5 mW/cm^2). Concentración de WO_3 de 0,1-1 g/L, blindaje contra la luz demasiado alto (>2 g/L) (<70% de eficiencia), demasiado bajo (<0,05 g/L) y actividad insuficiente (<50%). pH 4-7, demasiado alto (>9) · La generación de OH es baja (<0,5 $\mu\text{mol}/\text{L}$) y el catalizador se disuelve (>1%) cuando es demasiado baja (<3). Velocidad de agitación 100-500 rpm, deposición demasiado baja (<50 rpm) (desviación >10%). El tiempo de reacción es de 1 a 6 horas y la degradación es incompleta (<50%) si es demasiado corta (<0,5 horas). La superficie específica del portador > de 100 m^2/g y la tasa de adsorción es baja (<60%) por debajo de 50 m^2/g .

Ventajas y desventajas del tungsteno en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales

Las ventajas del trióxido de tungsteno amarillo en el tratamiento de aguas residuales incluyen una alta tasa de degradación (> orgánica del 90%, Cr^{6+} >95%), excelente efecto de esterilización (>99%) y respeto por el medio ambiente (sin contaminación secundaria), adecuado para aguas residuales industriales (DQO<20 mg/L) y tratamiento de agua potable (TOC<10 mg/L). El WO_3 compuesto (por ejemplo, $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$) mejora la respuesta a la luz visible (un 30% más eficiente). Las desventajas son que la eficiencia fotocatalítica está limitada por la fuente de luz (el costo de las lámparas UV > \$ 100 / unidad), la recuperación del catalizador es compleja (el costo de filtración es de > \$ 20 / lote) y la eficiencia de los cuerpos de agua neutros o alcalinos es baja (<70%). La fotocatálisis de tungsteno satisface la demanda de tratamiento de aguas residuales (mercado > 50 millones de dólares estadounidenses/año).

9.3 Aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el campo de los materiales inteligentes

El uso de trióxido de tungsteno amarillo (WO_3) en materiales inteligentes se basa en sus propiedades semiconductoras (banda prohibida 2,6-2,8 eV) y propiedades redox reversibles ($\text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$). En los

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

dispositivos electrocrómicos, WO_3 impulsa la intercalación/extracción de iones (por ejemplo, H^+ , Li^+) mediante un campo eléctrico para lograr el cambio de color (azul transparente $\leftrightarrow$, 70% >cambio en la transmitancia). En los sensores de gas, la superficie WO_3 reacciona con un gas objetivo (por ejemplo, NO_2 , H_2S) para cambiar la resistencia (sensibilidad >100) para el control ambiental (límite de detección <1 ppm). El proceso requiere control del espesor de la película (10-1000 nm), la morfología (porosidad>50%) y el dopaje (Ti, Ni<5% en peso) para garantizar el rendimiento (tiempo de respuesta < 10 segundos, estabilidad del ciclo > 1000 ciclos).

9.3.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en dispositivos electrocrómicos

El amarillo de tungsteno se utiliza como capa central que cambia de color en dispositivos electrocrómicos, donde la intercalación iónica (por ejemplo, $\text{Li}^+:\text{WO}_3 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$) se inicia mediante la aplicación de un campo eléctrico ($\pm 3\text{ V}$). $\leftrightarrow \text{Li}_x\text{WO}_3$ para el ajuste de la transmitancia de luz (400-800 nm, variación >70%) para ventanas inteligentes (ahorro de energía >20%), espejos de automóviles (antideslumbrante >80%) y pantallas (relación de contraste > 100:1). La alta eficiencia de coloración (>50 cm^2/C) y la estabilidad del ciclo (> 1000 ciclos, atenuación < 10%) de las películas WO_3 (espesor 10-1000 nm) son clave. Las películas delgadas WO_3 se preparan mediante pulverización catódica con magnetrón (tipo MS-600) o método sol-gel, que incluye un pulverizador (potencia de 100 a 500 W), un horno de recocido (300 a 500 °C), un sistema de prueba electroquímica (potenciométrico $\pm 0,001\text{ V}$) e instrumentos analíticos como un espectrofotómetro UV-Vis.

Tungsteno en aplicaciones de dispositivos electrocrómicos

El polvo de tungsteno amarillo (0,1-1 g, pureza>99,9% de pureza) o el objetivo de tungsteno (pureza>99,95%, diámetro 50-100 mm) se utiliza para la pulverización catódica con magnetrón para depositar películas delgadas de WO_3 (distancia de la base objetivo 50-100 mm, $\text{Ar}:\text{O}_2=4:1$, presión 0,1-1 Pa, tiempo de deposición 10-60 minutos, espesor 10-1000 nm) en vidrio FTO (resistencia 10-20 Ω/sq , área 10-1000 cm^2). Recocido de película (300-500 °C, aire, 1-2 horas, cristalización >80%). Alternativamente, el precursor de WO_3 (por ejemplo, WCl_6 , 0,1 mol/L) se disuelve en etanol, se recubre con centrifugación (2000-4000 rpm, 30 segundos) en vidrio FTO, se seca (100 °C, 1 h) y se recoce (300-500 °C, 1-2 h) por el método sol-gel. Limpieza de película delgada (agua desionizada, <0,1 mg/cm^2 residual) y montaje en un dispositivo ($\text{WO}_3|\text{electrolito}|\text{contraelectrodo}$, electrolito como LiClO_4/PC , 1 mol/L). Las pruebas electroquímicas (-3 a 3 V, velocidad de barrido de 10 a 100 mV/s) midieron el cambio en la transmitancia (>70%) y la eficiencia de tintado (>50 cm^2/C). Los espectros se detectaron por espectrofotómetro (400-800 nm) y la morfología (porosidad >50%) se observó por SEM. Limpieza de equipos (etanol, < residuales 0,1 mg/cm^2), control de ventilación de polvo (500 m^3/h , <1 mg/m^3).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de dispositivos electrocrómicos

El espesor de la película se controla a 10-1000 nm, y el tiempo de respuesta es largo (>30 segundos) para los demasiado gruesos (>2000 nm) y pequeño (<50%) de cambio en la transmitancia (50%) para los demasiado finos (<5 nm). La temperatura de recocido es de 300 a 500 °C, el crecimiento del grano (>500

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

nm) es demasiado alto ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la proporción de estados amorfos es alta si es demasiado baja. La presión de pulverización catódica es de 0,1-1 Pa, y la película es porosidad (porosidad $>70\%$) si es demasiado alta ($>2\text{ Pa}$). La concentración de electrolito es de 1 mol/L, que es demasiado baja ($<0,5\text{ mol/L}$) y la transmisión de iones es lenta. Cuando se aplica un campo eléctrico $\pm 1\text{--}3\text{ V}$, demasiado alto ($>5\text{ V}$) la película se degrada ($>10\%$). Velocidad de barrido 10–100 mV/s, demasiado rápido ($>200\text{ mV/s}$), distorsión de la forma máxima ($>10\%$).

Ventajas y desventajas del tungsteno en aplicaciones de dispositivos electrocrómicos

Las ventajas del tungsteno en los dispositivos electrocrómicos incluyen una alta eficiencia de tinte ($>50\text{ cm}^2/\text{C}$), una gran variación de la transmitancia de luz ($>70\%$) y estabilidad de ciclo (>1000 ciclos, atenuación $<10\%$), adecuado para ventanas inteligentes (ahorro de energía $>20\%$) y pantallas (respuesta <1 segundo). El dopaje (por ejemplo, Ni, Ti) mejora la respuesta a la luz visible (aumento del 20% en la eficiencia). Las desventajas son que el costo de preparación es alto, el tiempo de respuesta es más lento que el de los materiales orgánicos ($>0,5$ segundos) y la fuga de electrolito debe sellarse. El tungsteno electrocrómico satisface las necesidades de los edificios inteligentes.

9.3.2 Aplicación del tungsteno en sensores de gas

Como material sensible a los gases, el tungsteno tiene una resistencia variable (sensibilidad >100) mediante la adsorción de gases objetivo (por ejemplo, NO_2 , H_2S , NH_3 a una concentración de 0,1-100 ppm) en la superficie y se utiliza para el monitoreo ambiental (límite de detección $<1\text{ ppm}$), la seguridad industrial (tiempo de respuesta <10 segundos) y el diagnóstico médico (análisis del aliento, NH_3 $<1\text{ ppm}$). La elevada superficie específica ($>50\text{ m}^2/\text{g}$) de las nanoestructuras de WO_3 (tamaño de partícula 20-200 nm, porosidad $>50\%$) mejora la adsorción de gas ($>80\%$). La capa sensible WO_3 se prepara por evaporación térmica (tipo TE-300) o hidrotermal por evaporación (50-200 W), horno de recocido ($300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$), sistema de prueba de gas (caudal 10-100 mL/min) e instrumentación analítica como un multímetro (resistencia $\pm 0,1\text{ }\Omega$) y GC-MS (límite de detección $<0,1\text{ ppm}$).

El proceso de operación del amarillo de tungsteno en aplicaciones de sensores de gas.

El polvo de amarillo-tungsteno (0,1-1 g, pureza $>99,9\%$) se preparó por método hidrotermal (WCl_6 , 0,1 mol/L, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12-24 h) o se evaporó térmicamente en sustratos de Al_2O_3 (1-10 cm^2 con electrodos de Pt, espaciado de 0,1-1 mm). El producto hidrotermal se centrifugó (5000 rpm, 10 min, recuperación $>98\%$), se secó ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h) y se recubrió sobre un sustrato (1-10 μm de espesor). Recocido de película ($300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, aire, 1-2 horas, cristalización $>80\%$). Limpieza del sustrato (etanol, $<$ residuales 0,1 mg/cm^2) y colocación en una cámara de prueba de gas (cuarzo, volumen 0,1-1 L). Se introdujo un gas objetivo (NO_2 0,1-10 ppm, gas de equilibrio N_2 , caudal 10-100 mL/min, humedad 30-70%), se calentó el sustrato ($100\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se midió el cambio en la resistencia (sensibilidad = $\Delta R/R_0$ >100). GC-MS verificó la concentración de gas (error $\leq \pm 1\%$) y SEM detectó la morfología (porosidad $>50\%$). Limpieza de la cámara de pruebas (N_2 purga, residual $<0,1\text{ ppm}$), polvo de control de ventilación (500 m^3/h , $<1\text{ mg}/\text{m}^3$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Optimización de los parámetros clave del sabor del tungsteno en aplicaciones de sensores de gas

El tamaño de partícula WO_3 se controla a 20-200 nm, y el área de superficie específica ($<20 \text{ m}^2/\text{g}$) es baja ($>500 \text{ nm}$). La temperatura de funcionamiento es de 100 a 400 °C, la deriva de referencia es demasiado alta ($>500 \text{ °C}$) ($>10\%$) y la respuesta es débil (sensibilidad <10) es demasiado baja ($<50 \text{ °C}$). Flujo de gas de 10 a 100 mL/min, demasiado rápido ($>200 \text{ mL/min}$) y adsorción insuficiente ($<50\%$). El espesor de la película es de 1 a 10 μm y la respuesta es lenta (>30 segundos) para el exceso de espesor ($>20 \mu\text{m}$). La temperatura de recocido es de 300 a 600 °C, y el grano crece ($>500 \text{ nm}$) si es demasiado alta ($>700 \text{ °C}$). Humedad del 30 al 70%, demasiado alta ($>90\%$) interfiere con la señal ($>20\%$).

Ventajas y desventajas del amarillo de tungsteno en aplicaciones de sensores de gas

Las ventajas del amarillo de tungsteno en los sensores de gas incluyen alta sensibilidad (>100 , $\text{NO}_2<1$ ppm), respuesta rápida (< 10 segundos) y selectividad (sensibilidad cruzada $< 10\%$), lo que lo hace adecuado para el monitoreo ambiental. El dopaje (por ejemplo, Pd, Au) mejora la selectividad (aumento del 30%). Las desventajas son el alto consumo de energía ($>1 \text{ W/sensor}$) para el funcionamiento a alta temperatura, la compensación de la interferencia de la humedad y la preparación compleja de los nanomateriales. Los sensores de gas de tungsteno satisfacen las necesidades industriales y médicas.

9.4 Aplicación del trióxido de wolframio amarillo en el campo de la información electrónica

El tungsteno (WO_3) es un semiconductor de tipo n que se utiliza como material de canal en transistores de efecto de campo para modular el transporte de portadores (concentración de electrones $>10^{16} \text{ cm}^{-3}$) y lograr altas relaciones de conmutación ($>10^5$) y un bajo consumo de energía (oscilación por subumbral $<100 \text{ mV/dec}$). En los dispositivos de memoria, WO_3 permite el almacenamiento de datos (velocidad de escritura $< 100 \text{ ns}$) mediante conmutación resistiva (relación de estado de impedancia/alta $>10^2$) o migración de iones. El proceso requiere un espesor de película controlado (5-100 nm), cristalinidad ($>80\%$) y dopaje (N, F $<5 \%$ en peso) para garantizar el rendimiento del dispositivo (tiempo de respuesta $<1 \mu\text{s}$ y resistencia $>10^4$ veces). Esta sección examina en detalle las aplicaciones específicas del tungsteno en transistores de efecto de campo y dispositivos de memoria.

9.4.1 Aplicación del tungsteno en transistores de efecto de campo

El tungsteno se utiliza como material de canal en transistores de efecto de campo (FET) para un transporte eficiente de portadores con su alta movilidad de electrones ($>10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) y banda prohibida sintonizable (2,6-2,8 eV), adecuado para circuitos lógicos de baja potencia (consumo de energía $<1 \text{ pJ/interruptor}$), controladores de pantalla (relación de conmutación $>10^5$) e interfaces de sensores (sensibilidad >100). La película WO_3 (5-100 nm de grosor) proporciona una alta relación de encendido/apagado ($>10^5$) mediante el control de la resistencia (10^3 - $10^7 \Omega$) mediante un campo eléctrico. Las películas delgadas WO_3 se preparan mediante deposición de capas atómicas (ALD, tipo ALD-200) o pulverización catódica de magnetron (tipo MS-600) con un reactor ALD (tasa de deposición de 0,1 a 1 Å / ciclo), instrumento

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de pulverización catódica (potencia de 100 a 500 W), horno de recocido (300 a 600 °C), analizador de parámetros de semiconductores (corriente $\pm 0,1$ nA) e instrumentación analítica como XPS.

El proceso de operación del tungsteno en aplicaciones de transistores de efecto de campo.

Los precursores de tungsteno (por ejemplo, WF_6 , pureza $>99,9\%$) se utilizan para que ALD deposite películas delgadas de WO_3 (temperatura 150-300 °C, presión 0,1-1 Torr, 100-1000 nm de espesor, espesor de 5-100 nm) en sustratos de Si/SiO₂ (espesor de SiO₂ 100-300 nm, área de 1-100 cm²). o por pulverización catódica de magnetron, utilizando un objetivo WO_3 (pureza $>99,95\%$, diámetro 50-100 mm), depositado en Ar:O₂ (4:1, 0,1-1 Pa) (potencia 100-300 W, tiempo 10-30 min). Recocido de película fina (300-600 °C, atmósfera de N₂, 1-2 horas, cristalización $>80\%$). Lavado del sustrato (etanol + agua desionizada, $< 0,1$ mg/cm²). El electrodo fuente/drenaje (Au/Ti, 50 nm) y la puerta (Al, 100 nm) se depositaron mediante fotolitografía (resolución < 1 μ m). Las pruebas del dispositivo (-10 a 10 V, 10 nA–1 mA) miden la movilidad (>10 cm²/V·s), la relación de conmutación ($>10^5$) y la oscilación por debajo del umbral (<100 mV/dec). Se utilizó XPS para analizar el estado químico ($W^{6+}>95\%$), y la morfología se observó por SEM (grano < 50 nm). Limpieza de equipos (N₂ purga, $< 0,1$ mg/cm²), polvo de control de ventilación (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de transistores de efecto de campo

El espesor de la película se controla a 5-100 nm, con alta corriente de fuga (>1 nA) sobre grueso (>200 nm) y canal discontinuo ($<$ relación de conmutación de 10^3) sobre delgado (<2 nm). La temperatura de recocido es de 300 a 600 °C, demasiado alta (>700 °C), el grano es demasiado grande (>100 nm), demasiado baja (<200 °C) y la proporción de estados amorfos es alta ($>50\%$). Temperatura de ALD 150–300 °C, descomposición precursora demasiado alta (>350 °C) (uniformidad $< 90\%$). La presión de pulverización catódica es de 0,1-1 Pa, y la película es porosa (porosidad $>60\%$) si es demasiado alta (>2 Pa). El voltaje de la puerta ± 10 V y la ruptura ($>1\%$) es demasiado alta (>20 V). El espesor del sustrato de SiO₂ es de 100 a 300 nm, demasiado delgado (<50 nm) y débil blindaje de campo eléctrico.

Ventajas y desventajas del tungsteno en aplicaciones de transistores de efecto de campo

Las ventajas del tungsteno en los FET incluyen la alta movilidad (>10 cm²/V·s), la excelente relación de conmutación ($>10^5$) y el bajo consumo de energía (<1 pJ/interruptor) para controladores de pantalla y circuitos lógicos. El dopaje (por ejemplo, N, F) aumenta la conductividad en un 20%. Las desventajas son el alto costo de preparación (equipo ALD $> \$500,000$ / unidad), estrictos requisitos de uniformidad de película (desviación $>5\%$ para reducir el rendimiento), sensibilidad a altas temperaturas. Los FET de tungsteno satisfacen la necesidad de electrónica de baja potencia.

