

Что такое желтый триоксид вольфрама

中钨智造科技有限公司

CTIA GROUP LTD

CTIA GROUP LTD

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

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

ВВЕДЕНИЕ В CTIA GROUP

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

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

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

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



COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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

Содержание

Глава 1 Введение

- 1.1 Предыстория
- 1.2 Цели исследований и инновации
- 1.3 Статус научных исследований в стране и за рубежом

Глава 2 Основная информация о триоксиде желтого вольфрама

- 2.1 Определение желтого триоксида вольфрама
- 2.2 Форма и распределение вольфрама в настоящее время
- 2.3 Желтый триоксид вольфрама и кислород вакантный оксид вольфрама/дефектный оксид вольфрама
 - 2.3.1 Желтый триоксид вольфрама и синий оксид вольфрама
 - 2.3.2 Оксид вольфрама и фиолетовый вольфрам
 - 2.3.3 Оксид вольфрама и коричневый оксид вольфрама
- 2.4 Свойства вольфрама связаны с содержанием кислорода
 - 2.4.1 Взаимосвязь между структурой желтого триоксида вольфрама и содержанием кислорода
 - 2.4.2 Взаимосвязь свойств желтого триоксида вольфрама и содержания кислорода
 - 2.4.3 Получение желтого триоксида вольфрама и контроль содержания кислорода

Глава 3 Классификация желтого триоксида вольфрама

- 3.1 Классификация желтого триоксида вольфрама по чистоте
 - 3.1.1 Обычный желтый триоксид вольфрама
 - 3.1.2 Желтый триоксид вольфрама высокой чистоты
- 3.2 Классификация желтого триоксида вольфрама по кристаллической структуре
 - 3.2.1 Моноклинный вольфрам
 - 3.2.2 Орторомбический вольфрам
 - 3.2.3 Гексагональный вольфрам
 - 3.2.4 Кубический кристаллический / тетрагональный кристаллический желтый триоксид вольфрама
 - 3.2.4 Триклинный вольфрам
- 3.3 Классификация желтого триоксида вольфрама по физической форме
 - 3.3.1 Наночастицы вольфрама
 - 3.3.2 Нанопроволоки
 - 3.3.3 Вольфрамовые наностержни
 - 3.3.4 Вольфрамовые нанотрубки
 - 3.3.5 Вольфрамовые полые шарики
 - 3.3.6 Вольфрамовые нанотрубки
 - 3.3.7 Вольфрамовые полые шарики
- 3.4 Классификация желтого триоксида вольфрама по размеру частиц
 - 3.4.1 Крупнозернистый желтый триоксид вольфрама
 - 3.4.2 Ультрамелкозернистый желтый триоксид вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 3.4.3 Микрон желтый триоксид вольфрама
- 3.4.4 Субмикронный ксантра
- 3.4.5 Наножелтый триоксид вольфрама
- 3.4.6 Субнано-желтый триоксид вольфрама

Глава 4 Кристаллическая структура триоксида желтого вольфрама

- 4.1 Основная теория кристаллической структуры желтого триоксида вольфрама
 - 4.1.2 Атомное расположение вольфрама
 - 4.1.2 Базовые знания по кристаллографии вольфрама (кристаллическая система, решетка и т.д.).
 - 4.1.3 Тип кристаллической структуры, к которой относится вольфрам
- 4.2 Факторы, влияющие на кристаллическую структуру вольфрама
 - 4.2.1 Влияние условий получения на кристаллическую структуру вольфрама
 - 4.2.1.1 Влияние температуры реакции на структуру кристаллов вольфрама
 - 4.2.1.2 Влияние реакционного давления на кристаллическую структуру вольфрама
 - 4.2.1.3 Влияние времени реакции на структуру кристалла вольфрама
 - 4.2.1.4 Влияние атмосферы реакции на кристаллическую структуру вольфрама
 - 4.2.1.5 Влияние скорости реакции на структуру кристаллов вольфрама
 - 4.2.1.6 Влияние прекурсоров на кристаллическую структуру вольфрама
 - 4.2.1.7 Влияние растворителей на структуру кристаллов вольфрама
 - 4.2.2 Влияние внешних раздражителей на кристаллическую структуру триоксида желтого вольфрама
 - 4.2.2.1 Влияние оптического излучения на структуру кристаллов вольфрама
 - 4.2.2.2 Влияние электрического поля на структуру кристаллов вольфрама
 - 4.2.2.3 Влияние магнитного поля на структуру кристаллов вольфрама
- 4.3 Внутренняя связь между структурой и свойствами кристаллов вольфрама
 - 4.3.1 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и уровнем электронной структуры
 - 4.3.1.1 Влияние кристаллической структуры вольфрама на перенос электронов
 - 4.3.1.2 Взаимосвязь между зонной структурой вольфрама и кристаллической структурой
 - 4.3.2 Взаимосвязь между структурой кристалла вольфрама и плоскостью переноса ионов
 - 4.3.2.1 Влияние кристаллической структуры вольфрама на диффузию ионов
 - 4.3.2.2 Влияние процесса интеркаляции/экстракции ионов на структурную стабильность кристаллов вольфрама
 - 4.3.3 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и свойствами поверхности
 - 4.3.3.1 Влияние кристаллической структуры вольфрама на поверхностную адсорбцию
 - 4.3.3.2 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и электронным состоянием поверхности
 - 4.3.4 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и механическими свойствами
 - 4.3.5 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и оптическими свойствами
 - 4.3.6 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и каталитическими свойствами
- 4.4 Экспериментальное определение кристаллической структуры вольфрама
 - 4.4.1 Принципы технологии рентгеновской дифракции

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.4.2 Применение технологии дифракции нейтронов при определении структуры

Глава 5 Физико-химические свойства триоксида желтого вольфрама

- 5.1 Внешний вид и цвет вольфрама
- 5.2 Плотность/удельный вес вольфрама
- 5.3 Термическая стабильность желтого триоксида вольфрама
 - 5.3.1 Температура плавления желтого триоксида вольфрама
 - 5.3.2 Температура разложения вольфрама
 - 5.3.3 Коэффициент теплового расширения вольфрама
- 5.4 Растворимость желтого триоксида вольфрама
- 5.5 Каталитические свойства триоксида желтого вольфрама
- 5.6 Удельная площадь поверхности вольфрама
- 5.7 Сыпучая плотность вольфрама
- 5.8 Оптические свойства желтого триоксида вольфрама
 - 5.8.1 Поглощение света и фотокаталитические свойства вольфрама
 - 5.8.2 Фотохромные свойства вольфрама
- 5.9 Электрические свойства желтого триоксида вольфрама
 - 5.9.1 Полупроводниковые свойства вольфрамового желтого
 - 5.9.2 Электрохромные свойства вольфрама
- 5.10 Термические свойства желтого триоксида вольфрама
 - 5.10.1 Термическая стабильность вольфрама
 - 5.10.2 Свойства теплового расширения вольфрама
- 5.11 Газовая чувствительность желтого триоксида вольфрама
- 5.12 Желтовольфрамовые окислительно-восстановительные реакции
- 5.13 Кислотно-основная реакция триоксида желтого вольфрама

Глава 6 Способ получения желтого триоксида вольфрама

- 6.1 Традиционные способы получения желтого триоксида вольфрама
 - 6.1.1 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - метод высокотемпературной твердофазной реакции
 - 6.1.2 Традиционный способ получения желтого вольфрама триоксид-золь-гель
 - 6.1.3 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - гидротермальный способ
 - 6.1.4 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - метод аммонийвольфрама
 - 6.1.5 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - солянокислотный метод разложения вольфрама
 - 6.1.6 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - метод термического разложения паравольфрама аммония
- 6.2 Новый способ получения желтого триоксида вольфрама
 - 6.2.1 Новый способ получения желтого триоксида вольфрама - электрохимическое осаждение
 - 6.2.2 Новый способ получения желтого триоксида вольфрама - метод осаждения из газовой фазы
 - 6.2.3 Новый способ получения желтого триоксида вольфрама - биологический матричный метод

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Глава 7 Оборудование для производства желтого триоксида вольфрама

7.1 Стержневое оборудование для получения желтого триоксида вольфрама методом высокотемпературной твердофазной реакции

7.1.1 Оборудование для транспортировки сырья

7.1.1.1 Дробилки

7.1.1.2 Шаровые мельницы

7.1.2 Формовочное оборудование

7.1.2.1 Таблеточные прессы

7.1.3 Оборудование для высокотемпературного спекания

7.1.3.1 Высокотемпературные печи

7.1.3.1 Системы регулирования температуры

7.1.4 Оборудование для регулирования атмосферы

7.1.4.1 Атмосферные печи

7.1.4.2 Системы газоснабжения

7.1.5 Холодильное оборудование

7.1.5.1 Устройства естественного охлаждения

7.1.5.2 Оборудование для принудительного охлаждения

7.1.6 Оборудование для последующей обработки

7.1.6.1 Шлифовальное оборудование

7.1.6.2 Просеивающее оборудование

7.2 Основное оборудование для получения желтого триоксида вольфрама золь-гель способом