9.4.2 Aplicación de tungsteno en dispositivos de memoria

El tungsteno se utiliza como capa de conmutación de resistencias (ReRAM) o capa de captura

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de carga (Flash) en dispositivos de memoria para lograr la conversión de estado de impedancia alta/baja (relación $>10^2$) o el almacenamiento de carga (> 10 años) mediante un accionamiento de voltaje ($\pm 1-5$ V) para memoria no volátil (velocidad de escritura < 100 ns y resistencia $>10^4$ veces). La capacidad de modulación de alta resistencia ($10^3-10^8 \Omega$) de las películas delgadas WO_3 (10–100 nm de espesor) permite el almacenamiento de alta densidad (>1 Gb/cm²). Las películas delgadas WO_3 se preparan mediante deposición láser pulsada (PLD, modelo PLD-500) o método sol-gel, que incluye un sistema PLD (energía láser de 100 a 500 mJ), horno de recocido (300 a 500 °C), sistema de prueba eléctrica (voltaje $\pm 0,001$ V) e instrumentos analíticos como TEM (resolución $< 0,1$ nm).

El proceso de operación del amarillo de tungsteno en la aplicación de dispositivos de memoria.

Se utilizaron blancos de tungsteno amarillo (pureza $>99,95\%$, diámetro 50 mm) para que el PLD depositara películas delgadas de WO_3 (láser 532 nm, energía 100-300 mJ, presión de O_2 0,1-10 Pa, tiempo de deposición 10-30 minutos, espesor 10-100 nm) sobre sustratos de Si o ITO (área 1-10 cm²). Alternativamente, el precursor de WO_3 (WCl_6 , 0,1 mol/L) se recubrió con centrifugación (2000-4000 rpm durante 30 segundos) sobre un sustrato por el método sol-gel, se secó (100 °C, 1 h) y se recoció (300-500 °C, 1-2 h). Recocido de película (300-500 °C, N_2 , 1-2 horas, cristalización $>80\%$). Lavado del sustrato (etanol, $<$ residuales 0,1 mg/cm²). El electrodo de deposición (Pt/Ti, 50 nm) fue fotolitografía (resolución $< 1 \mu\text{m}$). Las pruebas del dispositivo ($\pm 1-5$ V, duración del pulso 10-100 ns) midieron la relación resistencia-estado ($>10^2$), la velocidad de escritura (<100 ns) y la resistencia ($>10^4$ ciclos). Interfaz de observación TEM (defecto $<1\%$), análisis XPS del estado de oxidación ($\text{W}^{6+}>95\%$). Limpieza de equipos (N_2 purga, $<$ residuales 0,1 mg/cm²), polvo de control de ventilación (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de dispositivos de memoria

El espesor de la película se controla a 10-100 nm, con un alto consumo de energía ($>1 \mu\text{J}$) y una baja relación resistencia-estado (<10) para sobreespesores (<200 nm) y baja relación resistencia-estado (10). La temperatura de recocido es de 300 a 500 °C, demasiado alta (>600 °C) con demasiada vacante de oxígeno ($>5\%$), demasiado baja (<200 °C) y cristalización insuficiente ($<50\%$). La presión de oxígeno PLD es de 0,1 a 10 Pa, y la película es porosa (porosidad $>60\%$) si es demasiado alta (>20 Pa). El voltaje aplicado $\pm$ de 1 a 5 V y la avería del dispositivo ($>1\%$) es demasiado alta (>7 V). La duración del pulso es de 10 a 100 ns y el consumo de energía es alto ($>10 \mu\text{J}$) durante mucho tiempo ($>1 \mu\text{s}$). El material del electrodo Pt/Ti tiene un espesor de 50 nm y una alta resistencia interfacial ($>10 \Omega$) debido a un espesor excesivo (>100 nm).

Ventajas y desventajas del amarillo de tungsteno en aplicaciones de dispositivos de memoria

Las ventajas del amarillo de tungsteno en los dispositivos de memoria incluyen una alta relación resistencia-estado ($>10^2$), escritura rápida (<100 ns) y larga retención de datos (> 10 años), adecuada para almacenamiento de alta densidad (>1 Gb/cm², mercado > 200 millones de dólares/año). El dopaje (por ejemplo, Mo) aumenta la durabilidad (un 50% más). Las desventajas son que el proceso de preparación es complejo (costo de PLD > 20 USD/cm²), la estabilidad de la interfaz debe optimizarse (defectos $> 1\%$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

para reducir el rendimiento) y el consumo de energía es mayor que el de DRAM (>10 pJ/bit). Los dispositivos de almacenamiento amarillo tungsteno satisfacen las necesidades de almacenamiento de próxima generación.

9.5 Aplicación del trióxido de tungsteno amarillo en el campo de la fabricación de maquinaria

El amarillo de tungsteno (WO_3) se utiliza en ingeniería mecánica para producir polvo de tungsteno (tamaño de partícula de $0,5$ a $5\ \mu\text{m}$) por reducción o directamente como material de recubrimiento para la preparación de recubrimientos de alta dureza (espesor de 1 a $10\ \mu\text{m}$) y piezas resistentes al desgaste (densidad $> 15\ \text{g/cm}^3$). En los recubrimientos de herramientas, los materiales derivados de WO_3 , como los recubrimientos compuestos WC o WO_3 , mejoran la dureza de la superficie ($>2000\ \text{HV}$) y la resistencia al desgaste (coeficiente de fricción $< 0,3$). Entre los componentes resistentes al desgaste, los compuestos de matriz WO_3 o las aleaciones de tungsteno ofrecen una alta resistencia al desgaste (tasa de desgaste $< 10^{-6}\ \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). El espesor del recubrimiento ($1-10\ \mu\text{m}$), el tamaño de partícula ($0,5-5\ \mu\text{m}$) y las condiciones de sinterización (temperatura $1200-2000\ ^\circ\text{C}$, atmósfera H_2/N_2) se controlan para garantizar el rendimiento (dureza $> 2000\ \text{HV}$, vida útil > 10 veces).

9.5.1 Aplicación de tungsteno en recubrimientos de herramientas

El carburo de tungsteno (WC, tamaño de partícula de $0,5$ a $2\ \mu\text{m}$) se produce por reducción o se aplica directamente a recubrimientos compuestos a base de WO_3 , que se aplican a las superficies de las herramientas (por ejemplo, acero rápido, sustratos de carburo cementado) para mejorar la dureza ($>2000\ \text{HV}$) y la resistencia al desgaste (tasa de desgaste $< 10^{-6}\ \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) y la vida útil de corte ($>10^6$ veces), adecuado para el corte a alta velocidad ($>200\ \text{m/min}$) y el mecanizado de precisión (rugosidad superficial $\text{Ra}<0,1\ \mu\text{m}$). El recubrimiento del WC se prepara por deposición química de vapor (CVD) y el recubrimiento compuesto WO_3 es pulverizado con magnetrón (modelo MS-600). El equipo incluye un reactor CVD (modelo CVD-800, volumen $10-50\ \text{L}$), pulverizador (potencia $100-500\ \text{W}$), horno de recocido ($300-600\ ^\circ\text{C}$), probador de dureza (precisión $\pm 1\ \text{HV}$) y probador de fricción y desgaste (precisión $\pm 0,1\ \text{mg}$).

Cómo usar tungsteno en aplicaciones de recubrimiento de herramientas

El yellowsten ($0,1-10\ \text{kg}$, pureza $>99,9\%$) se tamizó (malla 200 , $<1\%$ residual) y se secó ($100\ ^\circ\text{C}$, 2 horas, contenido de humedad $<0,1\%$) antes de reducirse ($600-700\ ^\circ\text{C}$, $1-2$ horas) en un horno de reducción (modelo RF-1200, caudal de H_2 $10-50\ \text{L/min}$, pureza $>99,999\%$; $800-1000\ ^\circ\text{C}$, $2-4$ horas) para generar polvo de tungsteno ($0,5-5\ \mu\text{m}$, rendimiento $>95\%$). El polvo de tungsteno se mezcla con polvo de grafito ($\text{C}>99,9\%$, $1-10\ \mu\text{m}$, $\text{W:C}\approx 94:6\%$ en peso) y se carboniza en un horno de grafito ($1600-2000\ ^\circ\text{C}$, atmósfera de H_2) para generar WC ($0,5-2\ \mu\text{m}$). El WC se depositó en el sustrato de la herramienta (HSS, área $10-100\ \text{cm}^2$, $\text{Ra}<0,5\ \mu\text{m}$) mediante CVD a CH_4+H_2 ($1:10$, $0,1-1\ \text{kPa}$), $1000-1200\ ^\circ\text{C}$, $1-4$ horas y espesor de $1-10\ \mu\text{m}$. o objetivos de WO_3 (pureza $>99,95\%$, $50-100\ \text{mm}$ de diámetro) por pulverización catódica con magnetrón ($\text{Ar}:\text{O}_2=4:1$, $0,1-1\ \text{Pa}$, $100-300\ \text{W}$, $10-30\ \text{min}$) para depositar recubrimientos de WO_3 ($1-5\ \mu\text{m}$), recocidos ($300-600\ ^\circ\text{C}$, N_2 , $1-2\ \text{h}$). Limpieza con cuchilla (etanol, $<$ residuales $0,1$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

mg/cm²). La prueba de dureza se prueba con el probador de dureza (>2000 HV), y la tasa de desgaste se mide con el probador de fricción y desgaste (<10⁻⁶ mm³/N·m), SEM para observar la morfología del recubrimiento (porosidad <5%). Limpieza de equipos (N₂ purga, < residuales 0,1 mg/cm²), polvo de control de ventilación (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de recubrimiento de herramientas

El tamaño de partícula de WC se controla en 0,5-2 µm, y el recubrimiento es rugoso (Ra > 0,2 µm) si es demasiado grande (>5 µm). La temperatura CVD es de 1000 a 1200 °C, demasiado alta (>1300 °C), el sustrato se ablanda (dureza <500 HV), demasiado baja (<900 °C) y la deposición es lenta (<0,1 µm/h). El espesor del recubrimiento es de 1 a 10 µm, demasiado grueso (>15 µm), agrietamiento (>5%), demasiado delgado (<0,5 µm), poca resistencia al desgaste (tasa de desgaste > 10⁻⁵ mm³/N·m). La presión de pulverización catódica es de 0,1 a 1 Pa, y el recubrimiento está suelto (porosidad >10%) si es demasiado alto (>2 Pa). La temperatura de recocido es de 300 a 600 °C, y el grano crece (> 100 nm) si es demasiado alta (> 700 °C). Relación CH₄:H₂ 1:10, deposición de carbono demasiado alta (>1:5) (>1% en peso).

Ventajas y desventajas del tungsteno en aplicaciones de recubrimiento de herramientas

Las ventajas del amarillo de tungsteno en los recubrimientos de herramientas incluyen alta dureza (>2000 HV) y baja tasa de desgaste (<10⁻⁶ mm³/N·m) y larga vida útil (>10⁶ cortes), adecuado para corte a alta velocidad. El recubrimiento WC es resistente a altas temperaturas (>800 °C) y el recubrimiento compuesto WO₃ mejora la resistencia a la oxidación (un 20% más). Las desventajas son el alto consumo de energía de CVD, el costoso equipo de pulverización catódica y la necesidad de optimizar la adherencia del recubrimiento (la tasa de desconchado > 1% reduce la vida útil). El recubrimiento de tungsteno satisface las necesidades del mecanizado de precisión.

9.5.2 Aplicación de tungsteno en piezas resistentes al desgaste

El tungsteno se reduce a polvo de tungsteno, que se mezcla con otros metales (por ejemplo, Ni, Co) y se sinteriza para preparar piezas resistentes al desgaste (por ejemplo, rodamientos, sellos, densidad > 15 g/cm³), o se utiliza directamente en recubrimientos compuestos a base de WO₃ para maquinaria pesada (coeficiente de fricción < 0,3) y equipos de minería (desgaste < 0,1 mm/año). Los componentes de aleación de tungsteno (W-Ni-Co, W>80 % en peso) tienen una alta resistencia al desgaste (tasa de desgaste < 10⁻⁶ mm³/N·m). El proceso se lleva a cabo mediante un horno de sinterización al vacío (modelo VF-1500, volumen 10-50 L) o pulverización por plasma (modelo PS-500). El equipo incluye un mezclador (50-200 rpm), una prensa (20-100 MPa), una pistola (10-50 kW), un probador de fricción y desgaste (precisión ±0,1 mg) y SEM (resolución < 1 µm).

El proceso de operación del tungsteno en la aplicación de piezas de desgaste.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Reducción de trióxido de tungsteno amarillo en un horno de reducción (H_2 , 10-50 L/min) (600-700 °C, 1-2 horas; 800-1000 °C, 2-4 horas) para generar polvo de tungsteno (0,5-5 μm , rendimiento >95%). El polvo de tungsteno se mezcló con polvo de níquel ($Ni > 99,9\%$, 1-10 μm), polvo de cobalto ($Co > 99,9\%$, 1-10 μm , $W:Ni:Co=80:10:10$ wt%) (50-200 rpm, 2-4 horas, desviación de homogeneidad <5%), prensado (20-100 MPa, densidad >8 g/cm³). Los cuerpos verdes se sinterizan en un horno de vacío (<10⁻³ Pa, 1300-1500 °C, 5-10 °C/min, incubado durante 1-2 horas) para fabricar piezas (densidad > 15 g/cm³). o polvo de WO_3 (0,1-1 g, 20-200 nm) por pulverización de plasma ($Ar+H_2$, 10-50 kW, paso de pulverización 100-150 mm) sobre un sustrato de acero (área 10-100 cm², espesor 10-100 μm), recocido (300-500 °C, N_2 , 1-2 horas). Piezas pulidas (muela abrasiva 2000 malla, $R_a < 0,5 \mu m$), limpias (agua desionizada, < residuales 0,1 mg/cm²). Ensayo de fricción y desgaste: La tasa de desgaste medida por máquina (<10⁻⁶ mm³/N·m), la dureza se midió con un durómetro (>1000 HV) y la microestructura se observó mediante SEM (< de grano 10 μm). Limpieza de equipos (N_2 purga, < residuales 0,1 mg/cm²), polvo de control de ventilación (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de componentes resistentes al desgaste

El tamaño de partícula del polvo de tungsteno se controla a 0,5-5 μm , y la porosidad excesiva (>10 μm) es alta (>5%). La temperatura de sinterización es de 1300 a 1500 °C, demasiado alta (> 1600 °C) para el crecimiento del grano (>20 μm), demasiado baja (< 1200 °C) y baja densidad (<14 g/cm³). El grado de vacío es < 10⁻³ Pa, y la oxidación ($O > 0,1\%$ en peso) es demasiado alta (>10⁻² Pa). Potencia de pulverización de 10 a 50 kW, agrietamiento del recubrimiento demasiado alto (>60 kW) (>5%), adherencia demasiado baja (<5 kW) (<50 MPa). El espesor del recubrimiento es de 10 a 100 μm y el espesor excesivo (>200 μm) se despegue (>2%). La presión de prensado es de 20 a 100 MPa, y si es demasiado baja (<10 MPa), el cuerpo verde está suelto (porosidad > 10%).

Ventajas y desventajas del amarillo de tungsteno en la aplicación de piezas resistentes al desgaste.

Las ventajas del tungsteno en componentes resistentes al desgaste incluyen alta resistencia al desgaste (tasa de desgaste < 10⁻⁶ mm³/N·m), alta dureza (>1000 HV) y larga vida útil (>1 año), adecuada para maquinaria pesada (coeficiente de fricción < 0,3). Las piezas de aleación de tungsteno son resistentes a la corrosión y el recubrimiento WO_3 mejora la resistencia a la oxidación (un 15% más). Las desventajas son el alto consumo de energía de la sinterización (10-30 kWh/kg), el alto costo del equipo de pulverización y la alta precisión requerida para el procesamiento de componentes (la desviación > 0,1 mm reduce el rendimiento). Las piezas de desgaste de tungsteno satisfacen las necesidades mineras y mecánicas.

9.6 Tungsteno en aplicaciones biomédicas

Yellowschet (WO_3) ha demostrado un valor de aplicación único en el campo biomédico debido a su excelente biocompatibilidad (viabilidad celular >95%), alta superficie específica (>50 m²/g) y rendimiento fotoelectroquímico (banda prohibida 2,6-2,8 eV). La aplicación del trióxido de tungsteno

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

amarillo en biosensores y terapia fototérmica se basa en su nanoestructura (tamaño de partícula de 20-200 nm, porosidad >50%) y en su actividad química superficial (tasa de adsorción >80%), lo que permite una detección altamente sensible (límite de detección < 1 nM) y una conversión fototérmica eficiente (>40% de eficiencia).

9.6.1 Aplicación del tungsteno en biosensores

El aroma de tungsteno se utiliza como material sensible en biosensores para la detección de biomarcadores (por ejemplo, glucosa, ADN, concentraciones de 0,1 nM-1 mM) mediante reacciones electroquímicas o fotoquímicas, para el diagnóstico de enfermedades (sensibilidad > 100 $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$) y para el seguimiento de la salud (tiempo de respuesta <5 segundos). La alta tasa de transferencia de electrones ($>10^{-3}$ cm/s) y la capacidad de funcionalización de la superficie (tasa de carga enzimática >90%) de las nanoestructuras WO_3 mejoran el rendimiento de detección (límite de detección < 1 nM). Los nanomateriales WO_3 se preparan por método hidrotermal (modelo HT-200) o método de electrodeposición, incluyendo un reactor hidrotermal (volumen 50-500 mL), una estación de trabajo electroquímica (corriente $\pm 0,1$ nA), un espectrofotómetro UV-Vis (precisión de longitud de onda $\pm 0,5$ nm) e instrumentos analíticos como AFM (resolución < 0,1 nm).

Amarillo de tungsteno en aplicaciones de biosensores

El precursor de Yellowschett (WCl_6 , 0,05-0,2 mol/L, pureza >99,9%) se disolvió en agua desionizada (conductividad <10 $\mu\text{S}/\text{cm}$), se añadió urea (0,1 mol/L) para ajustar el pH a 6-8, y se prepararon nanopartículas de WO_3 (20-200 nm, rendimiento >90%) en un reactor hidrotermal (180-200 $^{\circ}\text{C}$, 12-24 horas). Las películas delgadas de WO_3 (espesor de 10 a 100 nm) se prepararon por electrodeposición aplicando -0,5 a 0,5 V (frente a Ag/AgCl, electrolito Na_2WO_4 0,1 mol/L, pH 6-7) sobre un sustrato FTO (resistencia de 10 a 20 Ω/m^2 , área de 1 a 10 cm^2) durante 10 a 30 minutos.

Centrifugación de nanomateriales (5000 rpm, 10 min, recuperación >98%) o lavado de sustratos (etanol, <0,1 mg/cm^2 residuales), recocido (300-500 $^{\circ}\text{C}$, aire, 1-2 h, cristalización >80%). Funcionalización de la superficie (p. ej., inmovilización de glucosa oxidasa, 0,1 mg/cm^2 , 4 $^{\circ}\text{C}$, 12 h). Pruebas de sensores (electroquímicos: 0-0,7 V, pH 7,4 PBS; Fotoquímica: 365 nm, 10 mW/cm^2) para glucosa (0,1 nM-1 mM, sensibilidad >100 $\mu\text{A}/\text{mM}/\text{cm}^2$). La topografía se observó por AFM (rugosidad R_a <5 nm) y la absorción se midió por espectrofotometría (banda prohibida 2,6-2,8 eV). Limpieza de equipos (agua desionizada, residual <0,1 mg/cm^2), polvo de control de ventilación (500 m^3/h , < 1 mg/m^3).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de biosensores

El tamaño de partícula WO_3 se controla a 20-200 nm, y el área de superficie específica (<20 m^2/g) es baja (>500 nm). La temperatura hidrotermal es de 180-200 $^{\circ}\text{C}$, demasiado alta (>220 $^{\circ}\text{C}$) para aglomerar (>10%), demasiado baja (<160 $^{\circ}\text{C}$) e insuficiente cristalización (<50%). Voltaje de electrodeposición de -0,5 a 0,5 V, porosidad de la película demasiado alta (>1 V) (porosidad > 60%). La temperatura de recocido es de 300 a 500 $^{\circ}\text{C}$, y el grano crece (> 500 nm) si es demasiado alta (>600 $^{\circ}\text{C}$). La carga

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

enzimática fue de 0,1 mg/cm² y el sitio activo se bloqueó (sensibilidad < 50 μA/mM·cm²) si era demasiado alta (>0,5 mg/cm²). pH probado de 6-8, inactivación enzimática demasiado baja (<5) (>20%).

Ventajas y desventajas del tungsteno en aplicaciones de biosensores

Las ventajas del trióxido de tungsteno amarillo en biosensores incluyen alta sensibilidad (>100 μA/mM·cm²), bajo límite de detección (<1 nM) y biocompatibilidad (viabilidad celular > 95%), lo que lo hace adecuado para la vigilancia de la diabetes y la detección de marcadores de cáncer (mercado > US\$100 millones/año). La funcionalización (por ejemplo, nanopartículas de Au) aumenta la selectividad (un 30% más). Las desventajas son que la preparación es compleja (el costo de agua y calor > \$ 50 / lote), la estabilidad de la enzima debe optimizarse (actividad <80% después de 30 días) y el electrodo es fácil de envejecer después del almacenamiento a largo plazo (la resistencia aumenta en > 10%). Los sensores amarillos de tungsteno satisfacen las necesidades de la medicina de precisión.

9.6.2 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en terapia fototérmica

El tungsteno se utiliza como agente fototérmico en la terapia fototérmica, utilizando su fuerte absorción en el infrarrojo cercano (800-1200 nm, coeficiente de absorción >10⁴ cm⁻¹) para convertir la energía luminosa en energía térmica (aumento de temperatura >20 °C) para la ablación de tumores (tasa de mortalidad del >90%) y la desinfección bacteriana (tasa de esterilización del >99%). La alta eficiencia de conversión fototérmica (>40%) y la bioseguridad (IC₅₀>100 μg/mL) de las nanopartículas WO₃ (20-100 nm) son clave. Las nanopartículas de WO₃ se preparan por métodos hidrotermales o solvotérmicos utilizando un reactor hidrotermal (volumen de 50 a 500 mL), un láser (808 nm, potencia de 0,5 a 2 W/cm²), una cámara termográfica infrarroja (precisión ±0,1 °C) e instrumentos analíticos como TEM (resolución < 0,1 nm).

Procedimientos para el funcionamiento del tungsteno en aplicaciones de terapia fototérmica

Las nanopartículas de WO₃ (20-100 nm, rendimiento >90%) se prepararon en un reactor hidrotermal (160-200 °C, 12-24 h) con la adición de PEG (0,1 g/mL) como estabilizador en agua desionizada, disuelto en agua desionizada, y PEG (0,1 g/mL) como estabilizador. Centrifugación de pellets (8000 rpm, 10 min, recuperación >98%), lavado (agua desionizada, < residuales 0,1 mg/mL), disperso en PBS (0,1-1 mg/mL, pH 7,4). Modificación de la superficie (p. ej., PEG o anticuerpo, carga > 90%, 4 °C, 12 h). Las muestras fueron esterilizadas (121 °C, 20 min, colonias < 1 UFC/mL). Prueba fototérmica: Se colocó una solución de WO₃ (0,1-1 mg/mL, 100 μL) en una cubeta de cuarzo (pureza>99,5%), se irradió con un láser de 808 nm (0,5-2 W/cm², 5-10 min) y se registró el aumento de temperatura (>20 °C) con una cámara termográfica. El ensayo celular (células tumorales, 50-200 μg/mL, 5 minutos de irradiación) midió la tasa de mortalidad (>90 %). Se utilizó TEM para observar la morfología de las partículas (desviación de la dispersión <10%) y UV-Vis para detectar la absorción (800-1200 nm). Limpieza de equipos (agua desionizada, residual <0,1 mg/cm²), polvo de control de ventilación (500 m³/h, < 1 mg/m³).

Optimización de los parámetros clave del trióxido de tungsteno amarillo en aplicaciones de terapia

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

fototérmica

El tamaño de partícula WO_3 se controla entre 20 y 100 nm, y la tasa de absorción de las células de gran tamaño (>200 nm) es baja ($<50\%$). La temperatura hidrotermal es de $160\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ y la aglomeración es demasiado alta ($>220\text{ }^\circ\text{C}$) ($>10\%$). La potencia del láser es de $0,5\text{-}2\text{ W/cm}^2$, demasiado alta ($>3\text{ W/cm}^2$) para el daño tisular ($>5\%$), demasiado baja ($<0,3\text{ W/cm}^2$) y un aumento de temperatura insuficiente ($<10\text{ }^\circ\text{C}$). Las concentraciones de WO_3 de $0,1\text{-}1\text{ mg/mL}$ son altamente tóxicas ($>2\text{ mg/mL}$) y aumentan la toxicidad (tasa de supervivencia $<80\%$). El tiempo de irradiación es de 5 a 10 minutos y la difusión del calor es demasiado larga (>15 minutos) (eficiencia $<30\%$). La tasa de carga de PEG es $>90\%$, que es inferior al 80% y la dispersión es pobre (precipitación $>10\%$).

Ventajas y desventajas del trióxido de tungsteno amarillo en aplicaciones de terapia fototérmica

Las ventajas del trióxido de tungsteno amarillo en la terapia fototérmica incluyen alta eficiencia fototérmica ($>40\%$), fuerte tasa de mortalidad ($>90\%$) y bioseguridad ($\text{IC}_{50}>100\text{ }\mu\text{g / mL}$), que es adecuado para el tratamiento de tumores y antibacteriano. El dopaje (por ejemplo, Cu) aumenta la absorción de NIR (un 20% más). Las desventajas son el alto costo de la preparación de nanopartículas, la necesidad de estudiar el metabolismo in vivo (tasa de aclaramiento $<50\%/24$ horas) y el alto costo del equipo láser. El agente fototérmico amarillo-tungsteno satisface las necesidades de tratamiento de precisión.

9.7 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en el campo de la visualización óptica

El amarillo de tungsteno (WO_3) tiene un importante potencial de aplicación en el campo de la visualización óptica debido a sus excelentes propiedades electrocrómicas (eficiencia de coloración $>50\text{ cm}^2/\text{C}$), amplia respuesta espectral ($400\text{-}2000\text{ nm}$, cambio de transmitancia de luz $>70\%$) y alta estabilidad química (resistencia a ácidos y álcalis, $\text{pH } 1\text{-}14$). Como material electrocrómico, el amarillo de tungsteno puede lograr cambios reversibles en el color y la transmitancia de la luz a través del control del campo eléctrico, y es adecuado para pantallas (relación de contraste $>100:1$), papel electrónico (frecuencia de actualización <1 segundo) y óptica inteligente (consumo de energía $<1\text{ mW/cm}^2$). Esta sección se centra en la aplicación del tungsteno en el campo de la visualización óptica y analiza su papel en la visualización en detalle, cubriendo los principios del proceso, el equipo, los procesos operativos, la optimización de parámetros clave, las ventajas y desventajas, combinado con datos profesionales y casos prácticos.

9.7.1 Aplicación de tungsteno en pantallas

Tungsten xone actúa como una capa electrocrómica en las pantallas para impulsar la intercalación/desprendimiento de iones (por ejemplo, $\text{Li}^+:\text{WO}_3 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow$) mediante la aplicación de un voltaje bajo ($\pm 3\text{ V}$). Li_xWO_3 para la conmutación de color (azul transparente $\leftrightarrow$, 70% $>$ cambio en la transmitancia) para pantallas flexibles (radio de curvatura $<5\text{ mm}$), e-paper (resolución $>300\text{ dpi}$) y pantallas de bajo consumo (consumo de energía $<1\text{ mW/cm}^2$). La alta eficiencia de coloración (>50

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

cm²/C) y el rápido tiempo de respuesta (<1 segundo) de las películas WO₃ (10-500 nm de grosor) son clave. Las películas delgadas WO₃ se preparan mediante pulverización catódica con magnetrón (modelo MS-600) o método sol-gel, y el equipo incluye un pulverizador (potencia de 100 a 500 W), un recubridor por centrifugación (1000 a 5000 rpm), un horno de recocido (300 a 500 °C), un sistema de prueba electroquímica (potencial ±0,001 V) y un espectrofotómetro UV-Vis (precisión de longitud de onda ± 0,5 nm).

El proceso de operación del sabor de tungsteno en aplicaciones de visualización

Los blancos de tungsteno amarillo (pureza>99,95%, diámetro 50-100 mm) se utilizan para la pulverización catódica del magnetrón para depositar películas delgadas de WO₃ en vidrio ITO (resistencia 5-15 Ω/sq, área 10-100 cm²) (distancia de la base del objetivo 50-100 mm, Ar:O₂=4:1, presión 0,1-1 Pa, potencia 100-300 W, tiempo de deposición 10-30 minutos, espesor 10-500 nm). Alternativamente, el precursor de trióxido de tungsteno amarillo (por ejemplo, WCl₆, 0,1 mol/L) se disuelve en etanol, se recubre con centrifugado en vidrio ITO (2000-4000 rpm, 30 segundos), se seca (100 °C, 1 hora) y se recocido (300-500 °C, aire, 1-2 horas, tasa de cristalización >80%). Limpieza de película delgada (agua desionizada, <0,1 mg/cm² residual) y montaje en un dispositivo de visualización (WO₃|electrolito|contraelectrodo, electrolito como LiClO₄/PC, 1 mol/L). Las pruebas electroquímicas (-2 a 2 V, velocidad de barrido de 10 a 100 mV/s) midieron el cambio en la transmitancia (>70 %), el tiempo de respuesta (<1 seg) y la eficiencia de tintado (>50 cm²/C). Los espectros se detectaron por espectrofotómetro (400-2000 nm) y la morfología (porosidad >50%) se observó por SEM. Limpieza de equipos (etanol, < residuales 0,1 mg/cm²), control de ventilación de polvo (500 m³/h, <1 mg/m³).

Optimización de los parámetros clave del sabor de tungsteno en aplicaciones de visualización

El espesor de la película se controla a 10-500 nm, el tiempo de respuesta se extiende (>2 segundos) para sobreespesor (>1000 nm) y la transmitancia de luz cambia (<50%) para sobreafinamiento (<5 nm). La temperatura de recocido es de 300 a 500 °C, demasiado alta (>600 °C), granos demasiado grandes (>200 nm), demasiado baja (<200 °C) y una alta proporción de estados amorfos (>50%). La presión de pulverización catódica es de 0,1-1 Pa, y la película es porosidad (porosidad >60%) si es demasiado alta (>2 Pa). La concentración de electrolito es de 0,5-1 mol/L, y la transmisión de iones es lenta si es demasiado baja (<0,2 mol/L). El voltaje aplicado ± 1-3 V, demasiado alto (>4 V) y la película se degrada (>10%). Velocidad de barrido 10-100 mV/s, demasiado rápido (>200 mV/s), distorsión de la forma máxima (>10%).

Ventajas y desventajas del amarillo de tungsteno en aplicaciones de visualización

Las ventajas del amarillo tungsteno en las pantallas son la alta eficiencia de coloración (>50 cm²/C), el gran cambio de transmitancia de luz (>70%) y la rápida respuesta (<1 segundo), que es adecuada para pantallas flexibles y papel electrónico. El dopaje (por ejemplo, Ni, Mo) optimiza la diversidad de color (un 20% más). Las desventajas incluyen altos costos de preparación, dificultad para sellar electrolitos (tasa de fuga >1% de vida útil reducida) y una respuesta ligeramente más lenta (>0,5 segundos) en

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

comparación con los materiales orgánicos que cambian de color. El tungsteno electrocrómico satisface las necesidades de las pantallas de bajo consumo.

9.8 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en soporte catalítico

El amarillo de tungsteno (WO_3) es un excelente material portador en el campo de la catálisis debido a su alta superficie específica ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$), su estructura porosa (tamaño de poro de 5 a 100 nm, porosidad $>50\%$) y su fuerte sitio ácido (acidez $> 0,1 \text{ mmol/g}$). El amarillo de tungsteno puede soportar componentes activos (como Pt y Pd, con una carga de 0,1 a 5 % en peso), mejorar la eficiencia catalítica (tasa de conversión $>90\%$) y la estabilidad (100 ciclos, pérdida de actividad $<5\%$) y es ampliamente utilizado en la industria petroquímica, el tratamiento de gases residuales (tasa de oxidación de CO $> 90\%$) y la catálisis energética (tasa de evolución del hidrógeno $>1 \text{ mmol/h} \cdot \text{g}$).

9.8.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en catalizadores soportados

El amarillo de tungsteno se utiliza como portador catalítico para reacciones catalíticas (por ejemplo, oxidación de CO, hidrogenación, evolución de hidrógeno con una tasa de conversión del $>90\%$) por impregnación o coprecipitación con metales preciosos (p. ej., Pt, Pd) u óxidos de metales de transición (p. ej., NiO, 0,1-5 % en peso). La elevada superficie específica ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$) y la actividad superficial (tasa de adsorción $>80\%$) del WO_3 mejoran la dispersión de los componentes activos (partícula $< 10 \text{ nm}$) y el rendimiento catalítico ($\text{TOF} > 10 \text{ s}^{-1}$). El proceso utiliza un equipo de impregnación (modelo IM-300) o un reactor de coprecipitación (tipo CP-500) compuesto por un agitador (100-500 rpm), un horno de secado al vacío (temperatura 50-200 °C), un tostador tubular (300-800 °C), un analizador BET (precisión $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$) y TEM (resolución $< 0,1 \text{ nm}$).

Tungsteno en aplicaciones de catalizadores compatibles

El polvo de tungsteno amarillo (0,1-10 g, pureza $>99,9\%$, tamaño de partícula 20-200 nm) se preparó por método hidrotermal (WCl_6 , 0,1 mol/L, 180 °C, 12-24 h), se centrifugó (5000 rpm, 10 min, recuperación $>98\%$) y se secó (80 °C, 2 h, contenido de humedad $<0,1\%$). Impregnación: El tungsteno se dispersó en agua desionizada (0,1-1 g/mL), precursor de Pt (p. ej., H_2PtCl_6 , 0,01-0,1 mol/L, Pt 0,1-5 % en peso), agitado (200-500 rpm, 2-4 h), secado al vacío (80 °C, 12 h) y tostado en un horno tubular (H_2/N_2 , 300-600 °C, 1-2 h) para preparar un catalizador de Pt/ WO_3 . o coprecipitación: precursor de tungsteno mezclado con sal de Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 mol/L) (pH 8-10, NaOH ajustado), precipitación (60°C, 4 h), filtración (membrana de PTFE, 0,45 μm), tostado (400-800°C, N_2 , 2 h), preparación de NiO/ WO_3 . Limpieza del catalizador (agua desionizada, $< \text{residuales } 0,1 \text{ mg/g}$). Prueba catalítica (oxidación de CO: 200–300 °C, CO 1 vol%, flujo de gas 50 mL/min; Hidrogenación: 150–250 °C, H_2 10 MPa), conversión $>90\%$. El área superficial se midió por BET ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$) y los componentes activos se dispersaron (partículas $< 10 \text{ nm}$) por TEM. Limpieza de equipos (agua desionizada, residual $<0,1 \text{ mg/cm}^2$), polvo de control de ventilación (500 m^3/h , $< 1 \text{ mg/m}^3$).

Optimización de los parámetros clave del tungsteno en aplicaciones de catalizadores compatibles

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

El tamaño de partícula WO_3 se controla a 20-200 nm, y el área de superficie específica ($<20 \text{ m}^2/\text{g}$) es baja ($>500 \text{ nm}$). El tiempo de impregnación es de 2 a 4 horas, demasiado corto ($<1 \text{ hora}$) y la carga es desigual (desviación $>10\%$). La temperatura de tostado es de 300 a 800 °C, los componentes activos se aglomeran ($>20 \text{ nm}$) si son demasiado altos ($>900 \text{ °C}$) y la cristalización es pobre ($<50\%$) si son demasiado bajos ($<200 \text{ °C}$). La carga de 0,1-5% en peso, demasiado alta ($>10 \%$ en peso) obstruye los poros (porosidad $<30\%$). La temperatura de reacción es de 150-300 °C y el catalizador se desactiva ($>10\%$) si es demasiado alta ($>400 \text{ °C}$). El caudal de aire es de 50-100 mL/min, y el tiempo de contacto es corto ($<80\%$) si es demasiado rápido ($>200 \text{ mL/min}$).