7.2.1 Смесительное оборудование

7.2.1.1 Механические мешалки

7.2.2 Отопительное оборудование

7.2.2.1 Термостатическая водяная баня

7.2.2.2 Печи

7.2.3 Реакционные сосуды

7.2.3.1 Реакторы

7.2.4 Шлифовальное оборудование

7.2.4.1 Ступки и пестики

7.2.4.2 Планетарные шаровые мельницы

7.2.5 Фильтрационное и моечное оборудование

7.2.5.1 Всасывающее фильтрующее устройство

7.2.5.2 Центрифуги

7.3 Стержневое оборудование для получения желтого триоксида вольфрама методом электрохимического осаждения

7.3.1 Электролизеры

7.3.2 Электроды

7.3.3 Источник питания

7.3.4 Оборудование для конфигурирования и хранения электролита

7.3.4.1 Смесительное оборудование

7.3.4.2 Контейнеры для хранения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 7.3.5 Отопительные и охлаждающие устройства
- 7.3.6 Фильтрационное оборудование
- 7.3.7 Оборудование для анализа и испытаний
- 7.4 Основное оборудование для получения желтого триоксида вольфрама методом физического осаждения из газовой фазы
 - 7.4.1 Оборудование для источников испарения
 - 7.4.2 Вакуумные системы
 - 7.4.3 Устройства для нагрева и охлаждения основания
 - 7.4.4 Оборудование для контроля толщины пленки
- 7.5 Основное оборудование для получения желтого триоксида вольфрама методом химического осаждения из газовой фазы
 - 7.5.1 Реакционные камеры
 - 7.5.2 Системы газоснабжения
 - 7.5.3 Системы отопления
 - 7.5.4 Вакуумные системы
 - 7.5.5 Система очистки отработавших газов
- 7.6 Стержневое оборудование для получения желтого триоксида вольфрама биологическим матричным методом
 - 7.6.1 Реакционные сосуды
 - 7.6.2 Отопительное оборудование
 - 7.6.3 Смесительное оборудование
 - 7.6.4 Оборудование для регулирования температуры
 - 7.6.5 Фильтрационное оборудование
 - 7.6.6 Сушильное оборудование
- 7.7 Оборудование для определения характеристик
 - 7.7.1 Рентгеновский дифрактометр
 - 7.7.2 Сканирующая электронная микроскопия
 - 7.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия
 - 7.7.4 УФ-ВИД спектрофотометр

Глава 8 Исследование принципа детектирования желтого триоксида вольфрама

- 8.1 Обнаружение вольфрама - спектроскопия
 - 8.1.1 Обнаружение желтого триоксида вольфрама - анализ рентгенофлуоресцентной спектроскопии
 - 8.1.2 Обнаружение вольфрама - спектроскопия комбинационного рассеяния света
- 8.2 Обнаружение вольфрама - электрохимический анализ
 - 8.2.1 Обнаружение желтого триоксида вольфрама - вулканамметрия
- 8.3 Другие методы обнаружения желтого триоксида вольфрама
 - 8.3.1 Обнаружение вольфрама - термогравиметрический анализ

Глава 9 Области применения триоксида желтого вольфрама

- 9.1 Применение желтого триоксида вольфрама в вольфрамовых изделиях

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- 9.1.1 Применение желтого триоксида вольфрама в приготовлении вольфрамового порошка
- 9.1.2 Применение желтого триоксида вольфрама в производстве вольфрамовой проволоки
- 9.1.3 Применение желтого триоксида вольфрама при изготовлении вольфрамовых прутков
- 9.1.4 Применение желтого триоксида вольфрама в вольфрам-медном сплаве
- 9.1.5 Применение желтого триоксида вольфрама в сплаве вольфрам-никель-железо
- 9.1.6 Применение желтого триоксида вольфрама в твердом сплаве
- 9.2 Применение желтого триоксида вольфрама в области окружающей среды
 - 9.2.1 Применение желтого триоксида вольфрама при очистке воздуха
 - 9.2.2 Применение желтого триоксида вольфрама при очистке сточных вод
- 9.3 Применение желтого триоксида вольфрама в области «умных» материалов
 - 9.3.1 Применение желтого триоксида вольфрама в электрохромных устройствах
 - 9.3.2 Применение вольфрама в газовых датчиках
- 9.4 Применение желтого триоксида вольфрама в области электронной информации
 - 9.4.1 Применение вольфрама в полевых транзисторах
 - 9.4.2 Применение вольфрама в устройствах памяти
- 9.5 Применение желтого триоксида вольфрама в машиностроении
 - 9.5.1 Применение вольфрама в инструментальных покрытиях
 - 9.5.2 Применение вольфрама в износостойких деталях
- 9.6 Вольфрам в биомедицинских приложениях
 - 9.6.1 Применение вольфрама в биосенсорах
 - 9.6.2 Применение желтого триоксида вольфрама в фототермической терапии
- 9.7 Применение желтого триоксида вольфрама в области оптических дисплеев
 - 9.7.1 Применение вольфрама в дисплеях
- 9.8 Применение желтого триоксида вольфрама в каталитической поддержке
 - 9.8.1 Применение желтого триоксида вольфрама в катализаторах на носителях
- 9.9 Применение желтого триоксида вольфрама в области огнеупорных тканей
 - 9.9.1 Применение вольфрамовых огнеупорных тканей в промышленной сфере
 - 9.9.2 Применение вольфрамовых огнеупорных тканей в быту
 - 9.9.3 Применение вольфрамовых огнеупорных тканей в общественном транспорте
- 9.10 Применение желтого триоксида вольфрама в сельскохозяйственной пленке
- 9.11 Применение желтого триоксида вольфрама в энергетическом поле
 - 9.11.1 Применение желтого триоксида вольфрама в литий-ионных аккумуляторах
 - 9.11.2 Применение вольфрама в суперконденсаторах
 - 9.11.3 Применение желтого триоксида вольфрама при фотокаталитическом расщеплении воды до водорода

Глава 10 Безопасность и охрана окружающей среды при использовании желтого триоксида вольфрама

- 10.1 Вопросы безопасности вольфрама
- 10.2 Охрана окружающей среды, связанная с использованием желтого триоксида вольфрама
- 10.3 Паспорт безопасности (MSDS) для желтого триоксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Глава 11 Отечественные и зарубежные стандарты на желтый триоксид вольфрама

- 11.1 Китайские национальные стандарты
- 11.2 Международные стандарты
- 11.3 Стандарты желтого триоксида вольфрама в Европе, Америке и других странах мира

Глава 12 Желтый триоксид вольфрама в цифрах и фактах

- 12.1 Каковы основные факты о вольфраме?
- 12.2 Все данные вольфрама (физико-химические свойства, технические параметры производства и применения)

Приложение: Многоязычный глоссарий терминов по триоксиду желтого вольфрама (китайский, английский, японский, корейский)

Ссылки

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 Желтый триоксид вольфрама

Глава 1 Введение

Как важный функциональный материал, триоксид вольфрама (WO_3) привлек большое внимание в области материаловедения, энергетики, окружающей среды и электроники благодаря своим превосходным физическим и химическим свойствам (например, запрещенная зона 2,6–2,8 эВ, плотность 7,16 г/см³) и разнообразным сценариям применения. Уникальные свойства желтого вольфрама, включая электрохромность (70% >изменение светопропускания), фотокатализ (производство водорода >1 ммоль/г·г), электрохимическую активность (удельная емкость >500 Ф/г) и термическую стабильность (температура разложения >1700°C), делают его идеальным для умных материалов, накопителей энергии и катализаторов. В этой главе систематически излагается исследовательское значение и научная ценность желтого триоксида вольфрама с трех аспектов: опыт исследований, исследовательские цели и инновации, а также исследовательский статус в стране и за рубежом, что закладывает основу для последующих глав.

1.1 Предыстория

Являясь важным членом семейства соединений вольфрама, желтый триоксид вольфрама широко распространен в минералах вольфрама (таких как шеелит, содержание WO_3 >50% масс.%) и очищенные гидрометаллургией (выход >95%) или высокотемпературным обжигом (чистота >99,9%). Мировые запасы вольфрама составляют около 3,5 млн. тонн, в основном распределены в Китае (на долю >50%), России и Австралии, с годовым объемом производства около 8-100 000 тонн, из которых желтый триоксид вольфрама занимает важное место в качестве предшественника вольфрамовой продукции (вольфрамовый порошок, вольфрамовая проволока) (объем рынка > 1 млрд. долларов США/год). В последние годы, с развитием нанотехнологий,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

быстро расширилось применение желтовольфрамовых наноматериалов (размер частиц 20–200 нм, удельная площадь поверхности $>50 \text{ м}^2/\text{г}$) в высокотехнологичных областях, таких как умные окна (энергосбережение $>20\%$), литий-ионные аккумуляторы (емкость $> 200 \text{ мАч/г}$) и фотокаталитическое расщепление воды (коэффициент использования солнечной энергии $>5\%$).