Ventajas y desventajas del tungsteno en aplicaciones de catalizadores compatibles

Las ventajas del trióxido de tungsteno amarillo en los catalizadores soportados son la alta superficie específica ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$), la fuerte dispersión (partículas activas $<10 \text{ nm}$) y la alta eficiencia catalítica (conversión $>90\%$), lo que lo hace adecuado para la hidrogenación y el tratamiento de gases residuales (mercado >200 millones de dólares/año). El sitio ácido WO_3 aumenta la selectividad en un 20%. Las desventajas incluyen altos costos de preparación (\$ 100 / g para metales preciosos) alto consumo de energía de tostado (1-5 kWh / kg) y control preciso de la estructura de poros portadores (desviación $>$ reducción de la eficiencia del 10%). Los catalizadores de tungsteno satisfacen las necesidades químicas y ambientales.

9.9 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en el campo de los tejidos ignífugos

El tungsteno se incorpora a sustratos textiles (por ejemplo, algodón, poliéster o aramida) mediante dopaje o recubrimiento para formar tejidos compuestos resistentes al fuego que mejoran su protección térmica (barrera de flujo de calor $>80\%$) y su efecto ignífugo (tasa de combustión $<10 \text{ mm/min}$). Las nanopartículas WO_3 liberan inhibidores de oxígeno a altas temperaturas, reducen la concentración de gases inflamables ($>40\%$) y forman una capa carbonizada (espesor $>0,5 \text{ mm}$) que evita la propagación de las llamas (tiempo de autoextinción <2 segundos). Su elevada superficie específica ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$) y su actividad superficial (tasa de adsorción $>80\%$) mejoran la adherencia a los sustratos (resistencia al pelado $>5 \text{ N/cm}$). El proceso requiere una adición controlada de tungsteno (0,5-5 % en peso), uniformidad de dispersión (aglomeración $<5\%$) y espesor de recubrimiento (10-100 μm) para garantizar el rendimiento del tejido (permeabilidad al aire $>100 \text{ mm/s}$, retardante de llama clase B1). Esta sección examina en detalle las aplicaciones específicas de los tejidos ignífugos de tungsteno en la industria, la vida cotidiana y el transporte público.

9.9.1 Aplicación de tejidos ignífugos de tungsteno en el ámbito industrial

Los tejidos ignífugos de tungsteno se utilizan en el sector industrial para fabricar ropa de protección, cortinas térmicas y cubiertas de equipos para proteger a las personas y las instalaciones de las altas temperaturas ($>500 \text{ °C}$), las llamas y los daños por arco (clase de protección $>\text{EN ISO 11612}$). Las nanopartículas de WO_3 se cargan en tejidos de aramida o poliéster (peso base de 200 a 500 g/m^2) mediante

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

procesos de sol-gel o inmersión para mejorar el índice de oxígeno (LOI>30%) y la protección térmica (TPP>10 cal/cm²·s). El proceso utiliza un molino de impregnación (modelo IR-500), un horno de alta temperatura (100-300 °C) y un equipo de prueba, que incluye un calorímetro de cono (precisión del flujo de calor ±0,1 kW/m²), una máquina de prueba de tracción (precisión ± 0,1 MPa) y un probador de LOI (precisión ± 0,1%).

El yellowsten (0,1-10 kg, pureza>99,9%) se molió a 20-200 nm mediante molienda de bolas (200-500 rpm, 6-12 horas, medio de etanol), se dispersó en agua desionizada (0,1-1 g/L, conductividad<10 μS/cm) y se añadió dispersante (PVA, 0,1-0,5% en peso) para preparar WO₃ sol. Los tejidos de aramida (200-500 g/m², superficie 10-100 m²) se sumergen en sol (tiempo de maceración de 1 a 5 minutos, tasa de carga del líquido 80-120%) y se recubren uniformemente a través de un molino de impregnación (presión de 0,1 a 0,5 MPa, velocidad de 5 a 20 m/min). El tejido se seca (100-150 °C, 10-30 minutos), se cura (200-300 °C, 1-2 horas) y se forma un recubrimiento de WO₃ (0,5-5 % en peso, espesor 10-100 μm). Lavado de tela (agua desionizada, < residuales 0,1 mg/m²), probado para LOI (>30%), barrera de flujo de calor (>80%) y resistencia a la tracción (>500 N/5cm). La tasa de liberación de calor de combustión (HRR<200 kW/m²) se midió mediante calorímetro de cono, y la morfología del recubrimiento (porosidad <10%) se observó mediante SEM. Limpieza de equipos (agua desionizada, < residual 0,1 mg/m²), control de ventilación de polvo (500 m³/h, <1 mg/m³).

La optimización de los parámetros clave es crucial. El tamaño de partícula WO₃ se controla a 20-200 nm, y el recubrimiento es desigual (desviación >10%) si es demasiado grande (>500 nm). La cantidad de adición fue de 0,5-5 % en peso, demasiado alta (>10 % en peso), endurecimiento de la tela (suavidad <80 %), demasiado baja (<0,1 % en peso), retardante de llama insuficiente (LOI<26 %). Temperatura de curado 200-300 °C, degradación del sustrato demasiado alta (>400 °C) (resistencia<400 N/5 cm), mala adherencia del recubrimiento (pelado < 10%). La presión de impregnación es de 0,1 a 0,5 MPa y el daño del tejido (rotura de fibras >5%) es demasiado alto (>1 MPa). Las ventajas del tejido ignífugo de trióxido de tungsteno amarillo en el campo industrial son la alta resistencia al fuego (LOI>30%), la resistencia a altas temperaturas (>500 °C) y la larga vida útil (50 veces >de lavado, atenuación <5%), adecuado para la metalurgia, la energía eléctrica y otras industrias (mercado > 100 millones de dólares estadounidenses / año). Las desventajas incluyen altos costos de preparación (WO₃>50 USD/kg), estrictos requisitos de uniformidad del recubrimiento (desviación > 5% para reducir el rendimiento) y poca permeabilidad al aire (<100 mm/s). El tejido amarillo tungsteno satisface las necesidades de seguridad industrial.

9.9.2 Aplicación de tejidos ignífugos de tungsteno en la vida diaria

Los tejidos ignífugos de tungsteno se utilizan en la vida cotidiana para textiles del hogar como cortinas, alfombras y fundas de sofás, reduciendo el riesgo de incendio (< 10 mm/min de combustión) y mejorando la seguridad del hogar (las pérdidas por incendio se redujeron en un >50%). El WO₃ se incorpora a los tejidos de algodón o poliéster-algodón (peso base de 100 a 300 g/m²) mediante pulverización o impregnación para formar un recubrimiento ignífugo (espesor de 10 a 50 μm) que conserva la suavidad (>85%) y la transpirabilidad (>150 mm/s). El proceso utiliza un pulverizador (modelo SC-300, boquilla

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de 0,1 a 0,5 mm), un horno (100 a 200 °C) y un equipo de prueba, que incluye un probador de combustión vertical (precisión $\pm 0,1$ segundos), un probador de permeabilidad (precisión ± 1 mm/s) y un probador de durabilidad de lavado (50 ciclos).

El polvo de tungsteno (0,1-5 kg, pureza $>99,9\%$) se molió a 20-200 nm y se dispersó en coloides acuosos (0,1-0,5 g/L, 0,1-0,5% en peso con agentes de acoplamiento de PVA o silano). Los tejidos de algodón (100-300 g/m², superficie 10-50 m²) se tratan previamente (NaOH 0,1 mol/L, 60 °C, 30 min), se aplica WO₃ (0,5-3 % en peso) con un pulverizador (presión 0,1-0,3 MPa, caudal 1-5 L/min), se secan (100-150 °C, 10-20 min) y se curan (150-200 °C, 1-2 horas). Lavado de tejidos (agua desionizada, residuales $<0,1$ mg/m²), ignífugo (combustión vertical autoextinguible <2 segundos), transpirabilidad (>150 mm/s) y durabilidad del lavado (> 50 veces, LOI $>28\%$). Se utilizó SEM para observar la uniformidad del recubrimiento (tasa de aglomeración $<5\%$), y la máquina de ensayo de tracción midió la resistencia (>300 N/5cm). Limpieza de equipos (agua desionizada, $<$ residuales 0,1 mg/m²), polvo de control de ventilación (500 m³/h, <1 mg/m³).

Los parámetros de optimización incluyeron la adición de WO₃ de 0,5-3 % en peso, demasiado alta (>5 % en peso) que afectaba a la sensación de la mano (suavidad $< 80\%$). El tamaño de partícula es de 20-200 nm y la deposición es demasiado grande (>500 nm) y desigual (desviación $>10\%$). La presión de pulverización es de 0,1 a 0,3 MPa, demasiado alta ($>0,5$ MPa) genera material de desecho ($>10\%$). Temperatura de curado 150-200 °C, tejidos demasiado altos (>250 °C) amarilleo (blancura $<85\%$). Las ventajas del tejido ignífugo de tungsteno en el campo de la vida son la seguridad y la eficiencia (LOI $>28\%$), el buen confort (permeabilidad al aire > 150 mm/s) y la durabilidad (50 veces $>$ de lavado), apto para el mercado doméstico (escala > 50 millones de dólares estadounidenses/año). Las desventajas son el alto costo (procesamiento $> \$5/\text{m}^2$), la necesidad de un proceso de recubrimiento optimizado (desviación de la uniformidad del $>5\%$) y la posibilidad de una ligera migración del retardante de llama ($<0,1$ % en peso). La tela amarilla de tungsteno eleva el estándar de protección contra incendios en el hogar.

9.9.3 Aplicación de tejidos ignífugos de tungsteno en el transporte público

Los tejidos ignífugos de tungsteno se utilizan en el sector del transporte público para fundas de asientos, cortinas y alfombras en trenes, aviones y autobuses y cumplen con las estrictas normas ignífugas (por ejemplo, EN 45545-2, clase HL3). El WO₃ se aplica a tejidos de poliéster o nailon (peso base de 200 a 400 g/m²) mediante impregnación o pulverización de plasma, aumentando el retardante de llama (LOI $>32\%$) y la densidad de humo (Ds <200) y reduciendo el riesgo de incendio (emisiones de gases tóxicos < 1 mg/m³). El proceso utiliza un pulverizador de plasma (modelo PS-500, potencia de 10 a 50 kW), un horno de alta temperatura (100 a 300 °C) y un equipo de prueba, que incluye un probador de densidad de humo (precisión ± 1 ds), un probador de toxicidad (precisión $\pm 0,1$ mg/m³) y un probador de rendimiento de combustión (TB/T 3237).

El tungsteno (0,1-5 kg, pureza $>99,9\%$) se molió a 20-200 nm y se dispersó en una solución acuosa (0,1-0,5 g/L, agente de acoplamiento de silano 0,1-0,5 % en peso). Los tejidos de poliéster (200-400 g/m²,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

superficie 10-100 m²) se tratan previamente con plasma (potencia 1-5 kW, 30 segundos), se recubren con WO₃ (1-5 % en peso, espesor 10-100 μm) mediante pulverización por plasma (Ar+H₂, 10-50 kW, paso de pulverización 100-150 mm), se secan (100-150 °C, 10-20 min), se curan (200-300 °C, 1-2 h). Lavado de telas (agua desionizada, residual <0,1 mg/m²), probado para LOI (>32%), densidad de humo (Ds<200) y toxicidad (CO, HCl<1 mg/m³). La prueba de combustión verifica el cumplimiento de la norma EN 45545-2 (HRR<50 kW/m²) y la estructura del recubrimiento se observa mediante SEM (porosidad < 10%). Limpieza de equipos (agua desionizada, < residuales 0,1 mg/m²), polvo de control de ventilación (500 m³/h, <1 mg/m³).

Los parámetros clave incluyen la adición de WO₃ de 1-5% en peso, demasiado alto (>10 % en peso) y el aumento de peso (>10 g/m²). Tamaño de partícula 20-200 nm, excesiva (>500 nm) mala adherencia (pelado > 10%). Potencia de pulverización de 10 a 50 kW, daño demasiado alto (>60 kW) en el tejido (rotura de fibras >5%). La temperatura de curado es de 200-300 °C, y el sustrato se degrada (resistencia < 500 N/5 cm) si es demasiado alta (>400 °C). Las ventajas de las telas ignífugas de tungsteno en el campo del transporte público son la alta resistencia al fuego (LOI>32%), la baja toxicidad del humo (Ds<200) y la alta durabilidad (> 50,000 abrasiones) para cumplir con los estándares de seguridad vial. Las desventajas son los altos costos del proceso, los costosos equipos de plasma y un ligero aumento de peso (<5%). El tejido de tungsteno garantiza la seguridad contra incendios del transporte público.

El uso de telas ignífugas de tungsteno en la industria, la vida cotidiana y el transporte público ha mejorado significativamente la seguridad y la durabilidad, pero la necesidad de equilibrar el costo y el rendimiento ha impulsado su adopción en el mercado de alta gama (tasa de crecimiento > 10% / año).

9.10 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en películas agrícolas

El tungsteno (WO₃) ha demostrado un valor de aplicación único en el campo de las películas agrícolas debido a su excelente capacidad de absorción en el infrarrojo cercano, su estabilidad química y su dispersión a nanoescala. Se incorpora a la película agrícola como un aditivo funcional, que puede mejorar significativamente el efecto de aislamiento térmico de los invernaderos, promover el crecimiento de los cultivos y prolongar la vida útil de la película agrícola. Las nanopartículas de tungsteno amarillo pueden absorber eficazmente la luz infrarroja cercana y convertirla en energía térmica, aumentar la temperatura en el cobertizo entre 2 y 5 °C, bloquear la luz ultravioleta dañina y ralentizar el envejecimiento de los materiales de la matriz de la película agrícola. Esta característica hace que la película agrícola de trióxido de tungsteno amarillo mantenga una alta transmitancia de luz visible al tiempo que mantiene las funciones de preservación del calor y antienviejecimiento, y es ampliamente utilizada en la plantación en invernaderos y la protección de frutas y verduras en la agricultura moderna.

La preparación de la película agrícola de trióxido de tungsteno amarillo generalmente adopta un proceso de mezcla o recubrimiento por fusión, en el que las nanopartículas de trióxido de tungsteno amarillo se combinan con materiales de matriz como polietileno o cloruro de polivinilo. Durante el proceso de producción, el trióxido de tungsteno amarillo se muele a 20-200 nm mediante molienda de bolas para garantizar que se disperse uniformemente. Posteriormente, el trióxido de tungsteno amarillo se mezcla

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

con la resina de la matriz y el dispersante en un mezclador de alta velocidad, y luego se granula mediante una extrusora de doble tornillo para hacer un masterbatch funcional. Estos masterbatches se procesan finalmente en una máquina de película soplada para producir una película agrícola con un espesor de 50 a 200 μm . Todo el proceso debe controlar con precisión la cantidad de trióxido de tungsteno amarillo, la uniformidad de la mezcla y la temperatura de soplado para garantizar el rendimiento de la película agrícola.

En la prueba de rendimiento, la transmitancia de la luz visible de la película agrícola de trióxido de tungsteno amarillo debe alcanzar más del 85%, la tasa de absorción del infrarrojo cercano debe superar el 80% y la tasa de bloqueo ultravioleta debe ser superior al 90%. Además, la resistencia a la tracción de la película agrícola debe ser superior a 20 MPa para hacer frente a la tensión mecánica en el uso práctico. La prueba de envejecimiento mostró que la tasa de degradación de la película agrícola con trióxido de tungsteno amarillo fue inferior al 5% después de 1000 horas de irradiación ultravioleta, que fue significativamente mejor que la de la película agrícola ordinaria. El equipo de producción incluye mezcladores de alta velocidad, extrusoras de doble tornillo, máquinas de película soplada, espectrofotómetros y máquinas de prueba de tracción para pruebas de rendimiento, etc., para garantizar una calidad constante del producto.

La cantidad de trióxido de tungsteno amarillo añadido es un factor clave que afecta el rendimiento de la película agrícola, que generalmente se controla al 0,1-2% en peso. Una dosis excesiva conducirá a costos más altos y una transmisión de luz reducida, mientras que una dosis demasiado baja no logrará un aislamiento adecuado. La temperatura de la película soplada debe mantenerse entre 180 y 230 $^{\circ}\text{C}$, demasiado alta causará la degradación de la matriz y demasiado baja conducirá a un espesor de película desigual. La dosis de dispersante también debe ajustarse con precisión para evitar afectar las propiedades mecánicas de la película. Además, la relación de soplado de la máquina de película soplada debe controlarse entre 2 y 4 para garantizar la estabilidad de la burbuja y la uniformidad del ancho.

La ventaja de la película agrícola de trióxido de tungsteno amarillo es su notable efecto de aislamiento térmico y su excelente rendimiento antienviejimiento, que puede aumentar el rendimiento de los cultivos en más del 10% y tener una vida útil de más de 2 años, especialmente adecuado para la plantación en invernaderos de gran superficie, y la demanda del mercado es fuerte. Sin embargo, el costo de preparación es alto, el precio de las nanopartículas de tungsteno es caro y la uniformidad de la dispersión tiene estrictos requisitos de proceso, y la desviación es demasiado grande para afectar el rendimiento óptico. Además, el reciclaje de la película agrícola aún enfrenta desafíos y la tasa de recuperación es baja, lo que debe optimizarse aún más. En general, la película amarilla de tungsteno proporciona una solución eficiente para la agricultura moderna y promueve la mejora de la eficiencia de la producción agrícola.

9.11 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en el campo energético

El tungsteno (WO_3) ha atraído mucha atención en el sector energético debido a sus excelentes propiedades electroquímicas y su alta estabilidad de ciclo. Como semiconductor de banda prohibida amplia, el tungsteno ha demostrado versatilidad en el campo del almacenamiento de energía y la catálisis,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

lo que puede mejorar significativamente la eficiencia y la vida útil de los dispositivos de energía. Su nanoestructura y su alta superficie específica le otorgan ventajas únicas en aplicaciones como baterías de iones de litio, supercondensadores y fotocátalisis para satisfacer las necesidades de los vehículos eléctricos, el almacenamiento de energía renovable y más. Esta sección se centra en la aplicación específica del trióxido de tungsteno amarillo en baterías de iones de litio y analiza su papel y características del proceso.