Исследовательская основа вольфрамового желтого цвета тесно связана с глобальным энергетическим кризисом, загрязнением окружающей среды и спросом на интеллектуальное производство. В энергетическом секторе чистая энергия (например, водород, рыночный спрос на который растет $> 10\%$ в год) и эффективное хранение энергии (например, суперконденсаторы, плотность мощности $>10 \text{ кВт/кг}$) стимулируют использование вольфрама в фотокаталитическом производстве водорода и электродных материалов. В области охраны окружающей среды фотокаталитическое разложение (скорость удаления органических веществ $> 90\%$) и газовое зондирование (предел обнаружения $<0,1 \text{ ppm}$) желтого триоксида вольфрама обеспечивают решения для очистки воздуха и очистки сточных вод. В области умных материалов электрохромные и газочувствительные свойства вольфрама способствуют разработке интеллектуальных дисплеев (время отклика $<1 \text{ секунда}$) и датчиков (чувствительность > 100). Кроме того, применение вольфрама в новых областях, таких как огнеупорные ткани ($\text{LOI}>30\%$), сельскохозяйственные пленки (повышение температуры $>2^\circ\text{C}$) и биомедицина (скорость фототермической стерилизации $>99\%$), еще больше расширило его рыночный потенциал (темпа роста $>8\%$ в год).

Тем не менее, существуют проблемы в производстве и применении желтого триоксида вольфрама, включая высокое энергопотребление ($1\text{--}5 \text{ кВтч/кг}$), сброс отходов ($\text{Вт}<0,5 \text{ мг/л}$) и безопасность наноматериалов (пыль $< 10 \text{ мг/м}^3$). Эти проблемы побудили научные круги и промышленность к изучению кристаллической структуры (моноклинный, гексагональный и т.д.), методов подготовки (гидротермальный метод, осаждение из паровой фазы) и оптимизации производительности (легирование для увеличения проводимости на $>30\%$).

Поэтому систематическое изучение свойств, получения и применения триоксида желтого вольфрама имеет не только большое научное значение, но и практическую ценность для продвижения зеленого производства и устойчивого развития (целевой показатель выбросов углерода $< 0,1 \text{ кг/кг}$).

1.2 Цели исследований и инновации

Целью данного исследования является всестороннее и систематическое изучение основных свойств, технологии получения, методов обнаружения и многопрофильного применения триоксида желтого вольфрама, а также предоставление теоретического руководства и практических справок для его научных исследований и индустриализации. Конкретные задачи исследования включают в себя следующие аспекты: во-первых, выяснить внутреннюю связь между физико-химическими свойствами (запрещенной зоной, плотностью, растворимостью) и кристаллической структурой (моноклинной и гексагональной) триоксида желтого вольфрама, а

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

также выявить зависимость структуры и свойства (перенос электронов, диффузия ионов). Во-вторых, были разобраны традиционные (высокотемпературный твердофазный метод, золь-гель метод) и новые методы получения (электрохимическое осаждение, биологический матричный метод) желтого триоксида вольфрама, а также параметры процесса (энергозатраты $< 1 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$, выход $> 95\%$).

В-третьих, был проанализирован потенциал применения вольфрама в области вольфрамовых изделий (твердость карбида $> 90 \text{ HRA}$), энергетики (емкость аккумулятора $> 200 \text{ мАч/г}$), окружающей среды (скорость деградации $> 90\%$) и интеллектуальных материалов (эффективность окрашивания $> 50 \text{ см}^2/\text{C}$), а также предложены стратегии повышения производительности (легирование и компаундирование). Наконец, была проведена оценка безопасности (ЛД₅₀ $> 2000 \text{ мг/кг}$) и воздействия на окружающую среду (отходы $W < 0,1 \text{ мг/л}$) желтого триоксида вольфрама, а также выдвинуты предложения по «зеленому» производству и стандартизации (уровень соответствия $> 95\%$).

Инновации в этом исследовании включают в себя:

- А. **Системный анализ корреляции «структура-характеристики»:** рентгеновская дифракция (дифракция, угловая точность $\pm 0,01^\circ$) и расчеты по первым принципам (точность $\pm 0,1 \text{ эВ}$) для выявления влияния кристаллической структуры вольфрама (моноклинной и гексагональной) на электронную зону (запрещенная зона $2,6\text{--}2,8 \text{ эВ}$), перенос ионов (коэффициент диффузии $> 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$) и каталитические характеристики (TOF $> 10 \text{ с}^{-1}$) для заполнения пробелов $\text{нано-}\text{WO}_3$ в характеристических исследованиях (охват литературой $< 50\%$).
- Б. **Оптимизация нового процесса получения:** Предложены метод биологического шаблона (стоимость $< 50 \text{ долл. США/кг}$) и низкотемпературный гидротермальный метод ($< 150^\circ\text{C}$) для достижения эффективного синтеза $\text{нано-}\text{WO}_3$ (размер частиц $< 50 \text{ нм}$, выход $> 90\%$), снижения энергопотребления ($< 0,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$) и улучшения морфологической управляемости (отклонение $< 5\%$).
- В. **Интегрированные исследования в области межатраслевого применения:** Впервые были предложены данные по применению желтого триоксида вольфрама в новых областях, таких как огнеупорные ткани (LOI $> 30\%$), сельскохозяйственные пленки (поглощение в ближнем инфракрасном диапазоне $> 80\%$) и биомедицинские (фототермическая эффективность $> 40\%$), а также композитные стратегии (такие как $\text{WO}_3/\text{графен}$) для улучшения характеристик (20–30%).
- Г. **Комплексная оценка безопасности и защиты окружающей среды:** В сочетании со стандартами MSDS и охраны окружающей среды (GB 25466-2010) было количественно оценено воздействие на окружающую среду производства желтого триоксида вольфрама ($\text{CO}_2 < 0,5 \text{ кг/кг}$, выбросы $W < 0,05 \text{ мг/л}$), а также предложены решения по переработке отходов ($> 85\%$) и «зеленым» технологическим процессам для содействия устойчивому развитию (рыночный потенциал $> 2 \text{ млрд долларов США в год}$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1.3 Статус научных исследований в стране и за рубежом

Современное состояние отечественных исследований

Китай является крупнейшим в мире производителем вольфрама, и его исследования сосредоточены на вольфрамовых продуктах, энергетике и окружающей среде. Пекинский университет науки и технологий и Центральный южный университет добились прогресса в очистке триоксида желтого вольфрама (чистота $> 99,95\%$) и получении вольфрамового порошка (размер частиц $0,5\text{--}5\text{ мкм}$), оптимизации гидрометаллургии (выход $> 95\%$) и процессе восстановления (расход $\text{H}_2 < 10\text{ л/г}$). Университет Цинхуа и Китайская академия наук взяли на себя ведущую роль в подготовке (гидротермальный, размер частиц $20\text{--}200\text{ нм}$) и применении (скорость фотокаталитической деградации $> 90\%$) нано- WO_3 , а также разработали легирующие технологии (например, N, Ti, которые улучшают реакцию видимого света $> 30\%$).

В области энергетики Чжэцзянский университет изучил применение WO_3 в литиевых батареях (емкость $> 200\text{ мАч/г}$) и суперконденсаторах (удельная емкость $> 500\text{ Ф/г}$), а также предложил композитные электроды (WO_3). /C, 1000 циклов). В области окружающей среды Фуданьский университет разработал датчик на основе WO (предел обнаружения $\text{NO}_2 < 0,1\text{ ppm}$) для мониторинга качества воздуха (чувствительность > 100). Тем не менее, анализ корреляции кристаллической структуры и производительности вольфрама в отечественных исследованиях недостаточен (в литературе содержится $< 30\%$), новые методы получения (например, метод биологических шаблонов) все еще находятся на лабораторной стадии (масштаб $< 1\text{ кг/партия}$), а процесс защиты окружающей среды (потребление энергии $< 1\text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$) нуждается в прохождении.

Современное состояние научных исследований за рубежом

Зарубежные исследования сосредоточены на Соединенных Штатах, Европейском союзе и Японии, уделяя особое внимание наносвойствам и высокотехнологичному применению триоксида желтого вольфрама. Массачусетский технологический институт (MIT) является лидером в области электрохромных устройств WO_3 (эффективность окрашивания $> 50\text{ см}^2/\text{C}$) и разработал гибкие умные окна (изменение коэффициента пропускания света $> 70\%$ и срок службы $> 5000\text{ циклов}$). Европейский Союз (например, Институт Макса Планка в Германии) добился прогресса в фотокаталитическом производстве водорода (производство водорода $> 1\text{ ммоль/г}\cdot\text{г}$) и органической деградации (эффективность $> 90\%$) за счет легирования и гетероперехода (WO_3/TiO_2).) для увеличения квантового выхода ($> 5\%$). В Токийском университете (Япония) изучалось применение WO_3 в газовых сенсорах (предел обнаружения $\text{NH}_3 < 0,1\text{ ppm}$) и полевых транзисторах (подвижность $> 10\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) для оптимизации подготовки тонких пленок (осаждение из паровой фазы, толщина $10\text{--}100\text{ нм}$). Сеульский национальный университет в Южной Корее исследовал потенциал WO_3 в биомедицине (скорость фототермической стерилизации $> 99\%$) и огнезащитных тканях ($\text{LOI} > 30\%$), разработав нанокompозитные покрытия (толщина $10\text{--}100\text{ мкм}$). Преимуществами зарубежных исследований являются высокоточная характеристика (XRD, TEM,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

разрешение $< 0,1$ нм) и теоретическое моделирование (DFT, погрешность $< 0,1$ эВ), но масштабы производства невелики (< 1000 т/год) и высокая стоимость (> 100 USD/кг), что ограничивает индустриализацию.

Сравнение и недостатки отечественных и зарубежных исследований

Как отечественные, так и зарубежные исследования уделяли внимание наноизации (размер частиц < 200 нм) и функционализации (улучшение характеристик $> 20\%$) триоксида желтого вольфрама, но есть и различия. Китай имеет преимущество в масштабах производства ($> 80\%$ мирового производства) и низкокзатратных процессах (< 50 долл. США/кг), но фундаментальные исследования (например, связь между структурой и эффективностью) слабы (500 статей в год литературы). Зарубежные страны лидируют в высокотехнологичных приложениях (умные материалы, биомедицина) и теоретическом моделировании (точность симуляции $\pm 0,05$ эВ), но не располагают крупными производственными мощностями ($< 20\%$). К общим недостаткам можно отнести отсутствие стандартизированных данных по нано- WO_3 (отклонение $> 10\%$), отставание в индустриализации новых методов получения (коэффициент конверсии $< 10\%$) и отсутствие оценки воздействия на окружающую среду (30% для исследования отработанной жидкости $W < 0,05$ мг/л). Кроме того, существует небольшое количество систематических исследований желтого триоксида вольфрама в новых областях (таких как сельскохозяйственные пленки и огнеупорные ткани) (в литературе содержится $< 10\%$), которые нуждаются в дальнейшем расширении.

Перспективы исследований

Будущие исследования желтого триоксида вольфрама должны быть сосредоточены на следующих направлениях: 1) разработка технологий получения низкоэнергетических препаратов ($< 0,5$ кВт·ч/кг), таких как биологический метод шаблонов и низкотемпературный гидротермальный метод ($< 150^\circ\text{C}$); 2) углубление связи «структура-производительность», сочетающее высокопроизводительные расчеты (> 1000 групп/сут) и определение характеристик in situ (временное разрешение < 1 мс); 3) Расширение новых областей применения, таких как огнеупорные ткани ($\text{LOI} > 32\%$), сельскохозяйственные пленки (коэффициент пропускания света $> 85\%$) и биосенсоры (чувствительность > 100); 4) Создание системы «зеленого» производства для сокращения выбросов углерода ($< 0,1$ кг/кг) и выбросов отходов ($\text{Вт} < 0,01$ мг/л); 5) Сформулировать международные стандарты на желтый триоксид вольфрама (чистота $> 99,95\%$, отклонение от размера частиц $< 5\%$) для повышения глобальной конкурентоспособности.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Желтый триоксид вольфрама

Глава 2 Основная информация о триоксиде желтого вольфрама

2.1 Определение желтого триоксида вольфрама

Ароматизатор вольфрама Желтый триоксид вольфрама представляет собой неорганическое соединение, состоящее из вольфрама и кислорода, а его химическая формула - WO_3 . Как один из оксидов вольфрама, вольфрам занимает важное место в промышленности и научных исследованиях и широко используется благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам. Желтый вольфрам получил свое название из-за своего внешнего вида, который обычно проявляется в виде светло-желтого или желтовато-зеленого кристаллического порошка, цветовая характеристика которого тесно связана со степенью окисления и кристаллической структурой вольфрама. В национальном стандарте (GB/T 3457-1998) вольфрам четко определен как: триоксид вольфрама, чтобы отличать его от других форм оксида вольфрама, таких как синий оксид вольфрама или фиолетовый оксид вольфрама.

С химической точки зрения вольфрамовый элемент в желтом триоксиде вольфрама находится в степени окисления +6, что является одной из наиболее распространенных степеней окисления вольфрама. Молекулярная формула WO_3 указывает на то, что каждый атом вольфрама соединяется с тремя атомами кислорода для образования стабильной химической структуры. Кристаллическая структура вольфрама изменяется в зависимости от температуры и обычно моноклинна при комнатной температуре, а при высоких температурах (например, выше $740^{\circ}C$) превращается в тетрагональную кристаллическую систему. Такое разнообразие кристаллических структур придает вольфраму уникальные свойства при различных условиях, таких как изменение его цвета с желтого на оранжевый при высоких температурах, а затем возвращение к исходной

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

форме при охлаждении. Желтый триоксид вольфрама имеет относительную плотность 7,16, температуру плавления до 1473 °C и температуру кипения более 1750 °C, что свидетельствует о его превосходной термической стабильности.

В качестве оксида переходного металла желтый триоксид вольфрама не только существует в природе в виде гидратов (например, минералов вольфрамовой кислоты в вольфрамовой руде), но и может быть получен путем искусственного синтеза. В промышленных масштабах вольфрам обычно кальцинируется паравольфрамом аммония или вольфрамовой кислотой. Изопрекурсоры получают путем разложения при определенной температуре. Этот процесс включает в себя сложные химические реакции, такие как выделение аммиака и водяного пара при нагревании паравольфрама аммония выше 400 °C, что приводит к образованию желтого триоксида вольфрама. Различия в условиях приготовления (например, температура, атмосфера) могут существенно повлиять на размер частиц, кристаллическую форму и чистоту вольфрама.

В промышленном применении вольфрам является важным промежуточным продуктом в производстве металлического порошка вольфрама, карбида вольфрама и вольфрамового сплава. Он играет ключевую роль в области порошковой металлургии, например, при изготовлении твердосплавных режущих инструментов, высокотемпературных износостойких материалов и т.д. Кроме того, вольфрам также используется в фотокатализе, электрохромных материалах и газовых сенсорах благодаря своим оптическим и электрическим свойствам. Например, полупроводниковые свойства желтого триоксида вольфрама дают ему потенциал для фотокаталитического расщепления воды с образованием водорода, в то время как его насыщенный желтый цвет также делает его пигментом для использования в керамической и лакокрасочной промышленности.

С исторической точки зрения изучение желтого триоксида вольфрама тесно связано с развитием химии вольфрама. Еще в 1841 году химик Роберт Оксланд впервые предложил получение триоксида вольфрама, и поэтому считается основоположником систематической химии вольфрама. С тех пор свойства и применение вольфрама были дополнительно изучены, особенно после развития современных нанотехнологий, и наноразмерный вольфрам привлек большое внимание благодаря своей высокой удельной площади поверхности и отличной химической активности. Например, наножелтый триоксид вольфрама (размер частиц около 50 нм) стал горячей точкой исследований в области транспортных средств на новых источниках энергии, поскольку он демонстрирует высокую теоретическую удельную емкость и хорошую циклическую стабильность в материалах анодов литий-ионных аккумуляторов.

Определение желтого триоксида вольфрама не ограничивается его химическим составом и физической формой, но также охватывает его роль в природе и промышленности. Являясь важной частью цепочки вольфрамовой промышленности, желтый триоксид вольфрама играет промежуточную роль в процессе трансформации от рафинирования вольфрамовой руды до конечных продуктов. Его стабильность затрудняет его разложение на воздухе, но он растворяется с образованием ионов вольфрама (WO_4^{2-}) в щелочных условиях, что облегчает дальнейшую

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

химическую обработку. Кроме того, расположение октаэдра WO_6 в кристаллической структуре триоксида желтого вольфрама определяет его оптические и электрические свойства, что делает его важным и в фундаментальных исследованиях.

В целом, как многофункционального химического вещества, определение желтого триоксида вольфрама не ограничивается простой молекулярной формулой « WO_3 », а включает в себя его физическую форму, химические свойства, кристаллическую структуру и широкий диапазон значений применения. От промышленного сырья до высокотехнологичных материалов, важность вольфрама становится все более важной с технологическим прогрессом. Будь то предшественник вольфрамовых изделий или инновационное применение в области новой энергетики, вольфрам обладает уникальной индивидуальностью в материаловедении.

2.2 Форма и распределение вольфрама в настоящее время

Желтый триоксид вольфрама, также известный как желтый триоксид вольфрама, существует в различных формах в природе и искусственной среде, и его распространение тесно связано с геохимическими свойствами вольфрама и промышленным производством. Как форма триоксида вольфрама (WO_3), желтый триоксид вольфрама встречается в природе в основном в виде минералов, в то время как в промышленности его готовят и применяют в виде порошков или кристаллов. Ниже подробно рассматриваются формы присутствия желтого триоксида вольфрама и его распространение в природе и деятельности человека.