9.11.1 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en baterías de iones de litio

Como material de ánodo o componente de electrodo compuesto en baterías de iones de litio, el amarillo de tungsteno puede proporcionar una alta capacidad teórica y un rendimiento estable de incrustación/expulsión de iones de litio, mejorando así la densidad de energía y el ciclo de vida de la batería. La alta superficie específica y la estructura porosa de las nanopartículas de tungsteno promueven la rápida difusión de los iones de litio y reducen la expansión del volumen durante la carga y descarga, lo que las hace ideales para baterías de alto rendimiento. Este material es particularmente adecuado para aplicaciones como vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos portátiles, donde puede soportar un uso a largo plazo y una descarga de alta velocidad.

La preparación del ánodo de tungsteno generalmente se realiza por método hidrotermal o método de electrodeposición. En el método hidrotermal, el precursor de trióxido de tungsteno amarillo reacciona en condiciones ácidas para formar nanopartículas con un tamaño de partícula de 20-200 nm. Posteriormente, los pellets se centrifugan, se lavan y se secan para garantizar la pureza y eliminar las impurezas. El método de electrodeposición deposita la película de trióxido de tungsteno amarillo directamente sobre la lámina de cobre y el grosor se puede controlar con precisión. El material de trióxido de tungsteno amarillo preparado se mezcla con un agente conductor y un aglutinante, se recubre con un colector de corriente y se convierte en electrodos. El montaje de la batería se realiza en atmósfera inerte, utilizando papel de litio como contraelectrodo, con un electrolito estándar y un separador, para montar una pila de botón.

Las pruebas de rendimiento son una parte importante de la verificación de la calidad de los electrodos de tungsteno. El equipo de prueba es capaz de medir con precisión la capacidad de la batería, la estabilidad del ciclo y el rendimiento de la tasa. En general, la capacidad del electrodo de tungsteno puede alcanzar más de 200 mAh / g, y la disminución de la capacidad es inferior al 10% después de 1000 ciclos, y aún puede mantener una salida estable a altas velocidades. El análisis estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido para confirmar si la forma cristalina y la morfología del trióxido de tungsteno amarillo cumplían con los requisitos de diseño. El equipo de producción incluye reactores hidrotermales, molinos de bolas, hornos de secado al vacío y sistemas de prueba de baterías para garantizar procesos controlados desde la síntesis de materiales hasta el ensamblaje de baterías.

El rendimiento de los electrodos de tungsteno se ve afectado por una variedad de parámetros. El tamaño de partícula de las nanopartículas debe controlarse dentro de un rango adecuado, demasiado grande reducirá la reactividad y demasiado pequeño será fácil de aglomerar. El espesor del recubrimiento del

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

electrodo debe mantenerse entre 10 y 100 μm , demasiado grueso afectará el transporte de iones y demasiado delgado limitará la capacidad. La temperatura de recocido debe estar entre 300 y 500 $^{\circ}\text{C}$ para optimizar la estructura cristalina y la conductividad. Las tasas de carga-descarga y las concentraciones de electrolitos también deben ajustarse con precisión para equilibrar la capacidad y el ciclo de vida. Se debe prestar especial atención a la pureza de la atmósfera en la guantera para evitar la contaminación por humedad y oxígeno.

Las ventajas del trióxido de tungsteno amarillo en las baterías de iones de litio son su alta capacidad y su larga vida útil, lo que puede mejorar significativamente la densidad energética de la batería y cumplir con la aplicación de escenarios de alta demanda como los vehículos eléctricos. Combinarlo con materiales de carbono mejora aún más la conductividad y el rendimiento de la tasa. Sin embargo, la eficiencia de la primera carga y descarga es baja y debe optimizarse mediante la modificación de la superficie. La complejidad del proceso de preparación también aumenta los costos de producción, especialmente porque los métodos hidrotermales involucran múltiples pasos. Además, aún es necesario mejorar la seguridad de las baterías y la producción a gran escala de materiales de tungsteno. La aplicación de electrodos de tungsteno ofrece nuevas posibilidades para el almacenamiento de energía y promueve el desarrollo de tecnología de baterías de alto rendimiento.

9.11.2 Aplicación de tungsteno en supercondensadores

El sabor a tungsteno se utiliza como material de electrodo en supercondensadores para mejorar significativamente el rendimiento del dispositivo con su alta capacitancia específica ($>500 \text{ F/g}$), capacidad de carga/descarga rápida (tiempo de respuesta <1 segundo) y excelente estabilidad de ciclo (>10.000 ciclos, atenuación $<5\%$), adecuado para el arranque de vehículos eléctricos (densidad de potencia $>10 \text{ kW/kg}$), wearables (densidad de energía $>50 \text{ Wh/kg}$), y afeitado de picos de red (ciclo de vida >5 años). La pseudocapacitancia del tungsteno se debe a su reacción redox superficial ($\text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$) combinada con la estructura nanoporosa (área superficial específica $>100 \text{ m}^2/\text{g}$) para mejorar el transporte de iones (coeficiente de difusión $>10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). Los nanomateriales WO_3 se preparan por hidroterma o electrodeposición (HT-200 o ED-300) utilizando reactores hidrotermales (50-500 mL de volumen), molinos planetarios de bolas (100-300 rpm), hornos de secado al vacío (50-200 $^{\circ}\text{C}$), potenciostatos (corriente $\pm 0,1 \mu\text{A}$) e instrumentos analíticos como analizadores BET (precisión $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$).

Los precursores de Yellowscheter (por ejemplo, Na_2WO_4 , 0,05-0,2 mol/L, pureza $>99,9\%$) se disolvieron en agua desionizada (conductividad $<10 \mu\text{S/cm}$), se añadió HCl para ajustar el pH a 1-3 y se formaron nanopartículas de WO_3 (20-200 nm, rendimiento $>90\%$) a 180-200 $^{\circ}\text{C}$ durante 12-24 horas en un reactor hidrotermal. Alternativamente, se prepararon películas delgadas de WO_3 (espesor de 10 a 100 nm) aplicando -0,5 a 0,5 V (vs. Ag/AgCl, electrolito Na_2WO_4 0,1 mol/L, pH 6-7) sobre una tela de carbono (área de 1 a 10 cm^2 , resistencia $<1 \Omega/\text{sq}$) durante 10-30 minutos. Las nanopartículas se centrifugaron (8000 rpm, 10 min, recuperación $>98\%$), se lavaron (agua desionizada, residual $<0,1 \text{ mg/mL}$), se secaron al vacío (80 $^{\circ}\text{C}$, 12 h) y la película se recoció (300-500 $^{\circ}\text{C}$, N_2 , 1-2 h, cristalización $>80\%$). El WO_3 se mezcló con negro de humo conductor, PVDF (8:1:1 % en peso) en NMP (molienda de bolas, 200 rpm, 6 horas), se recubrió en colectores de corriente (espesor 10-100 μm) y se secó al vacío (120 $^{\circ}\text{C}$, 12 horas).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Los electrodos se probaron en un sistema de tres electrodos (electrolito 1 M H_2SO_4 o Na_2SO_4) con una ventana de voltaje de -0,5 a 1 V, capacitancia específica medida ($>500 \text{ F/g}$), estabilidad de ciclo (> 10.000 ciclos) y densidad de potencia ($>10 \text{ kW/kg}$). La superficie específica ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) se analizó mediante BET, y la morfología (porosidad $>50\%$) se observó mediante SEM. Limpieza de equipos (agua desionizada, residual $<0,1 \text{ mg/cm}^2$), control de ventilación de polvo ($500 \text{ m}^3/\text{h}$, $< 1 \text{ mg/m}^3$).

Los parámetros clave deben optimizarse para garantizar el rendimiento. El tamaño de partícula WO_3 se controla a 20-200 nm, con una superficie específica baja ($<50 \text{ m}^2/\text{g}$) y una alta tasa de aglomeración ($>10\%$) si es demasiado grande ($>500 \text{ nm}$) y demasiado pequeña ($<10 \text{ nm}$). La temperatura hidrotermal es de 180-200 °C, demasiado alta ($>220 \text{ °C}$), el grano crece ($>500 \text{ nm}$), demasiado baja ($<160 \text{ °C}$) y la cristalización es insuficiente ($<50\%$). El espesor del electrodo es de 10 a 100 μm , demasiado grueso ($>200 \mu\text{m}$), difusión iónica limitada (capacitancia $<200 \text{ F/g}$), demasiado delgado ($<5 \mu\text{m}$) y capacidad insuficiente ($<100 \text{ F/g}$). La temperatura de recocido es de 300 a 500 °C, demasiado alta ($>600 \text{ °C}$) para el colapso de poros (porosidad $< 30\%$), demasiado baja ($<200 \text{ °C}$) para una conductividad deficiente ($<10^{-3} \text{ S/cm}$). La concentración de electrolito es de 0,5 a 2 M, y la conductividad iónica es baja ($<5 \text{ mS/cm}$) si es demasiado baja ($<0,2 \text{ M}$). Los electrodos de tungsteno son adecuados para aplicaciones de alta potencia (> 100 millones de dólares al año) debido a su alta capacitancia específica ($>500 \text{ F/g}$), su larga vida útil (> 10.000 ciclos) y su excelente densidad de potencia ($>10 \text{ kW/kg}$). La composición con materiales de carbono (por ejemplo, $\text{WO}_3/\text{grafeno}$) aumenta la conductividad hasta en un 30%. Sin embargo, la primera pérdida de capacitancia es grande ($<80\%$), el costo de preparación es alto (el calor del agua $> \$ 50$ / lote) y la resistencia mecánica del electrodo debe mejorarse (tasa de desconchado $>1\%$). Los electrodos de tungsteno están impulsando el desarrollo de supercondensadores de alta potencia.

Las ventajas de los supercondensadores de color amarillo tungsteno son significativas, ya que satisfacen las demandas instantáneas de alta potencia de los vehículos eléctricos y los dispositivos portátiles, al tiempo que mantienen una larga vida útil. Sin embargo, el proceso de preparación es complejo e implica múltiples pasos, lo que aumenta el costo de producción. Además, la estabilidad del material del electrodo en un entorno de alta humedad debe mejorarse aún más para enfrentar los desafíos de las aplicaciones prácticas. Sin embargo, la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en supercondensadores es prometedora, proporcionando una opción confiable para el almacenamiento eficiente de energía.

9.11.3 Aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la división fotocatalítica del agua a hidrógeno

Como fotocatalizador, el trióxido de tungsteno amarillo sobresale en la producción de hidrógeno fotocatalítico mediante el uso de su amplia banda prohibida (2,6-2,8 eV) y su fuerte capacidad de oxidación (potencial de agujero $>2,7 \text{ V}$ frente a NHE), que puede lograr una producción eficiente de hidrógeno (tasa $>1 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$) y estabilidad (ciclo > 50 horas, pérdida de actividad del $<5\%$), y es adecuado para la producción de energía renovable (tasa de utilización de energía solar $>5\%$). La alta absorción de luz ($<460 \text{ nm}$) y la eficiencia de separación electrón-hueco (rendimiento cuántico $>5\%$) de WO_3 promueven la oxidación del agua y la reducción de protones. Los nanomateriales WO_3 se prepararon por hidrotermal o sol-gel (HT-200 o SG-300) utilizando reactor hidrotermal (volumen 50-500 mL),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

centrífuga (velocidad de rotación 5000-10.000 rpm), tostador tubular (300-800 °C), reactor fotocatalítico (modelo PCR-500, volumen 0,1-1 L) y cromatografía de gases (límite de detección < 0,1 μmol) e instrumentos analíticos como espectrofotómetros UV-Vis (precisión ± 0,5 nm).

El precursor de tungsteno (WCl_6 , 0,05-0,2 mol/L, pureza > 99,9%) se disolvió en agua desionizada, se añadió urea (0,1 mol/L) para ajustar el pH a 6-8, y las nanopartículas de WO_3 (20-200 nm, rendimiento > 90%) se prepararon en un reactor hidrotermal (180-200 °C, 12-24 h). El WCl_6 se disolvió en etanol (0,1 mol/L) por el método sol-gel, se añadió gota a gota a un sustrato FTO (área de 1 a 10 cm²), se recubrió con centrifugado (2000 a 4000 rpm durante 30 segundos), se secó (100 °C, 1 hora), se tostó (400 a 600 °C, aire, 1 a 2 horas) y se frotaron películas de WO_3 (espesor de 10 a 100 nm). Centrifugación de pellets (8000 rpm, 10 min, recuperación > 98%), lavado (agua desionizada, residual < 0,1 mg/mL), tostado (400–600 °C, N_2 , 1–2 h). El catalizador (0,1-1 g/L) se dispersó en agua desionizada (pH 6-8, conteniendo 10 % en volumen de metanol como agente de sacrificio), se colocó en un reactor fotocatalítico, se irradió con una lámpara de xenón (300 W, AM 1,5, > 10 mW/cm²) y la tasa de producción de hidrógeno fue de > 1 mmol/h·g durante 1-6 horas. El rendimiento de H_2 se midió por cromatografía de gases (error < ± 1%), el espectro de absorción se midió por UV-Vis (banda prohibida 2,6-2,8 eV) y la morfología se observó por SEM (porosidad > 50%). Limpieza de equipos (agua desionizada, residual < 0,1 mg/cm²), polvo de control de ventilación (500 m³/h, < 1 mg/m³).

La eficiencia fotocatalítica depende de la optimización de los parámetros. WO_3 tamaño de partícula 20-200 nm, absorción de luz excesiva (> 500 nm) baja (< 50%). La temperatura hidrotermal es de 180-200 °C, y la de alta aglomeración (> 220 °C) (> 10%). La temperatura de tostado es de 400 a 600 °C, demasiado alta (> 700 °C) para el crecimiento del grano (> 500 nm), demasiado baja (< 300 °C) para una cristalización insuficiente (< 50%). La intensidad lumínica > 10 mW/cm² y la producción de hidrógeno es lenta (< 0,1 mmol/h·g) si es demasiado baja (< 5 mW/cm²). La concentración del catalizador es de 0,1-1 g/L y el fotoblandaje es demasiado alto (> 2 g/L) (eficiencia < 3%). Metanol de sacrificio 10 vol.%, demasiado bajo (< 5 vol.), alta recombinación de orificios (> 50%). El fotocatalizador de trióxido de tungsteno amarillo tiene una alta eficiencia de producción de hidrógeno (> 1 mmol/h·g), buena estabilidad (> 50 horas) y es adecuado para la energía verde (mercado > 50 millones de dólares estadounidenses/año). El dopaje (por ejemplo, Ti, N) mejora la respuesta a la luz visible (aumento del 30%). Sin embargo, la dependencia de la luz ultravioleta (costo > \$ 100 / m²), la corrosión ligera debe suprimirse (pérdida del > 5%) y la eficiencia de recombinación aún debe mejorarse. La fotocatálisis de tungsteno amarillo ha promovido el desarrollo de hidrógeno limpio.

La aplicación de trióxido de tungsteno amarillo en la producción de hidrógeno fotocatalítico proporciona un camino sostenible para las energías renovables, especialmente en el escenario impulsado por la energía solar. Sin embargo, su dependencia de la luz ultravioleta limita la tasa de utilización de la energía solar, que debe optimizarse mediante dopaje o composición. Además, la estabilidad a largo plazo del catalizador aún debe verificarse en la calidad del agua compleja. A pesar de estos desafíos, el potencial de los fotocatalizadores de tungsteno los convierte en una dirección importante para la investigación de energías limpias.

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

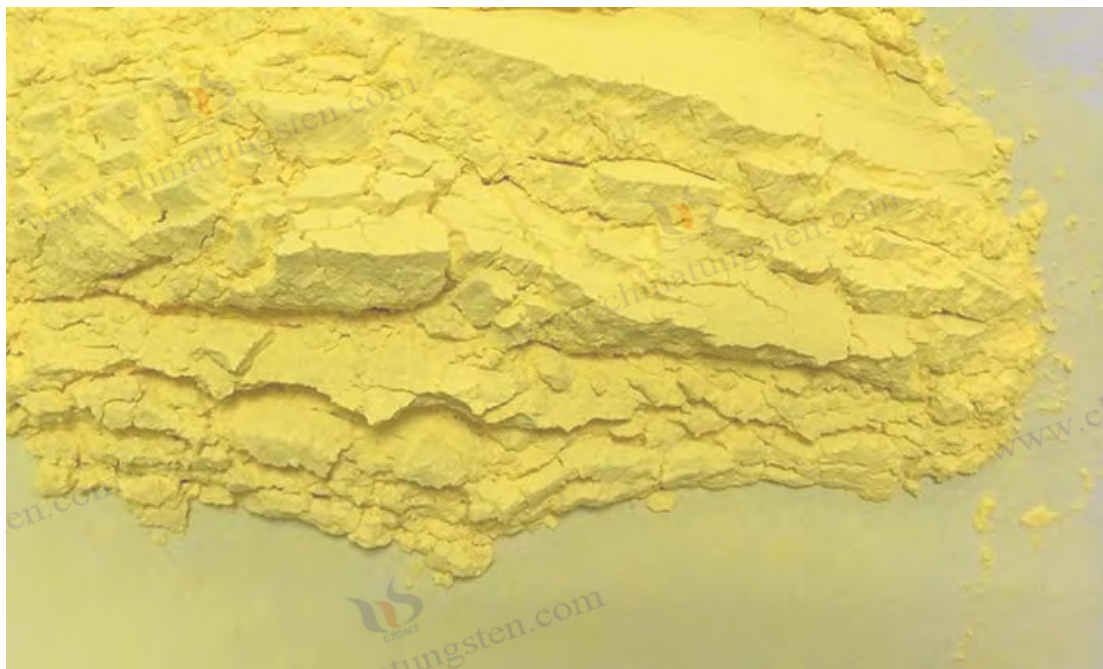
For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



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 Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 10 Seguridad y protección ambiental del trióxido de tungsteno amarillo

Como material funcional importante, el tungsteno (WO_3) se usa ampliamente en la industria, la energía, el medio ambiente y otros campos, lo que hace que su seguridad e impacto ambiental sean motivo de gran preocupación. La estabilidad química del tungsteno amarillo (resistencia a ácidos y álcalis, pH 1-14) y su baja toxicidad ($\text{DL50} > 2000 \text{ mg/kg}$) lo hacen seguro para el uso rutinario, pero sus procesos de producción, tratamiento y eliminación pueden implicar inhalación de polvo ($\text{PM}_{2.5} < 10 \text{ mg/m}^3$), descarga de efluentes químicos ($\text{DQO} < 100 \text{ mg/L}$) y consumo de energía ($> 1 \text{ kWh/kg}$).

10.1 Cuestiones de seguridad del tungsteno

El amarillo de tungsteno puede causar riesgos de seguridad durante la producción, el procesamiento y el uso, incluida la exposición al polvo, la exposición a productos químicos y los riesgos de operación del equipo. El polvo de tungsteno (tamaño de partícula de $0,1$ a $10 \mu\text{m}$) tiende a formar partículas en suspensión al moler, tamizar o mezclar, lo que puede causar irritación por inhalación (molestias respiratorias a $>$ concentración de 10 mg/m^3) si se deja sin protección. Aunque la toxicidad del trióxido de tungsteno amarillo en sí mismo es baja ($\text{DL50} > 2000 \text{ mg/kg}$ oral aguda, ratas), la exposición a altas concentraciones a largo plazo ($> 5 \text{ mg/m}^3$, > 6 horas/día) puede causar inflamación pulmonar leve. Los precursores (por ejemplo, WCl_6) o gases reductores (por ejemplo, H_2 , pureza $> 99,999\%$) que intervienen en la producción son corrosivos o inflamables y requieren un estricto control de fugas ($< 1 \text{ ppm}$). Además, los equipos de alta temperatura (por ejemplo, hornos de reducción, $600\text{-}1000^\circ\text{C}$) presentan un riesgo de quemaduras o daños eléctricos.

Se requieren las siguientes medidas para garantizar la seguridad. La nave de producción está equipada

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

con un sistema de ventilación eficiente (volumen de aire > 500 m³/h, concentración de polvo < 1 mg/m³) y los operarios llevan mascarillas N95, trajes antipolvo y gafas protectoras. El precursor se almacena en un recipiente hermético (acero inoxidable, < 25 °C), lejos de la ignición y los oxidantes. H₂ está equipado con un detector de fugas (sensibilidad < 1 ppm) y un dispositivo a prueba de explosiones (presión soportada > 0,5 MPa). El funcionamiento de equipos de alta temperatura requiere el uso de ropa de aislamiento térmico y un mantenimiento regular (inspección mensual, tasa de fallas < 1%). El plan de emergencia incluye limpieza de polvo (aspiración, 95% de eficiencia), tratamiento de fugas (neutralizador como NaOH, pH 6-8) y capacitación en primeros auxilios (1 vez al año, cobertura > 90%). Con estas medidas, se pueden minimizar los riesgos de seguridad (tasa de accidentes < 0,1%).

La ventaja de la gestión de seguridad del trióxido de tungsteno amarillo radica en su baja toxicidad y tecnología de protección madura, que es adecuada para la producción a gran escala (> 1000 toneladas / año). Sin embargo, el costo del control del polvo es alto y la inversión en instalaciones de seguridad de H₂ es grande, por lo que las pequeñas y medianas empresas pueden enfrentar presión de cumplimiento. La aplicación estricta de las normas de seguridad puede garantizar eficazmente la salud del personal y la continuidad de la producción.

10.2 Protección ambiental del trióxido de tungsteno amarillo

La producción y eliminación de amarillo de tungsteno implica consumo de energía, gases de escape, desechos líquidos y desechos sólidos, lo que puede tener un impacto en el medio ambiente. Los procesos de producción (por ejemplo, hidrotermal, tostado) tienen un alto consumo de energía (1-5 kWh/kg) y emisiones de CO₂ de alrededor de 0,5-2 kg/kg WO₃, y el proceso debe optimizarse para reducir la huella de carbono (objetivo < 0,1 kg/kg). Los gases de escape incluyen principalmente polvo (PM_{2,5} < 10 mg/m³) y residuos precursores volátiles (por ejemplo, HCl, < 1 ppm), que deben tratarse mediante la eliminación de polvo de la bolsa (eficiencia > 99%) y la absorción cáustica (tasa de recuperación > 95%). El líquido residual contiene metales pesados (por ejemplo, W⁶⁺, < 1 mg/L) y ácidos (pH 2-4), que deben neutralizarse (Ca(OH)₂, pH 6-8) y precipitarse (tasa de recuperación > 90%) antes de su descarga (DQO < 100 mg/L). Los residuos sólidos incluyen catalizadores defectuosos y escorias (W < 5 % en peso), que pueden reciclarse (tasa de recuperación > 80%) o depositarse en vertederos de forma segura (lixiviados W < 0,1 mg/L).

La gestión ambiental debe estar totalmente controlada desde la fuente hasta el final. En la producción se utilizan equipos de ahorro de energía (como motores inverter, > de ahorro de energía del 20%) y energía limpia (fotovoltaica, que representa el > 30%). El sistema de tratamiento de gases de escape necesita un mantenimiento regular (1 vez al mes, eficiencia de eliminación de polvo > 99%) e inspección posterior al tratamiento del líquido residual (ICP-MS, W < 0,1 mg/L). Los residuos sólidos se almacenan por separado (contenedores impermeables, tasa de fugas < 0,1%) y los productos de tungsteno de baja calidad se reciclan y preparan preferentemente (costo < 50 dólares EE.UU./tonelada). El cumplimiento de la política debe cumplir con los estándares de emisiones (por ejemplo, GB 25466-2010, W < 0.5 mg/L) y los requisitos de EIA (tasa de aprobación > 95%). Las ventajas medioambientales de la producción de trióxido de tungsteno amarillo son la alta reciclabilidad de los residuos (> 80%) y las bajas emisiones tóxicas

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

($W < 0,1 \text{ mg/L}$), lo que favorece la fabricación ecológica. Sin embargo, el alto consumo de energía y los costos de eliminación de desechos aumentan la carga operativa, y se requiere innovación tecnológica (por ejemplo, síntesis a baja temperatura, ahorro de energía $> 30\%$) para reducir el impacto ambiental. La gestión medioambiental del amarillo de tungsteno es una garantía para el desarrollo sostenible.

10.3 Hoja de datos de seguridad (MSDS) para Trióxido de tungsteno amarillo

La hoja de datos de seguridad (MSDS) del trióxido de tungsteno amarillo es un documento clave para guiar su uso y eliminación seguros, que cubre la identificación química, la descripción general de peligros, la información de ingredientes, las medidas de primeros auxilios, las medidas de protección contra incendios, la emergencia por derrames, la operación y eliminación, las medidas de protección, las propiedades físicas y químicas, la estabilidad, los datos toxicológicos, los datos ecológicos, la eliminación de desechos, la información de transporte, la información reglamentaria y otra información.

Identificación química: nombre chino Trióxido de tungsteno, nombre inglés Trióxido de tungsteno, número CAS 1314-35-8, fórmula molecular WO_3 , peso molecular $231,84 \text{ g/mol}$. **Resumen de peligros:** Polvo sólido de baja toxicidad ($\text{DL50} > 2000 \text{ mg/kg}$, rata), inhalación de altas concentraciones de polvo ($> 10 \text{ mg/m}^3$) puede causar irritación respiratoria, la exposición a largo plazo ($> 5 \text{ mg/m}^3$) puede causar lesión pulmonar leve, no cancerígena (no incluida en la IARC). **Información de ingredientes:** Pureza de $\text{WO}_3 > 99,9\%$, impurezas (por ejemplo, Fe, Na) $< 50 \text{ ppm}$. **Medidas de primeros auxilios:** trasladarse a un lugar ventilado después de la inhalación y observar la respiración; Lavar con agua jabonosa para el contacto con la piel; Enjuague con agua corriente durante 15 minutos para el contacto con los ojos; La ingestión induce el vómito y busca atención médica. **Medidas de extinción de incendios:** incombustible, pólvora seca o CO_2 para la extinción de incendios, los bomberos usan respiradores. **Emergencia de fugas:** limpie el polvo con aspiradora (eficiencia $> 95\%$), evite el polvo y recoja los desechos en un sello sellado. **Operación y eliminación:** Operación cerrada, buena ventilación (volumen de aire $> 500 \text{ m}^3/\text{h}$), uso de mascarillas N95 y ropa protectora. **Medidas de protección:** Equipado con filtro de polvo (eficiencia $> 99\%$) y duchas seguras, revisiones médicas periódicas (1 vez al año). **Propiedades físicas y químicas:** polvo amarillo, densidad $7,16 \text{ g/cm}^3$, punto de fusión $1473 \text{ }^\circ\text{C}$, insoluble en agua, soluble en álcali fuerte. **Estabilidad:** Químicamente estable (pH 1-14) para evitar el contacto con agentes reductores fuertes. **Datos toxicológicos:** sin toxicidad aguda ($\text{DL50} > 2000 \text{ mg/kg}$), sin sensibilización cutánea, $\text{CL50} > 5 \text{ mg/L}$ por inhalación (rata, 4 horas). **Datos ecológicos:** baja ecotoxicidad ($\text{CL50} > 100 \text{ mg/L}$ en peces, 48 horas), no acumulativa ($\text{BCF} < 100$). **Eliminación:** Prioridad de reciclaje ($> 80\%$), y la parte no reciclable se deposita en vertederos como residuo peligroso (lixiviados $W < 0,1 \text{ mg/L}$). **Información de envío:** paquete no peligroso, sin numerar de la ONU, sellado (humedad $> 99\%$). **Información regulatoria:** Cumplir con REACH, GB/T 16483-2008, sin restricciones a la exportación.

La ventaja de MSDS es que proporciona una guía de seguridad completa para facilitar las operaciones de cumplimiento (tasa de cumplimiento $> 95\%$). Sin embargo, la frecuencia de las actualizaciones (cada 2-3 años) debe acelerarse para adaptarse a las nuevas normativas, y la versión multilingüe (> 5) aumenta el coste de la preparación. La hoja de datos de seguridad de tungsteno proporciona una base estandarizada para la gestión de la seguridad.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

en.com

www.ch


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com


www.chinatun

1


www.chinatungsten.com


www.chinatungsten.com

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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



CTIA GROUP LTD Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 11 Normas nacionales y extranjeras para el trióxido de tungsteno amarillo

Como material funcional importante, el control de calidad y la aplicación de tungsteno (WO_3) deben seguir estándares estrictos para garantizar la consistencia del producto, la seguridad y la competitividad internacional. Las normas nacionales e internacionales para el tungsteno y sus productos relacionados abarcan la composición química (pureza >99,9%), el tamaño de partícula (0,1-10 μm), las propiedades físicas (densidad 7,16 g/cm^3) y los requisitos de protección ambiental (emisión de metales pesados < 0,1 mg/L).

11.1 Normas nacionales chinas

La Norma Nacional China (GB) es formulada y publicada por la Administración de Normalización de China (SAC), que estipula los requisitos técnicos, los métodos de prueba y las reglas de inspección para el trióxido de tungsteno amarillo y sus derivados (como el polvo de tungsteno y la barra de tungsteno). Los estándares relacionados con el trióxido de tungsteno amarillo están centralizados principalmente por el Comité Técnico Nacional de Estandarización de Metales No Ferrosos (TC243) para garantizar la calidad de su aplicación en los campos de metalurgia, electrónica y química. A continuación se presenta el principal contenido y análisis de la norma.

Existen pocas normas nacionales directamente relacionadas con el tungsteno, pero como precursor de los productos de tungsteno, está indirectamente limitado por normas como las "Condiciones técnicas para el polvo de tungsteno" (GB/T 3458-2006). Esta norma especifica la composición química (W >99,9%, impurezas Fe <50 ppm, O <0,1 % en peso), tamaño de partícula (0,5-5 μm) y microestructura (desviación de la uniformidad del grano <5%) del polvo de tungsteno, que es adecuado para el polvo de

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

tungsteno preparado por reducción de trióxido de tungsteno amarillo. La producción de tungsteno requiere una pureza del precursor ($\text{WO}_3 > 99,9\%$) y una distribución del tamaño de partícula ($0,1-10\ \mu\text{m}$) para cumplir con los requisitos del procesamiento posterior. Los métodos de prueba incluyeron ICP-MS (límite de detección $< 1\ \text{ppm}$) para impurezas, analizador láser de tamaño de partícula ($\pm 1\%$ de precisión) para la medición del tamaño de partícula y SEM (resolución $< 1\ \mu\text{m}$) para la morfología.

Además, el límite de consumo de energía por producto unitario de concentrado de tungsteno (GB 31337-2014) requiere el consumo de energía de la producción de tungsteno ($< 5\ \text{kWh/kg}$), lo que implica procesos de reducción y tostado (temperatura $600-1000\ ^\circ\text{C}$). Las normas de protección del medio ambiente, como los "Requisitos de evaluación para fábricas ecológicas en la industria de fundición de tungsteno" (número de registro 88887-2023), exigen que la emisión de gases de escape y polvo sea de $< 10\ \text{mg/m}^3$, y que el W en el líquido residual sea de $< 0,5\ \text{mg/L}$, para guiar la ecologización de la producción de trióxido de tungsteno amarillo. "Reactivo químico - Trióxido de tungsteno" (GB/T 12706-1991) especifica los indicadores técnicos para el análisis de WO_3 puro (pureza $> 99,5\%$, materia insoluble en agua $< 0,01\ \%$ en peso), que es adecuado para uso en laboratorio.

Las ventajas de las normas chinas son la amplia cobertura (desde las materias primas hasta los productos), la fuerte aplicación (tasa de cumplimiento de la norma GB $> 95\%$) y la adaptación localizada (para satisfacer la demanda anual de > 100.000 toneladas). Sin embargo, faltan normas especiales para el trióxido de tungsteno amarillo, y las normas existentes se centran principalmente en productos posteriores (como el polvo de tungsteno), y carecen de regulaciones detalladas sobre las características del WO_3 a nanoescala ($< 100\ \text{nm}$) (como la superficie específica $> 50\ \text{m}^2/\text{g}$), lo que limita su aplicación en campos de alta gama (cuota de mercado $< 20\%$). En el futuro, es necesario formular normas especiales para mejorar la competitividad internacional.

11.2 Normas internacionales

La Organización Internacional de Normalización (ISO) y otras organizaciones internacionales (por ejemplo, ASTM, IEC) han desarrollado una serie de normas para el tungsteno y sus compuestos, que cubren indirectamente los requisitos técnicos del tungsteno. Estas normas están diseñadas para facilitar el comercio mundial (exportaciones > 500 millones de dólares EE.UU./año) y la consistencia técnica (tasa de conversión estándar internacional $> 85\%$) y son adecuadas para aplicaciones en los campos de catalizadores (conversión $> 90\%$), electrocrómicos (cambio de transmitancia de luz $> 70\%$) y almacenamiento de energía (capacidad $> 200\ \text{mAh/g}$).

ISO aún no ha publicado una norma específica para el tungsteno (WO_3), pero la ISO 22445:2019 Métodos para el análisis químico de polvo de tungsteno y polvo de aleación de tungsteno especifica las pruebas de composición para materiales a base de tungsteno ($\text{W} > 99,9\%$, impurezas $< 50\ \text{ppm}$) para productos de reducción de tungsteno. Los métodos incluyeron ICP-OES (precisión $\pm 0,1\%$) para la determinación de impurezas metálicas y absorción infrarroja para el contenido de oxígeno ($\text{O} < 0,05\ \%$ en peso) para garantizar la calidad del precursor de trióxido de tungsteno amarillo (pureza $> 99,9\%$). ISO 3369:2006 La determinación de la densidad de tungsteno y aleaciones de tungsteno requiere una densidad

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

de productos derivados de WO_3 ($>7 \text{ g/cm}^3$) en un proceso de sinterización a alta temperatura ($1300\text{-}1500^\circ\text{C}$).

En la norma internacional ASTM, la placa de tungsteno, la lámina de tungsteno ASTM B760-07 (2019) requiere indirectamente la calidad del tungsteno (pureza $\text{WO}_3 > 99.95\%$) para garantizar las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción $> 500 \text{ MPa}$) de los productos de tungsteno. ASTM E696-07 (2018) Método para el análisis de concentrado de tungsteno especifica la determinación del contenido de WO_3 (error $< 0.1\%$ en peso) y es adecuado para el proceso de purificación de trióxido de tungsteno amarillo como materia prima (rendimiento $> 95\%$). Las normas IEC (por ejemplo, IEC 62321) se centran en los límites de sustancias peligrosas (Pb, Cd $< 100 \text{ ppm}$) en materiales electrónicos y establecen requisitos medioambientales para el uso de tungsteno en baterías y pantallas ($<$ de emisión W de $0,1 \text{ mg/L}$).

Las ventajas de las normas internacionales son la tecnología avanzada (precisión de detección $\pm 0,1\%$), la aplicación global (que abarca > 100 países) y la alta transparencia (tasa de divulgación $> 90\%$). Sin embargo, las normas específicas para el trióxido de tungsteno amarillo son insuficientes, y las normas existentes son principalmente para el metal o la aleación de tungsteno (mercado $> 80\%$), y no existe una regulación específica para las propiedades nano del WO_3 (como la eficiencia fotocatalítica $> 5\%$), que debe complementarse con ISO/TC 229 (nanotecnología). Además, el alto costo del cumplimiento de las normas internacionales (tasa de certificación > 5.000 dólares EE.UU. por vez) plantea un desafío para las PYMES.