Ароматизатор «Вольфрам» существует в виде

Вольфрам существует непосредственно в природе не в виде чистого WO_3 , а в виде гидратов или сложных минералов. Наиболее распространенной природной формой являются минералы вольфрама, такие как вольфрамовый камень ($WO_3 \cdot nH_2O$), водный вольфрамовый камень ($WO_3 \cdot 2H_2O$) и так далее. Эти минералы являются вторичными вольфрамовыми минералами, которые обычно образуются в оксидной зоне вольфрамовых месторождений и являются продуктом выветривания первичных вольфрамовых руд, таких как вольфрамит и шеелит. Вольфрамовый камень имеет желтый или желто-зеленый цвет и похож на искусственную форму желтого триоксида вольфрама, в то время как вольфрамовый камень немного отличается из-за более высокого содержания воды. Кристаллическая структура этих минералов основана на октаэдре WO_6 , но проявляет определенную сложность из-за включения молекул воды.

В искусственном синтезе вольфрам обычно присутствует в виде светло-желтого кристаллического порошка, а размер его частиц и кристаллическая форма варьируются в зависимости от процесса приготовления. Например, желтый триоксид вольфрама, полученный прокаливанием паравольфрама аммония, обычно представляет собой моноклинную кристаллическую систему, а орторомбическая форма WO_3 может быть получена при кальцинировании при высоких температурах (например, около $700^\circ C$). Изменения кристаллической формы влияют не только на цвет и плотность желтого триоксида вольфрама, но

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

и на его физические свойства, такие как растворимость и каталитическая активность. Кроме того, наноразмерный желтый триоксид вольфрама является горячей точкой исследований в последние годы, и его размер частиц может достигать десятков нанометров, с более высокой удельной поверхностью и реакционной способностью, и часто используется в высокотехнологичных областях.

Химическая стабильность желтого триоксида вольфрама снижает вероятность его реакции с другими веществами при комнатной температуре, но он может быть преобразован в другие формы оксида вольфрама при определенных условиях, таких как высокие температуры или восстановительная атмосфера. Например, при нагревании в атмосфере водорода желтый триоксид вольфрама может быть восстановлен до синего оксида вольфрама ($W_{20}O_{58}$) или фиолетового оксида вольфрама ($W_{18}O_{49}$), которые содержат меньше кислорода, чем WO_3 и являются разновидностью оксида вольфрама без кислорода. Этот процесс преобразования отражает полиморфизм вольфрама, а также обеспечивает разнообразный выбор сырья для промышленного производства.

Распространение вольфрамового ароматизатора

В природе распределение полезных ископаемых, связанных с вольфрамом, тесно связано с географическим расположением месторождений вольфрама. Вольфрам является менее распространенным элементом в земной коре, со средним содержанием около 1,3 ppm, и в основном хранится в граните или пегматитах в виде вольфрама ($FeMnWO_4$) и шеелита ($CaWO_4$). Окисление этих первичных минералов может привести к образованию вторичных минералов, содержащих желтый триоксид вольфрама. Основными мировыми минералами вольфрама являются Китай, Россия, Канада, Австралия и Боливия, из которых Китай является крупнейшим в мире производителем вольфрама, на долю которого приходится более 50% мировых запасов. Вольфрамовая руда в Китае в основном распространена в провинциях Хунань, Цзянси, Гуандун и других местах, таких как месторождение хурмы Чжунюань в провинции Хунань и месторождение Дацзишань в провинции Цзянси, которые также могут быть потенциальными источниками минералов, связанных с триоксидом желтого вольфрама.

В промышленном секторе распределение вольфрамового желтого цвета зависит от производственной цепочки вольфрамовой продукции. В качестве промежуточного продукта вольфрамовый желтый в основном производится и используется на вольфрамовых заводах и предприятиях порошковой металлургии. Преобразование вольфрамового концентрата в желтый триоксид вольфрама обычно включает в себя такие этапы, как щелочной гидролиз, нейтрализация и кальцинация. Например, вольфрамовый концентрат обрабатывают гидроксидом натрия с получением раствора вольфрама натрия, который затем подкисляют с образованием осадка вольфрамовой кислоты и, наконец, пиролитическим разложением до желтого триоксида вольфрама. Этот процесс особенно распространен среди компаний по переработке вольфрама в Китае, таких как крупные предприятия, такие как Hunan Zhuzhou Cemented Carbide Group и Xiamen Tungsten Industry.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2.3 Желтый триоксид вольфрама и кислород вакантный оксид вольфрама/дефектный оксид вольфрама

Желтый триоксид вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO_3) в качестве типичного оксида вольфрама, используется в сочетании с кислородным вакантным оксидом вольфрама или дефектным оксидом вольфрама (например, синим оксидом вольфрама и фиолетовым оксидом вольфрама). Свойства и применение этих соединений варьируются в зависимости от содержания кислорода, кристаллической структуры и состояния дефектов. В этом разделе будет подробно рассмотрена взаимосвязь между триоксидом желтого вольфрама и оксидом вольфрама без доступа кислорода, включая их химический состав, структурные характеристики, методы получения и различия в применении.

Основные свойства вольфрама

Молекулярная формула желтого триоксида вольфрама — WO_3 , а кислородный индекс — 3, что указывает на то, что вольфрам находится в степени окисления +6. Его кристаллическая структура в основном состоит из октаэдра WO через коугольные или колатеральные связи, который является моноклинным при комнатной температуре и может быть преобразован в орторомбическую или тетрагональную кристаллическую систему при высокой температуре. Цвет вольфрама обычно светло-желтый, что обусловлено свойствами оптического поглощения из-за координации насыщения атомов кислорода в его электронной структуре. Будучи полупроводником n-типа, вольфрам имеет запрещенную зону около 2,6-2,8 эВ, что делает его потенциальным в фотокатализе, электрохроме и других областях. Желтый триоксид вольфрама обладает высокой химической стабильностью и не легко разлагается на воздухе, но может изменяться в восстановительных условиях.

Определение и виды кислородного свободного оксида вольфрама

Оксид вольфрама с вакантным кислородом относится к оксиду вольфрама с отсутствующими атомами кислорода в кристаллической решетке, обычно в виде нестехиометрических соединений, таких как оксид синего вольфрама ($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, кислородный индекс около 2,9) и фиолетовый оксид вольфрама ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, кислородный индекс около 2,72). Эти соединения также известны как дефектный оксид вольфрама из-за наличия кислородных вакансий в их кристаллической структуре, что приводит к степени окисления вольфрама от +5 до +6. Наличие кислородных вакансий изменяет электронную структуру материала и увеличивает концентрацию свободных электронов, что значительно улучшает его проводимость и химическую активность.

- **Оксид синего вольфрама:** молекулярная формула $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, темно-синий или сине-черный. Распределение кислородных вакансий в кристаллической структуре относительно равномерно, что обычно получается путем частичного восстановления желтого триоксида вольфрама в слабой восстановительной атмосфере (например, водорода).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Морфология частиц оксида вольфрама синего наследует характеристики сырья, но внутренняя структура более рыхлая.

- **Фиолетовый оксид вольфрама:** молекулярная формула $W_{18}O_{49}$, которая имеет фиолетовый цвет и мелко измельчена. В его кристаллической структуре преобладают игольчатые или палочковидные зерна, которые богаты трещинами и кислородными пустотами. Такая структура позволяет ему демонстрировать отличные характеристики в реакциях восстановления, например, подходит для производства мелкозернистого вольфрамового порошка.

Химические и структурные различия между вольфрамом и оксидом вольфрама с выделением кислорода

Основные отличия заключаются в содержании кислорода и дефектах кристаллов. В структуре WO_3 желтого триоксида вольфрама атомы кислорода полностью насыщены и кристаллическая решетка регулярна, в то время как кислородная вакансия оксида вольфрама образует дефектное состояние из-за отсутствия атомов кислорода. Эти кислородные вакансии не только структурно несовершенны, но и придают материалу уникальные физико-химические свойства. Например, наличие кислородных вакансий уменьшает запрещенную зону материала, делая синий и фиолетовый оксид вольфрама более темными и более проводящими. Кроме того, кислородные вакансии выступают в качестве доноров электронов, делая эти материалы более активными в каталитических реакциях.

С точки зрения кристаллической структуры, октаэдр WO_6 желтого триоксида вольфрама плотно расположен, в то время как синий и фиолетовый оксиды вольфрама искажены или нарушены в способе соединения октаэдра из-за потери кислорода. Например, игольчатая структура и внутренние трещины фиолетового оксида вольфрама позволяют ему иметь большую удельную площадь поверхности, что способствует проникновению молекул газа и диффузии реагентов. Это структурное различие напрямую влияет на поведение этих двух компонентов в процессе промышленного восстановления: реакция восстановления триоксида желтого вольфрама в основном начинается с поверхности, в то время как фиолетовый оксид вольфрама может реагировать одновременно внутри и на поверхности из-за наличия трещин.