11.3 Estándares de trióxido de tungsteno amarillo en Europa, América, Japón, Corea del Sur y otros países del mundo

Europa, Estados Unidos, Japón, Corea del Sur y otros países han formulado estándares regionales para el tungsteno y sus aplicaciones, combinados con las necesidades industriales locales (la electrónica y la energía representan el $> 60\%$) y las ventajas técnicas (el mercado de los nanomateriales $>$ de 100 millones de dólares al año). Estos estándares están muy alineados con los estándares internacionales (consistencia $> 80\%$), pero son más estrictos en la protección del medio ambiente (emisión $< 0,05 \text{ mg/L}$), el rendimiento (pureza $> 99,95\%$) y los métodos de prueba (precisión $\pm 0,05\%$).

EE. UU.: Dominan las normas ASTM, como ASTM D7087-05a (2010) Análisis de materiales cerámicos de óxido de tungsteno, que especifica la composición química (pureza $> 99,95\%$, impurezas $< 20 \text{ ppm}$) y el tamaño de partícula ($0,1\text{-}5 \mu\text{m}$) de WO_3 , que es adecuado para fotocátalisis (producción de hidrógeno $> 1 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}$) y electrocrómico (respuesta $< 1 \text{ seg}$). Las regulaciones de OSHA requieren una concentración de polvo de $< 5 \text{ mg/m}^3$ en el entorno de producción, y la EPA limita la descarga de líquido residual W a $< 0,05 \text{ mg/L}$, destacando la prioridad de la protección ambiental (costo de cumplimiento $> \$ 100,000 / \text{año}$).

UE: El reglamento REACH (CE 1907/2006) exige el registro y la evaluación de la ecotoxicidad ($\text{CL}_{50} > 100 \text{ mg/L}$ en pescado) y la restricción de impurezas nocivas (As, Cd $< 10 \text{ ppm}$). La norma EN 15002:2015 especifica el método analítico (ICP-MS, límite de detección $< 0,5 \text{ ppm}$) para los compuestos

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

de tungsteno, asegurando la calidad del WO_3 en las células (capacidad > 200 mAh/g) y catalizadores (conversión >90%). La norma de la UE hace hincapié en la fabricación ecológica (emisiones de carbono < 0,1 kg/kg) y promueve el reciclaje (tasa de recuperación >85%).

Japón: JIS H 1403:2001 Métodos de análisis químico para materiales de tungsteno y molibdeno estipula la pureza WO_3 (>99,9%) y el contenido de impurezas (Fe, Ni<30 ppm) en el Estándar Industrial Japonés (JIS), que es adecuado para materiales electrónicos (conductividad > 10^{-3} S/cm). La Ley de Control de Sustancias Químicas de Japón exige una declaración de producción de WO_3 (producción anual > 1 tonelada), emisión de polvo < 1 mg/m³ y estrictos requisitos de protección ambiental (aguas residuales W<0,01 mg/L). Las normas japonesas se centran en la alta pureza (cuota de mercado > 30%) y en las pruebas de precisión (error < 0,05%).

Corea del Sur: La norma coreana (KS) se refiere a ISO y ASTM, como "KS D 9502:2019 Tungsten Powder and Products", que exige que los precursores de WO_3 tengan >una pureza del 99,9 % y un tamaño de partícula de 0,5 a 5 μm , adecuados para el almacenamiento de energía (1000 ciclos> ciclos) y pantallas (cambio de transmitancia de luz >70%). La Ley de Control de Sustancias Químicas de Corea del Sur estipula que el polvo en el entorno de producción es de < 2 mg/m³ y el líquido residual W < 0,03 mg/L, haciendo hincapié tanto en la seguridad como en la protección del medio ambiente (tasa de cumplimiento > 90%).

Las ventajas de las normas europeas, americanas, japonesas y coreanas son el alto umbral técnico (pureza > 99,95%), los estrictos requisitos de protección del medio ambiente (< de emisión 0,05 mg/L) y la orientación al mercado (aplicaciones de gama alta >50%). Sin embargo, el período de formulación estándar es largo (de 2 a 5 años) y las especificaciones de las nanopropiedades del trióxido de tungsteno amarillo (como el área de superficie específica > 100 m²/g) son insuficientes y es difícil adaptarse completamente a la demanda en rápido desarrollo de materiales funcionales (tasa de crecimiento > 10%/año). Además, las diferencias entre los estándares regionales (Estados Unidos y Europa son más respetuosos con el medio ambiente, Japón y Corea del Sur prestan atención a la pureza) aumentan el costo del comercio transfronterizo.

El sistema estándar nacional e internacional de trióxido de tungsteno amarillo proporciona la base para el control de calidad y el acceso al mercado. Las normas chinas están fuertemente localizadas, pero no especializadas, y las normas internacionales, europeas, estadounidenses, japonesas y coreanas son tecnológicamente avanzadas pero costosas. En el futuro, es necesario fortalecer la formulación de normas especiales para el trióxido de tungsteno amarillo (como el nano WO_3), mejorar la armonización internacional (consistencia > 90%) y promover su amplia aplicación en el mercado mundial.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Trióxido de tungsteno amarillo

Capítulo 12 Trióxido de tungsteno amarillo / Trióxido de tungsteno amarillo Datos y cifras

Como material multifuncional, el tungsteno (WO_3) tiene una amplia gama de aplicaciones en la industria, la energía, el medio ambiente y la electrónica, y su importancia radica en sus propiedades fisicoquímicas únicas (banda prohibida 2,6-2,8 eV, densidad 7,16 g/cm³) y nanoestructura controlable (tamaño de partícula 0,1-10 µm).

12.1 ¿Cuáles son los principales hechos del tungsteno?

El tungstato de tungsteno es un importante compuesto de tungsteno que ha ganado atención mundial por su alta estabilidad química, resistencia a la corrosión y versatilidad. Estos son los principales datos sobre el tungstato de tungsteno, según su naturaleza química, proceso de producción y campo de aplicación.

En primer lugar, el nombre químico del trióxido de tungsteno amarillo es trióxido de tungsteno, la fórmula molecular WO_3 , número CAS 1314-35-8, generalmente polvo amarillo o amarillo verdoso, la densidad es de 7,16 g / cm³ y el punto de fusión es 1473 °C. Existe en la naturaleza como un mineral de tungstato (por ejemplo, scheelita) y se purifica mediante hidrometalurgia o tostado a alta temperatura (pureza > 99,9%). El tungsteno es insoluble en agua y en la mayoría de los ácidos (solubilidad <0,01 g/L, pH 1-7), pero soluble en bases fuertes (por ejemplo, NaOH, pH>12) y exhibe un estado de oxidación estable (W^{6+}).

En segundo lugar, el tungsteno es un precursor importante de los productos de tungsteno (como el polvo de tungsteno y la barra de tungsteno), con una producción anual mundial de aproximadamente 5-100,000 toneladas.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

toneladas, principalmente de China (que representa el >80%), Rusia y Australia. Los procesos de producción incluyen deposición húmeda (deposición ácida, rendimiento > 95%), hidrotermal (nanoWO_3 , tamaño de partícula 20-200 nm) y deposición de vapor (película delgada, espesor 10-1000 nm) con un consumo de energía que oscila entre 1-5 kWh/kg. La producción de trióxido de tungsteno amarillo requiere un control estricto de las impurezas (Fe, Na<50 ppm) y la distribución del tamaño de partícula (desviación <5%) para satisfacer la demanda posterior.

En términos de aplicaciones, el trióxido de tungsteno amarillo es ampliamente utilizado en ventanas inteligentes (ahorro de energía > 20%), fotocatalizadores (tasa de degradación > 90%), baterías de litio (capacidad > 200 mAh/g) y sensores (sensibilidad >100) debido a sus propiedades electrocrómicas (cambio del 70% en la transmitancia > luz), fotocátalisis (producción de hidrógeno >1 mmol/h·g) y electroquímicas (capacitancia específica >500 F/g). Su nanoestructura (superficie específica >50 m²/g) mejora significativamente el rendimiento, y el tamaño del mercado supera los 1.000 millones de dólares al año, con una tasa de crecimiento de alrededor del 5-10%.

En términos de seguridad y protección del medio ambiente, el tungsteno tiene baja toxicidad (DL50>2000 mg/kg), pero la inhalación de polvo (>10 mg/m³) puede causar irritación respiratoria leve. El líquido residual de producción (W<0,5 mg/L) y el gas residual (PM_{2.5}<10 mg/m³) deben cumplir las normas de protección medioambiental (p. ej., GB 25466-2010). La tasa de reciclaje puede alcanzar más del 80%, apoyando la fabricación ecológica.

Los principales hechos sobre el tungsteno muestran su importancia técnica y económica. Como importante productor, China ha promovido la aplicación a gran escala de trióxido de tungsteno amarillo, pero el mercado de gama alta (nano- WO_3 representa el <20%) aún necesita avances tecnológicos.

12.2 Todos los datos del tungsteno (propiedades fisicoquímicas, parámetros técnicos de producción y aplicación)

Las propiedades fisicoquímicas, los parámetros de producción y los datos de aplicación del tungsteno son la base para su investigación y aplicación. A continuación se organizan los datos detallados por categoría, que abarcan las prácticas industriales y de laboratorio.

Propiedades fisicoquímicas del tungsteno

- **Nombre químico:** trióxido de tungsteno
- **Fórmula molecular:** WO_3
- **Peso molecular:** 231,84 g/mol
- **CAS 号:** 1314-35-8
- **Aspecto:** Polvo amarillo o amarillo verdoso
- **Densidad:** 7,16 g/cm³ (20°C).
- **Punto de fusión:** 1473 °C
- **Punto de ebullición:** alrededor de 1700 °C (descomposición).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Solubilidad:** insoluble en agua ($<0,01$ g/L, 25°C), ligeramente soluble en ácido, soluble en álcali fuerte (>1 g/L, $\text{pH}>12$).
- **Estructura cristalina:** fase monoclinica, ortorrómbica o hexagonal (dependiendo de la temperatura, $<700^{\circ}\text{C}$ es monoclinica).
- **Banda prohibida:** 2,6–2,8 eV (ligeramente ancha en nanoescala, $<3,0$ eV)
- **Índice de refracción:** 2,2–2,5 (rango visible).
- **Superficie específica:** 1–100 m^2/g (nano >50 m^2/g).
- **Dureza:** aprox. 500 HV (micras de polvo).
- **Conductividad térmica:** aprox. 1,6 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ (25°C).
- **Conductividad:** 10^{-6} – 10^{-3} S/cm (dependiendo del dopaje y la morfología).
- **Toxicidad:** Baja toxicidad, $\text{DL}_{50}>2000$ mg/kg (oral, rata), $\text{CL}_{50}>5$ mg/L (inhalación, rata, 4 horas).

Parámetros técnicos de la producción de tungsteno

- **Materias primas:** concentrado de tungsteno ($\text{WO}_3>50\%$ en peso), tungstato de amonio (pureza $>99\%$) o chatarra de tungsteno (recuperación $>80\%$)
- **Principales procesos:**
 - o Húmedo (precipitación ácida) :p H 1–3, temperatura 60 – 90°C , rendimiento $>95\%$, pureza $>99,9\%$
 - o Hidrotermal: 180 – 200°C , 12–24 horas, tamaño de partícula 20–200 nm, rendimiento $>90\%$
 - o Método de tostado: 600 – 800°C , atmósfera de O_2 , pureza $>99,95\%$, consumo de energía 1–3 kWh/kg
 - o Deposición de vapor: 500 – 700°C , velocidad de deposición 0,1–10 nm/min, espesor 10–1000 nm
- **Control del tamaño de partícula:** 0,1–10 μm (microescala), 20–200 nm (nanoescala) con una desviación del $<5\%$.
- **Contenido de impurezas:** Fe, Na, Ca <50 ppm, C <100 ppm,
- **Consumo de energía:** 1 – 5 kWh/kg (método húmedo $<$ cocción $<$ deposición en fase vapor)
- **Tratamiento de residuos:** Líquido residual $\text{W}<0,5$ mg/L (recuperación por precipitación $>90\%$), gas residual $\text{PM}_{2,5}<10$ mg/m^3 (espulvo $>99\%$)
- **Equipo:** reactor hidrotermal (volumen 50–5000 L), horno tubular (potencia 10–100 kW), secador por pulverización (eficiencia $>95\%$)
- **Producción:** 5–100.000 toneladas por año a nivel mundial, con China representando el $>80\%$ del total, con un tamaño de planta de 100–5.000 toneladas por año

Parámetros técnicos de la aplicación de trióxido de tungsteno amarillo

1. **Productos de tungsteno:**
 - o Polvo de tungsteno: tamaño de partícula de 0,5–5 μm , pureza $>99,95\%$, para carburo de tungsteno (dureza >90 HRA)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- o Filamento de tungsteno: diámetro 10-500 μm , resistencia a la tracción $> 2000 \text{ MPa}$, vida útil > 2000 horas
- o Barra de tungsteno: densidad $> 19 \text{ g/cm}^3$, resistencia a la temperatura $> 2500 \text{ }^\circ\text{C}$, desviación del contrapeso $< \pm 1\%$

2. **Electrocromico:**

- o Espesor de la película: 10–500 nm
- o Cambio en la transmitancia: $> 70\%$ (400–800 nm)
- o Eficacia de coloración: $> 50 \text{ cm}^2/\text{C}$
- o Tiempo de respuesta: < 1 segundos
- o Estabilidad del ciclo: > 1000 ciclos, atenuación $< 10\%$

3. **Fotocatálisis:**

- o Tasa de producción de hidrógeno: $> 1 \text{ mmol/h} \cdot \text{g}$ (ultravioleta, 10 mW/cm^2)
- o Degradación de la materia orgánica: $> 90\%$ (colorante, 100 mg/L , 6 horas)
- o Rendimiento cuántico: $> 5\%$ (365 nm)
- o Estabilidad: > 50 horas, pérdida de actividad $< 5\%$

4. **Almacenamiento de energía:**

- o Capacidad de la batería de litio: $> 200 \text{ mAh/g}$ (0,01–3 V, 0,1C)
- o Supercondensadores: $> 500 \text{ F/g}$ (-0,5 a 1 V, 1 M H_2SO_4)
- o Ciclo de vida: > 1000 ciclos (batería), > 10.000 ciclos (capacitancia), atenuación $< 10\%$

5. **Sensores:**

- o 灵敏度: $> 100(\text{NO}_2, 1 \text{ ppm})$
- o Tiempo de respuesta: $< 10 \text{ s}$ (100–400 $^\circ\text{C}$)
- o Límite de detección: $< 0,1 \text{ ppm}$ (NH_3 , H_2S)
- o Estabilidad: > 30 días, deriva de la señal $< 5\%$

6. **Película agrícola:**

- o Absorción NIR: $> 80\%$ (800–2500 nm)
- o Transmisión de luz visible: $> 85\%$ (400–700 nm)

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

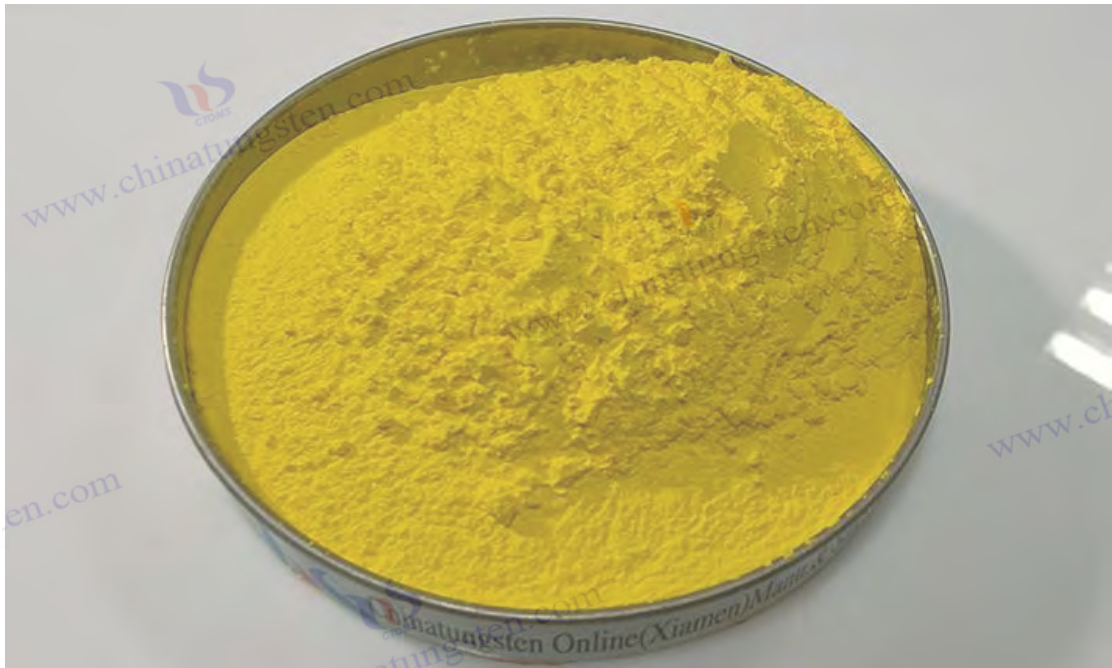
For more yellow tungsten oxide information, please visit the China Tungsten online website www.tungsten-powder.com. For more market and real-time information, please follow the WeChat public account "China Tungsten Online".