Связь между получением и преобразованием между триоксидом желтого вольфрама и оксидом вольфрама с вакантным кислородом

Желтый щит является предшественником оксида вольфрама, свободного от кислорода, и они могут превращаться друг в друга, контролируя условия реакции. В промышленных масштабах желтый триоксид вольфрама получают путем обжига паравольфрама аммония или вольфрамовой кислоты, в то время как оксид вольфрама без кислорода нуждается в дальнейшей обработке в восстановительной атмосфере:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **От вольфрама до синего оксида вольфрама:** в атмосфере водорода при температуре 300-600°C вольфрам теряет часть своих атомов кислорода, образуя $W_{20}O_{58}$. Кислородный индекс постепенно снижается с повышением температуры и увеличением восстановительной способности.
- **Из вольфрама в фиолетовый оксид вольфрама:** В более сильных восстановительных условиях (например, при более низком парциальном давлении кислорода) вольфрам может быть дополнительно преобразован в $W_{18}O_{49}$. Уникальная морфология фиолетового оксида вольфрама связана с быстрой потерей кислорода и восстановлением кристаллов во время его получения.

Этот процесс преобразования отражает полиморфизм оксида вольфрама, а также обеспечивает гибкость для промышленного производства. Например, фиолетовый оксид вольфрама часто используется при приготовлении ультрадисперсного вольфрамового порошка из-за его высокой реакционной способности, в то время как желтый триоксид вольфрама больше подходит в качестве стабильного промежуточного продукта.

Сравнение применения вольфрама желтого цвета и оксида вольфрама с вакантным кислородом

Желтый триоксид вольфрама и оксид вольфрама с кислородной кислотой имеют свой акцент. Благодаря своей стабильности вольфрам широко используется в порошковой металлургии (например, в производстве вольфрамовых сплавов), в качестве фотокатализаторов и пигментов. Наножелтый триоксид вольфрама демонстрирует высокую удельную емкость и химическую стабильность в материалах анодов литиевых батарей, что подходит для исследований в области хранения энергии. Оксид вольфрама с выделением кислорода больше подходит для конкретных сценариев из-за его высокой активности, вызванной дефектными состояниями:

- Оксид синего вольфрама обычно используется в производстве вольфрамового порошка и катализаторов из-за его высокой восстановительной способности.
- Фиолетовый оксид вольфрама имеет преимущества при приготовлении мелкозернистого вольфрамового порошка и газовых датчиков благодаря своей уникальной структуре.

2.3.1 Желтый триоксид вольфрама и синий оксид вольфрама

Желтый триоксид вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO_3) и синий вольфрам (синий оксид вольфрама, обычно выражается как $W_{20}O_{58}$) являются двумя важными формами семейства оксидов вольфрама, и существуют значительные различия в химическом составе, кристаллической структуре, методах получения и областях применения. Являясь ключевым веществом в цепочке вольфрамовой промышленности, взаимосвязь между триоксидом желтого вольфрама и синим вольфрамом не только отражает полиморфизм оксида вольфрама, но и отражает его различную роль в промышленности и научных исследованиях. Ниже приведено подробное сравнение этих двух аспектов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Химический состав и степень окисления триоксида желтого вольфрама и оксида синего вольфрама

Химическая формула желтого триоксида вольфрама — WO_3 , где вольфрам находится в степени окисления +6, а кислородный индекс равен 3, что указывает на то, что его атом кислорода полностью насыщен. Химическая формула оксида синего вольфрама обычно записывается как $W_{20}O_{58}$ и имеет кислородный индекс около 2,9, что означает, что средняя степень окисления вольфрама немного меньше +6. Это различие связано с вакансиями кислорода в голубо-вольфрамовой кристаллической решетке, т. е. с частичным отсутствием атомов кислорода, в результате чего получается структура с нестехиометрическими соотношениями. Наличие кислородных вакансий придает голубому вольфраму более высокую концентрацию электронов и проводимость, в то время как желтый триоксид вольфрама демонстрирует сильную химическую стабильность благодаря насыщению кислородом.

Кристаллическая структура и физические свойства триоксида желтого вольфрама и оксида синего вольфрама

Вольфрам представляет собой моноклинную кристаллическую систему при комнатной температуре, которая образована правильной решетчатой структурой, образованной октаэдром WO_6 посредством углового или коллатерального соединения, его цвет светло-желтый или желто-зеленый, а запрещенная зона составляет около 2,6-2,8 эВ, что относится к полупроводникам n-типа. Кристаллическая структура голубого вольфрама немного искажена из-за кислородных вакансий, и по-прежнему основана на октаэдре WO_6 , но потеря некоторых атомов кислорода приводит к увеличению дефектов решетки. Синий вольфрам имеет темно-синий или иссиня-черный цвет, причем запрещенная зона несколько ниже, чем у желтого триоксида вольфрама (около 2,4-2,6 эВ), а изменение цвета обусловлено красным смещением спектра поглощения электронного перехода, вызванным кислородными вакансиями. Кроме того, плотность синего вольфрама (около 7,1 г/см³) немного ниже, чем у триоксида желтого вольфрама (7,16 г/см³), а морфология частиц более рыхлая.

Способ получения триоксида желтого вольфрама и оксида синего вольфрама

Желтый триоксид вольфрама обычно представляет собой кальцинированный паравольфрамат аммония или вольфрамовую кислоту в окислительной атмосфере при 400-600 °C, например, паравольфрамат аммония $(NH_4)_5H[H_2(WO_4)_6] \rightarrow WO_3 + NH_3 \uparrow + H_2O \uparrow$. Синий вольфрам частично восстанавливается из триоксида желтого вольфрама в условиях слабого восстановления (например, в атмосфере водорода, 300-500 °C): $WO_3 + H_2 \rightarrow W_{20}O_{58} + H_2O$. При приготовлении синего вольфрама необходимо точно контролировать температуру, концентрацию водорода и время реакции, чтобы избежать чрезмерного восстановления с образованием металлического вольфрама или фиолетового оксида вольфрама. В промышленности синий вольфрам часто используется в качестве промежуточного продукта при производстве вольфрамового порошка,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

потому что его восстановительные свойства лучше, чем у желтого триоксида вольфрама.

Конверсионная связь между триоксидом желтого вольфрама и оксидом синего вольфрама

Вольфрам является предшественником синего вольфрама, и превращение между ними отражает редокс-восстановительное динамическое равновесие оксида вольфрама. Регулируя условия восстановления (например, парциальное давление и температуру водорода), вольфрам может постепенно терять атомы кислорода, образуя синий вольфрам. Этот процесс не только распространен в промышленном производстве, но и дает экспериментальную основу для изучения влияния кислородных вакансий на свойства материалов. Например, темно-синий цвет синего вольфрама служит визуальным индикатором степени восстановления, в то время как желтый цвет вольфрама указывает на то, что он находится в полностью окисленном состоянии.

2.3.2 Оксид вольфрама и фиолетовый вольфрам

Вольфрам (WO_3) и фиолетовый вольфрам (фиолетовый оксид вольфрама, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) являются двумя типичными соединениями в оксиде вольфрама, и их химический состав, структурные характеристики и сценарии применения существенно отличаются. Благодаря своей уникальной игольчатой структуре и высокой реакционной способности, фиолетовый вольфрам показал лучшие характеристики, чем желтый триоксид вольфрама в определенных областях. Сходства и различия между ними подробно обсуждаются ниже.

Химический состав и степень окисления желтого триоксида вольфрама и фиолетового оксида вольфрама

Химическая формула желтого триоксида вольфрама – WO_3 , вольфрам находится в степени окисления +6, кислородный индекс – 3, анаэробных вакансий в структуре нет. Химическая формула фиолетового вольфрама — $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, а кислородный индекс — около 2,72, что указывает на то, что содержание кислорода в нем ниже, чем в синем вольфраме, а средняя степень окисления вольфрама составляет от +5 до +6. Количество кислородных вакансий в фиолетовом вольфраме выше, чем в синем вольфраме, и эта дефектная структура состояния делает его более высокой, электронную проводимость и химическую активность. Фиолетовый цвет вольфрама обусловлен сильной полосой поглощения, вызванной кислородными вакансиями, которая резко контрастирует со светло-желтым цветом вольфрама.

Кристаллическая структура и физические свойства желтого триоксида вольфрама и фиолетового оксида вольфрама

Моноклинная структура вольфрама состоит из обычного октаэдра WO_6 с частицами, обычно в виде блоков или порошков. Фиолетовый вольфрам имеет уникальную игольчатую или палочковидную кристаллическую морфологию, с большим количеством трещин и кислородных вакансий в кристаллической решетке. Такая структура делает его удельную поверхность намного

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

выше, чем у желтого триоксида вольфрама, что способствует адсорбции и диффузии молекул реагента. Фиолетовый вольфрам имеет запрещенную зону около 2,2-2,4 эВ, что ниже, чем у желтого триоксида вольфрама (2,6-2,8 эВ), и имеет более широкий диапазон оптического поглощения и глубокий фиолетовый цвет. Плотность фиолетового вольфрама составляет около 7,0 г/см³, что немного ниже, чем у желтого триоксида вольфрама, и термическая стабильность также плохая, и его легко дополнительно снизить при высокой температуре.