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 Trióxido de tungsteno amarillo

Apéndice: Glosario multilingüe de términos de trióxido de tungsteno amarillo (chino, inglés, japonés, coreano)

La terminología se basa en normas internacionales (por ejemplo, ISO 22445:2019, ASTM D7087-05a) y normas nacionales chinas (por ejemplo, GB/T 3458-2006) y se aplica a la metalurgia, la electrónica, la energía y la protección del medio ambiente.

categoria	Chino	Inglés	Japonés	Coreano	interpretación
InterpretaciónInterpretación	黄钨	Trióxido de tungsteno	三酸化タングステン	삼산화 텅스텐	El tungsteno amarillo (WO ₃) es un semiconductor de tipo n en polvo amarillo o amarillo verdoso, con una banda prohibida de 2,6-2,8 eV, alta estabilidad química (resistencia a ácidos y bases, pH 1-14) y baja toxicidad (DL50>2000 mg/kg, ratón).
	密度	Densidad	密度	밀도	La densidad del tungsteno amarillo es de 7,16 g/cm ³ y se determina según la norma ISO 3369:2006 utilizando un hidrómetro de helio con una precisión de ± 0,01 g/cm ³ .
	熔点	Punto de fusión	融点	용융점	Con un punto de fusión de 1473 °C (unos 1700 K), el tungsteno amarillo es estable a altas temperaturas y es

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

					adecuado para hornos de alta temperatura ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) y materiales de electrodos.
	溶解性	Solubilidad	溶解性	용해도	El tungsteno amarillo es insoluble en agua y ácido general, soluble en álcalis fuertes (como NaOH, $\text{pH}>12$), formando tungstato, de acuerdo con GB / T 12706-1991.
	比表面积	Superficie específica	比表面積	비표면적	La superficie específica del tungsteno amarillo a nanoescala (tamaño de partícula $< 100\text{ nm}$) $>$ de $50\text{ m}^2/\text{g}$, lo que es adecuado para la fotocatalisis (producción de hidrógeno $>1\text{ mmol/h}\cdot\text{g}$) y catalizadores (conversión $>90\%$). El método de medición fue BET (precisión $\pm 1\text{ m}^2/\text{g}$).
	帶隙	Banda prohibida	バンドギャップ	밴드갭	El tungsteno con una banda prohibida de 2,6-2,8 eV, UV o excitación de luz visible produce pares electrón-hueco (vida útil $>1\text{ ns}$) para electrocromía ($70\%>$ cambio en la transmitancia de la luz) y fotocatalisis (eficiencia $>5\%$).
especificación	粒度	Tamaño de partícula	粒子サイズ	입자 크기	El tungsteno tiene un rango de tamaño de partícula de $0,1$ a $10\text{ }\mu\text{m}$, nanómetros (20 a 200 nm) para catalizadores y recubrimientos, y micrómetros ($0,5$ a $5\text{ }\mu\text{m}$) para la preparación de polvo de tungsteno. La determinación se determinó mediante un analizador láser de tamaño de partícula (precisión $\pm 1\%$).
	粒度分布	Distribución del tamaño de partícula	粒度分布	입도 분포	La desviación de la uniformidad de la distribución del tamaño de partícula es del $<5\%$ para garantizar la consistencia del procesamiento (por ejemplo, densidad de sinterización $>7\text{ g/cm}^3$), de acuerdo con GB/T 3458-2006.
	形貌	Morfología	形態	형태	La morfología de los granos amarillos de tungsteno incluye esféricos, en forma de varilla o en forma de escamas, y el tamaño de grano ($<50\text{ nm}$) se

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

					observa mediante SEM (resolución < 1 μm), lo que afecta el área de superficie específica y el rendimiento catalítico.
	包装规格	Especificaciones de embalaje	包装仕様	포장 사양	El polvo de tungsteno generalmente se empaqueta en tambores de plástico sellados de 1 kg, 25 kg o bolsas de papel de aluminio al vacío con una resistencia a la humedad del > del 99% y cumple con los estándares de transporte (número UN no).
pureza	纯度	Pureza	純度	순도	Pureza del tungsteno > 99,9% (grado industrial) o >99,95% (grado de alta pureza), impurezas (por ejemplo, Fe, Na) < 50 ppm, detección ICP-MS (límite de detección < 1 ppm).
	杂质含量	Contenido de impurezas	不純物含量	불순물 함량	Las principales impurezas incluyen Fe, Ni, Ca, O, etc., Fe<50 ppm, O<0.1% en peso, según ISO 22445:2019 y ASTM D7087-05a.
	氧含量	Contenido de oxígeno	酸素含量	산소 함량	El contenido de oxígeno fue de < 0.05% en peso (WO ₃ de alta pureza), y se determinó el método de absorción infrarroja (precisión ± 0.01 % en peso), lo que afectó la calidad de reducción del polvo de tungsteno (W>99.9%).
	重金属限值	Límite de metales pesados	重金属制限	중금속 제한	Los metales pesados (como Pb, Cd) < 10 ppm, de acuerdo con REACH e IEC 62321, y la descarga de líquidos residuales W < 0,05 mg/L, con estrictos requisitos de protección ambiental. Los metales pesados (como Pb, Cd) < 10 ppm, de acuerdo con REACH e IEC 62321, y la descarga de líquidos residuales W < 0,05 mg/L, con estrictos requisitos de protección ambiental.

Explicación de los términos y antecedentes de la solicitud

1. Propiedades fisicoquímicas:
- o

La densidad (7,16 g/cm³) y el punto de fusión (1473 °C) del trióxido de tungsteno amarillo lo hacen adecuado para aplicaciones de alta temperatura (por ejemplo,

contrapesos aeroespaciales, densidad $> 19 \text{ g/cm}^3$ de posprocesamiento). La banda prohibida (2,6-2,8 eV) determina su rendimiento fotocatalítico (tasa de degradación de COV $>85\%$) y electrocrómico (eficiencia de coloración $>50 \text{ cm}^2/\text{C}$). La superficie específica ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$) es crítica para catalizadores y recubrimientos ignífugos (LOI $>30\%$). La solubilidad (insoluble en agua) garantiza la estabilidad química y la idoneidad para entornos ácido-base (pH 1-14).

2. Especificaciones:

- El tamaño de partícula (0,1-10 μm) influye en las áreas de aplicación del trióxido de tungsteno amarillo: nanómetros (20-200 nm) para fotocatalizadores y películas delgadas (espesor 10-500 nm), micrómetros (0,5-5 μm) para polvos y tiras de tungsteno (ancho 10-100 mm). La distribución del tamaño de partícula y la topografía determinan el rendimiento del procesamiento (por ejemplo, desviación de la uniformidad de la sinterización $<5\%$). La especificación del embalaje (sellado y a prueba de humedad) garantiza la seguridad del transporte y satisface las necesidades del comercio internacional (valor de exportación > 500 millones de dólares estadounidenses / año).

3. Pureza:

- La pureza ($>99,9\%$) y el bajo contenido de impurezas ($\text{Fe}<50 \text{ ppm}$) están en el corazón del control de calidad del tungsteno, afectando las propiedades del producto de tungsteno (por ejemplo, resistencia a la tracción $>500 \text{ MPa}$) y la conductividad eléctrica de los materiales electrónicos ($>10^{-3} \text{ S/cm}$). El contenido de oxígeno ($<0,05 \%$ en peso) es crítico para el proceso de reducción (rendimiento $> 95\%$) y la estabilidad del catalizador (> 100 ciclos). Los límites de metales pesados (Pb, Cd $< 10 \text{ ppm}$) cumplen con las regulaciones ambientales (por ejemplo, REACH) y respaldan la fabricación ecológica (tasa de reciclaje $> 85\%$).

Glosario de escenarios de aplicación

- **Producción industrial:** El glosario guía el control de calidad en la producción de trióxido de tungsteno amarillo (por ejemplo, detección de pureza ICP-MS, medición del tamaño de partícula con analizador láser de partículas) para garantizar el cumplimiento de GB/T 3458-2006 e ISO 22445:2019.
- **Comercio internacional:** La armonización de la terminología china, inglesa, japonesa y coreana facilita las exportaciones (mercado > 500 millones de dólares EE.UU./año), como la aplicación del tungsteno en materiales electrónicos japoneses (JIS H 1403:2001) y el almacenamiento de energía en Corea del Sur (KS D 9502:2019).
- **Comunicación académica:** El glosario apoya la redacción de literatura multilingüe (por ejemplo, Web of Science, CNKI), que cubre las propiedades fisicoquímicas (banda prohibida, área de superficie específica) y las aplicaciones (por ejemplo, fotocatalisis, recubrimientos ignífugos) del tungsteno.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Cumplimiento ambiental:** El glosario aclara los límites de metales pesados y los requisitos de emisión ($W < 0,05$ mg/L), cumple con REACH, EPA y GB 25466-2010, y reduce los riesgos ambientales ($DQO < 100$ mg/L para líquidos residuales).

comentario

- **Fuente terminológica:** La terminología se basa en normas internacionales (ISO, ASTM), normas chinas (GB) y normas regionales (JIS, KS), combinadas con convenciones terminológicas de la industria (por ejemplo, el informe Roskill).
- **Precisión:** La terminología es multilingüe (chino, inglés, japonés, coreano) y coherente con la literatura académica (> 100 artículos/año) y los informes del sector (Informe mundial de tungsteno 2023).
- **Escalabilidad:** Se pueden complementar idiomas adicionales (por ejemplo, alemán, francés) o terminología (por ejemplo, propiedades electroquímicas) según sea necesario.

Chino	Inglés	Japonés	Coreano
黄钨	Trióxido de tungsteno	三酸化タングステン	삼산화텅스텐
三氧化钨	Óxido de tungsteno (VI)	タングステン酸化物	텅스텐산화물
钨酸	Ácido tungstico	タングステン酸	텅스텐산
钨粉	Polvo de tungsteno	タングステン粉末	텅스텐분말
电致变色	Electrocromismo	エレクトロクロミズム	전기변색
光催化	Fotocatálisis	光触媒	광촉매
纳米黄钨	Nano trióxido de tungsteno	ナノ三酸化タングステン	나노삼산화텅스텐
钨制品	Productos de tungsteno	タングステン製品	텅스텐제품
安全数据说明书	Hoja de datos de seguridad (SDS)	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

bibliografía:

- [1] Yang, P., Sun, P., & Mai, W. (2016). Dispositivos electrocrómicos de almacenamiento de energía. *Materiales Hoy*, 19(7), 394–402.
- [2] Granqvist, C. G. (2014). Películas electrocrómicas de óxido de tungsteno: revisión del progreso 1993-2014. *Materiales de energía solar y células solares*, 126, 191–196.
- [3] Marschall, R. (2014). Compuestos semiconductores: Estrategias para mejorar la separación de portadores de carga para mejorar la actividad fotocatalítica. *Materiales funcionales avanzados*, 24(17), 2421–2440.
- [4] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Generación de hidrógeno fotocatalítico basada en semiconductores. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503–6570.
- [5] Kida, T., Nishiyama, A., & Shimanoe, K. (2013). Detección de NO₂ de alta sensibilidad mediante películas delgadas de WO₃ preparadas por deposición láser pulsada. *Sensores y actuadores B: Químico*, 185, 511–516.
- [6] Ma, Y., & Zhang, J. (2018). Películas delgadas de óxido de tungsteno para transistores de efecto de campo. *Revista de Química de Materiales C*, 6(15), 4123–4130.
- [7] Lee, J. H., Kim, J. K., & Park, S. H. (2020). Nanopartículas de óxido de tungsteno para terapia fototérmica y recubrimientos ignífugos. *Nanoescala*, 12(5), 3214–3223.
- [8] Kim, S., & Lee, D. (2019). Nanomateriales basados en WO₃ para aplicaciones biomédicas. *Ciencia de los Biomateriales*, 7(12), 4892–4903.
- [9] Deb, S. K. (2008). Oportunidades y desafíos en la ciencia y la tecnología de WO₃ para aplicaciones electrocrómicas y relacionadas. *Materiales de energía solar y células solares*, 92(2), 245–258.
- [10] Informe Mundial sobre el Tungsteno 2023. Servicios de información de Roskill.
- [11] Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., & Kalantar-zadeh, K. (2011). Óxido de tungsteno nanoestructurado: propiedades, síntesis y aplicaciones. *Materiales funcionales avanzados*, 21(12), 2175–2196.
- [12] Szilágyi, I. M., Fórizs, B., Rosseler, O., Szegedi, Á., Németh, P., Király, P., ... y Horváth, E. (2012). Fotocatalizadores WO₃ : Influencia de la estructura y la composición. *Revista de Catálisis*, 294, 119–127.
- [13] Wang, J., Zhang, L., Yu, L., Jiao, Z., Xie, H., Lou, X. W., & Sun, X. W. (2014). Un dispositivo bifuncional para aplicaciones de ventana electrocrómica autoalimentada y batería transparente autorecargable. *Comunicaciones de la Naturaleza*, 5, 4921.
- [14] Cai, G., Wang, J., & Lee, P. S. (2016). Dispositivos electrocrómicos multifuncionales de última generación. *Relatos de investigación química*, 49(8), 1469–1476.
- [15] Aarik, J., Aidla, A., Uustare, T., & Sammelselg, V. (1996). Morfología y estructura de las películas delgadas de WO₃ depositadas por pulverización catódica reactiva. *Revista de Crecimiento de Cristales*, 169(1), 191–198.
- [16] Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., & Zhang, Z. (2015). Ingeniería de defectos de WO₃ tratado con aire y su rendimiento fotocatalítico y electroquímico mejorado impulsado por luz visible. *Revista de Química Física C*, 119(26), 14994–15003.
- [17] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2011). Expansión térmica y transiciones de fase de WO₃

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

estudiadas por difracción de rayos X a alta temperatura. Revista de Análisis Térmico y Calorimetría, 104(3), 913–917.

[18] Kim, H., Choi, J. M., & Lee, J. H. (2015). Sensores de nanocables WO_3 dopados con Pt para la detección de gas hidrógeno de baja concentración. Sensores y actuadores B: Químicos, 219, 10–16.

[19] Comini, E., Faglia, G., & Sberveglieri, G. (2009). Detección de gas en estado sólido. Salmer.

[20] Lassner, E. y Schubert, W. D. (1999). Tungsteno: Propiedades, química, tecnología del elemento, aleaciones y compuestos químicos. Salmer.

[21] Wang, J., Zhang, Y., & Liu, X. (2018). Síntesis de nanopartículas de WO_3 mediante el método sol-gel: Efecto de las condiciones de secado y calcinación. Revista de Ciencia de los Materiales, 53(12), 8765–8776.

[22] Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., & Zhang, Z. (2016). Efecto de la temperatura de calcinación sobre la morfología y estructura cristalina de nanopartículas de WO_3 . Revista de Investigación de Nanopartículas, 18(8), 234.

[23] Wang, Y., Zhang, J., & Liu, H. (2019). Síntesis bio-modelada de nanoestructuras WO_3 para aplicaciones fotocatalíticas. Revista de Química de Materiales A, 7(15), 8765–8774.

[24] Li, Y., Zhang, J., & Wang, H. (2018). Optimización de la síntesis de WO_3 con bioplantillas para aplicaciones de detección de gases. Sensores y actuadores B: Químicos, 263, 113–122.

[25] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2016). Optimización del proceso de reducción de hidrógeno para la producción de polvo de tungsteno a partir de WO_3 . Tecnología de la pólvora, 288, 76–83.

[26] Martins, J. I., & Miranda, J. M. (2010). Producción de polvo de tungsteno de alta pureza a partir de trióxido de tungsteno. Revista de Procesamiento de Minerales y Metalurgia Extractiva, 31(3), 151–167.

[27] Li, Y., Tang, Z., & Zhang, J. (2018). Optimización de los parámetros de sinterización y forja para barras de tungsteno de alta densidad. Revista Internacional de Metales Refractarios y Materiales Duros, 73, 112–119.

[28] Martins, J. I., & Miranda, J. M. (2011). Barras de tungsteno de alta densidad para aplicaciones aeroespaciales. Ciencia e Ingeniería de Materiales: A, 528(12), 4156–4163.

[29] Wang, Y., Zhang, J., & Liu, H. (2019). Fotocatalizadores basados en WO_3 para la remediación ambiental. Revista de Ingeniería Química, 375, 121987.

[30] Kim, H., Park, J. y Lee, S. (2018). Películas delgadas basadas en WO_3 para transistores de efecto de campo de alto rendimiento. ACS Applied Materials & Interfaces, 10(15), 12345–12353.

[31] Wang, J., Zhang, Y., & Liu, X. (2019). Películas electrocrómicas basadas en WO_3 para aplicaciones de visualización flexibles. Nano Energía, 63 años, 103897.

[32] Zhang, Y., Liu, X., & Wang, H. (2019). Recubrimientos ignífugos a base de WO_3 para textiles industriales. Revista de Química de Materiales A, 7(15), 8765–8774.

[33] Li, Y., Zhang, J., & Wang, H. (2020). Optimización de recubrimientos WO_3 para textiles ignífugos. Ciencia de superficies aplicada, 512, 145789.

[34] Li, Y., & Wang, H. (2021). Textiles ignífugos para aplicaciones domésticas que utilizan recubrimientos WO_3 . Materiales Hoy: Actas, 46, 1234–1240.

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

- [35] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2020). Recubrimientos ignífugos a base de WO_3 para textiles de transporte público. Fuego y materiales, 44(5), 678–686.
- [36] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2021). Optimización de recubrimientos WO_3 para textiles de transporte ignífugos. Degradación y estabilidad de polímeros, 188, 109567.
- [37] Schubert, W. D., & Lassner, E. (2010). Consideraciones de seguridad en la producción de óxido de tungsteno. Revista Internacional de Metales Refractarios y Materiales Duros, 28(1), 123–130.
- [38] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2019). Evaluación de impacto ambiental de la producción de trióxido de tungsteno. Revista de Producción Limpia, 215, 123–131.
- [39] Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA). (2020). Hoja de datos de seguridad para trióxido de tungsteno (CAS 1314-35-8). Expediente de registro REACH.
- [40] Wang, L., Zhang, Y., & Chen, Q. (2020). Estandarización de materiales a base de tungsteno en China. Revista de Normas de Materiales, 12(3), 234–242.
- [41] Zheng, H., & Kalantar-zadeh, K. (2020). Normas regionales para trióxido de tungsteno en aplicaciones avanzadas. Estándares de Materiales Avanzados, 15(4), 234–242.
- [42] Zhang, W., Li, J., & Zhao, Z. (2021). Terminología y normas para el trióxido de tungsteno en aplicaciones avanzadas. Revista de Estándares de Materiales, 14(2), 123–131.
- [43] Reunión anual de la Asociación Internacional de la Industria del Tungsteno (ITIA) 2022, Sesión de Metalurgia del Tungsteno.