Способ получения желтого триоксида вольфрама и фиолетового оксида вольфрама

Вольфрам представляет собой кальцинированный метавольфрамат аммония или препарат вольфрамовой кислоты, процесс является зрелым и продукт стабильным. Фиолетовый вольфрам необходимо преобразовать из желтого триоксида вольфрама в более сильных условиях восстановления, таких как $WO_3 + H_2$ (парциальное давление низкого содержания кислорода, 400-600°C) $\rightarrow W_{18}O_{49} + H_2O$. Игольчатая структура вольфрама связана с его быстрой потерей кислорода и восстановлением кристаллов, а атмосфера и температура должны контролироваться в процессе приготовления, чтобы избежать образования других фаз. В промышленности фиолетовый вольфрам часто получают непосредственно из термического разложения паравольфрама аммония при определенных условиях, потому что он подходит для производства ультрадисперсного вольфрамового порошка.

Сравнение производительности и применения триоксида желтого вольфрама и оксида вольфрама фиолетового

Вольфрам широко используется в фотокатализе, пигментах и порошковой металлургии благодаря своей стабильности, в то время как высокая активность вольфрама делает его предпочтительным при приготовлении мелкозернистого вольфрамового порошка. Игольчатая структура и внутренние трещины фиолетового вольфрама вызывают реакцию одновременно с поверхности и изнутри при восстановлении водорода, а размер частиц вольфрамового порошка может составлять всего 0,1-0,5 мкм, что подходит для высокоточных вольфрамовых изделий. Кроме того, фиолетовый вольфрам отлично зарекомендовал себя в области газовых датчиков, а его кислородные вакансии могут повысить чувствительность к восстановительным газам, таким как обнаружение угарного газа или водорода. В отличие от этого, вольфрамовый ароматизатор менее реакционноспособен в этих случаях.

Трансформационная связь между триоксидом желтого вольфрама и оксидом вольфрама фиолетового

Желтый триоксид вольфрама может быть преобразован в фиолетовый вольфрам путем ступенчатого восстановления, что требует более сильных условий восстановления, чем производство синего вольфрама. Образование фиолетового вольфрама свидетельствует о высоком уровне кислородных вакансий, а его уникальная морфология и свойства также делают его особым случаем среди оксидов вольфрама. И наоборот, фиолетовый вольфрам может быть частично

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

восстановлен до желтого триоксида вольфрама при нагревании в окислительной атмосфере, но этот процесс редко используется в промышленности.

2.3.3 Оксид вольфрама и коричневый оксид вольфрама

Вольфрамовый желтый (WO_3) и коричневый вольфрам — две формы с наибольшей разницей в степенях окисления среди оксидов вольфрама, причем их химические свойства, структурные характеристики и сценарии применения совершенно разные. Будучи оксидом вольфрама с низким уровнем окисления, коричневый вольфрам занимает уникальное положение в цепочке вольфрамовой промышленности. Вот более подробный взгляд на то, как они сравниваются.

Химический состав и степень окисления триоксида желтого вольфрама и оксида коричневого вольфрама

Химическая формула желтого триоксида вольфрама — WO_3 , вольфрам находится в степени окисления +6, кислородный индекс — 3, и он находится в полностью окисленном состоянии. Химическая формула вольфрама коричневого — WO_2 , кислородный индекс — 2, а вольфрам находится в степени окисления +4, что указывает на то, что содержание кислорода в нем значительно ниже, чем в триоксиде желтого вольфрама. Кислородной вакансии в WO_2 нет, но координационное число атомов кислорода уменьшается, а химическая среда вольфрама существенно меняется. Коричневый цвет коричневого вольфрама обусловлен значительным изменением его электронной структуры, которая резко контрастирует со светло-желтым цветом желтого триоксида вольфрама.

Кристаллическая структура и физические свойства триоксида желтого вольфрама и коричневого оксида вольфрама

Моноклинная кристаллическая система триоксида желтого вольфрама состоит из октаэдра WO_4 и имеет регулярную и стабильную структуру. Коричневый вольфрам представляет собой моноклинную или орторомбическую кристаллическую систему, состоящую из тетраэдра или искаженных единиц WO_4 , а расположение решетки относительно рыхлое. Коричневый вольфрам имеет темно-коричневый или коричневый цвет, с запрещенной зоной около 1,8-2,0 эВ, что намного ниже, чем у желтого триоксида вольфрама (2,6-2,8 эВ), и демонстрирует более сильное поглощение света. Плотность вольфрама коричневого цвета составляет около 7,2 г/см³, что немного выше, чем у желтого триоксида вольфрама, но его термическая стабильность плохая, и он легко преобразуется в WO_3 в окислительной атмосфере.

Способ получения желтого триоксида вольфрама и коричневого оксида вольфрама

Вольфрамовый аромат Кальцинирование [вольфрамовой кислоты](#) или паравольфрама аммония, а также коричневый вольфрам необходимо преобразовать из желтого триоксида вольфрама в условиях сильного восстановления: $\text{WO}_3 + 2\text{H}_2(\text{高温}, 700-900^\circ\text{C}) \rightarrow \text{WO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В промышленных масштабах коричневый вольфрам также получают путем прямого восстановления вольфрамового концентрата в качестве промежуточного продукта при производстве металлического порошка вольфрама. Парциальное давление кислорода при приготовлении коричневого вольфрама должно строго контролироваться, чтобы избежать образования других промежуточных оксидов.

Сравнение производительности и применения желтого триоксида вольфрама и коричневого оксида вольфрама

Применение триоксида желтого вольфрама в основном используется в фотокатализе, пигментах и порошковой металлургии из-за OS, в то время как коричневый вольфрам в основном используется для приготовления металлического порошка вольфрама и соединений вольфрама из-за его низкой степени окисления и высокой реакционной способности. Коричневый вольфрам очень быстро реагирует на восстановление водорода, в результате чего может образовываться ультратонкий вольфрамовый порошок, который подходит для высокоэффективных вольфрамовых изделий. Кроме того, коричневый вольфрам обладает потенциалом в катализаторах и электродных материалах благодаря своей низкой запрещенной зоне и высокой проводимости.

Конверсионная связь между флавоной вольфрама и бурый оксидом вольфрама

Желтый щит может быть преобразован в коричнево-вольфрамовый путем сильного восстановления, который может постепенно окисляться до WO_3 в окислительных условиях (например, при нагревании на воздухе). Этот конверсионный процесс является важным звеном в выплавке вольфрама, которое отражает динамическое изменение степени окисления.

2.4 Свойства вольфрама связаны с содержанием кислорода

Свойства желтого триоксида вольфрама (WO_3) являются важным оксидом вольфрама и тесно связаны с содержанием кислорода. Содержание кислорода не только определяет химический состав и кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама, но и напрямую влияет на его физические свойства, химические свойства и процесс приготовления. Далее будет подробно рассмотрена корреляция между характеристиками триоксида желтого вольфрама и содержанием кислорода с трех аспектов: структура, свойства и получение.

2.4.1 Взаимосвязь между структурой желтого триоксида вольфрама и содержанием кислорода

Химическая формула желтого триоксида вольфрама – WO_3 , что указывает на то, что его кислородный индекс равен 3, вольфрам находится в степени окисления +6, а содержание кислорода достигает насыщенного состояния. Содержание кислорода напрямую определяет кристаллическую структуру и стабильность желтого триоксида вольфрама, а изменение

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

структуры еще больше влияет на его производительность и применение.

Основные характеристики кристаллической структуры

Кристаллическая структура желтого триоксида вольфрама в основном состоит из октаэдров WO_6 , которые соединены угловыми или коллатеральными соединениями, образуя трехмерную сеть. При комнатной температуре вольфрам обычно проявляет моноклинность с пространственной группой $P2_1/n$. При повышении температуры структура может претерпевать фазовые превращения, например, при температуре выше $330^\circ C$ в орторомбическую форму, а при температуре выше $740^\circ C$ в тетрагональную. Эти фазовые переходы тесно связаны с координационной средой атомов кислорода, но само содержание кислорода остается постоянным, и корректируется только симметрия решетки.

Насыщенность содержанием кислорода

В структуре WO желтого триоксида вольфрама содержание кислорода насыщено, и каждый атом вольфрама скоординирован с шестью атомами кислорода, и кислородных вакансий нет. Такое насыщенное состояние придает желтому триоксиду вольфрама высокую структурную стабильность, что снижает вероятность его разложения или спонтанного изменения структуры на воздухе. По сравнению с оксидом вольфрама с более низким содержанием кислорода, таким как оксид синего вольфрама $W_{20}O_{58}$ или фиолетовый оксид вольфрама $W_{18}O_{49}$, желтый триоксид вольфрама имеет более высокую регулярность решетки и небольшое количество дефектных состояний. Эта закономерность обусловлена адекватной координацией атомов кислорода, а симметричное расположение октаэдра WO_6 снижает напряжение решетки.

Влияние изменения содержания кислорода

Хотя вольфрам сам по себе является WO_3 , если во время подготовки или обработки происходит небольшое изменение содержания кислорода (например, частичная потеря атомов кислорода), его структура может быстро отклониться от своего идеального состояния. Например, в восстановительной атмосфере (например, водороде) вольфрам может терять небольшое количество кислорода, создавая кислородные вакансии, которые вызывают сдвиг кристаллической структуры от WO_3 к $W_{20}O_{58}$ или $W_{18}O_{49}$. Этот переход сопровождается разрывом или искажением картины октаэдрического соединения, а в кристаллической решетке появляются участки дефектов. Например, кислородный индекс оксида синего вольфрама падает до 2,9, а фиолетового оксида вольфрама — до 2,72, а кристаллическая структура меняется от обычной моноклинной к рыхлой игольчатой или треснувшей морфологии. Напротив, содержание насыщенного кислорода в желтом триоксиде вольфрама обеспечивает его структурную целостность и стабильность.

Взаимосвязь между микроструктурой и кислородом

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В наноразмерном желтом триоксиде вольфрама влияние содержания кислорода на структуру более значительно. Поверхностные эффекты наночастиц делают их более восприимчивыми к внешним условиям (например, атмосфере, температуре). Если атомы кислорода отсутствуют на поверхности, в кристалле могут возникать локальные дефекты, что приводит к увеличению удельной площади поверхности и изменению морфологии. Исследования показали, что наножелтый триоксид вольфрама может образовывать кислородные вакансии во время вакуумной термообработки, заставляя его превращаться из объемной в пористую структуру. Хотя это изменение не изменило общий состав WO_3 , реорганизация локальной структуры была тесно связана с тонкой настройкой содержания кислорода.

2.4.2 Взаимосвязь свойств желтого триоксида вольфрама и содержания кислорода

Физические и химические свойства вольфрама тесно связаны с содержанием в нем кислорода. Насыщенность содержанием кислорода не только определяет его физические свойства, такие как цвет, оптические свойства и проводимость, но также влияет на его химические свойства, такие как химическая стабильность и каталитическая активность.

Физические свойства вольфрама

- А. **Цвет:** Светло-желтый или желто-зеленый цвет вольфрама обусловлен содержанием насыщенного кислорода и свойствами его электронной структуры. Будучи полупроводником n-типа, вольфрам имеет запрещенную зону около 2,6-2,8 эВ, а поглощение света в основном сосредоточено в ультрафиолетовой и ближней видимой областях. Если содержание кислорода уменьшается (например, образуется синий или фиолетовый оксид вольфрама), запрещенная зона сужается (2,4 эВ или менее) и цвет темнеет до синего или фиолетового. Это изменение цвета является следствием уменьшения энергии электронного перехода по мере увеличения кислородных вакансий.
- Б. **Плотность и температура плавления:** Вольфрам имеет плотность 7,16 г/см³ и температуру плавления до 1473 °С, что отражает компактность и термическую стабильность его кристаллической решетки при высоком содержании кислорода. Напротив, оксид вольфрама с более низким содержанием кислорода (например, WO_2 , плотность 7,2 г/см³) имеет рыхлую структуру и пониженную термическую стабильность.

Химические свойства желтого триоксида вольфрама

- А. **Стабильность:** Желтый триоксид вольфрама обладает отличной химической стабильностью на воздухе и не легко окисляется или разлагается благодаря содержанию насыщенного кислорода. В щелочных условиях желтый триоксид вольфрама растворяется с образованием ионов вольфрама (WO_4^{2-}), но менее активен в кислой или нейтральной среде. Напротив, оксид вольфрама с низким содержанием кислорода (например, WO_2) легко окисляется до WO_3 в окислительной атмосфере, демонстрируя плохую стабильность.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Б. **Каталитическая активность:** Фотокаталитические свойства триоксида желтого вольфрама (например, расщепление воды с образованием водорода) связаны с содержанием кислорода в нем и запрещенной зоной. Насыщенное кислородное состояние делает активность умеренной, в то время как кислородная вакансия оксид вольфрама обладает более высокой каталитической активностью из-за увеличения участков дефектов. Например, фиолетовый оксид вольфрама более эффективен, чем желтый триоксид вольфрама в фотокаталитических реакциях.
- В. **Восстановимость:** Желтый триоксид вольфрама может быть восстановлен до оксида вольфрама с низким содержанием кислорода или металлического вольфрама в атмосфере водорода, и скорость его восстановления напрямую связана с содержанием кислорода.

2.4.3 Получение желтого триоксида вольфрама и контроль содержания кислорода

Процесс приготовления желтого триоксида вольфрама включает в себя многоступенчатую реакцию от вольфрамовой руды до конечного продукта, и контроль содержания кислорода является ключом к обеспечению ее химического состава (WO_3) и стабильных свойств.

Способ получения желтого триоксида вольфрама

- А. **Метод прокаливания:** В промышленности желтый триоксид вольфрама в основном получают путем обжига предшественников триоксида вольфрама, таких как:
- Паравольфрамат аммония $(NH_4)_2H_2[WO_4]_6$ разлагается на воздухе при 400-600°C: $\rightarrow WO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$.
 - Вольфрамовая кислота (H_2WO_4) кальцинируется при 500-700 °C: $\rightarrow WO_3 + H_2O\uparrow$.
- Эти реакции протекают в окисляющей атмосфере, обеспечивая насыщение содержанием кислорода и образование чистого WO_3 .
- Б. **Влажный химический метод:** осадок вольфрамовой кислоты получают путем подкисления раствора вольфрама натрия, а затем получают желтый триоксид вольфрама путем термической обработки. Этот метод позволяет точно контролировать содержание кислорода и избегать помех, связанных с уменьшением количества примесей.
- В. **Получение наножелтого триоксида вольфрама:** Нано- WO_3 со стабильным содержанием кислорода получали с использованием сольвотермического метода или метода осаждения из паровой фазы для регулировки парциального давления и температуры кислорода.

Ключ к контролю содержания кислорода в желтом триоксиде вольфрама

- А. **Контроль атмосферы:** Во избежание снижения содержания кислорода в процессе подготовки следует поддерживать окисляющие атмосферы (такие как воздух или кислород). Если используется восстановительная атмосфера (например, водород), вольфрам может быть преобразован в $W_{20}O_{58}$ или $W_{18}O_{49}$. Например, если при

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

температуре 500°C ввести небольшое количество водорода, кислородный индекс может упасть с 3 до 2,9.

- Б. **Контроль температуры:** Испарение кислорода может произойти, если температура прокаливания слишком высока (например, более 800 °C), особенно когда парциальное давление кислорода низкое, и его необходимо жестко контролировать для поддержания структуры WO₃. Низкие температуры (400-600°C) способствуют насыщению кислородом.
- В. **Чистота сырья:** Примеси (такие как углерод или сера) в паравольфрамите аммония или вольфрамовой кислоте могут придавать восстановительные свойства при разложении и снижать содержание кислорода, поэтому необходимо использовать сырье высокой чистоты.

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 Желтый триоксид вольфрама

Глава 3 Классификация желтого триоксида вольфрама

Желтый триоксид вольфрама (WO_3) является важным оксидом вольфрама, который можно классифицировать различными способами в соответствии с различными стандартами. Среди них классификация по чистоте является одним из наиболее часто используемых методов в промышленности и научных исследованиях, поскольку чистота напрямую влияет на ее производительность и область применения. В этой главе речь пойдет о классификации желтого триоксида вольфрама на основе чистоты, которая делится на две категории: обычный желтый триоксид вольфрама и желтый триоксид вольфрама высокой чистоты.

3.1 Классификация желтого триоксида вольфрама по чистоте

Чистота желтого триоксида вольфрама относится к процентному содержанию в нем WO_3 , которое обычно измеряется количеством после удаления примесей. Чистота варьируется в зависимости от источника сырья, производственного процесса и технологии постобработки. По уровню чистоты желтый триоксид вольфрама можно разделить на две категории: обычный желтый триоксид вольфрама и желтый триоксид вольфрама высокой чистоты, каждый из которых отличается химическим составом, физическими свойствами и использованием.

3.1.1 Обычный желтый триоксид вольфрама

Обычный желтый триоксид вольфрама относится к ж е л т о м у триоксиду вольфрама с относительно низкой чистотой, обычно содержание WO_3 составляет от 98% до 99,5%, и содержит некоторое количество примесей, таких как железо (Fe), молибден (Mo), кремний (Si), алюминий

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(Al) и т. д. Обычный желтый триоксид вольфрама широко используется в промышленном производстве, из-за его низкой стоимости приготовления он подходит для сценариев с низкими требованиями к чистоте.

Химический состав и примеси обычного желтого триоксида вольфрама

Содержание WO в обычном желтом триоксиде вольфрама обычно соответствует минимальным требованиям, указанным в национальном стандарте (например, GB/T 3457-1998), то есть не менее 98%. Примеси в основном образуются из вольфрамовой руды или загрязнения во время подготовки. Например, молибден в вольфрамовой руде может оставаться в форме MoO₃, а его содержание обычно составляет от 0,01% до 0,05%. Железо может присутствовать в виде оксидов или силикатов в концентрации около 0,005%-0,02%. Кроме того, добавки, используемые в процессе приготовления (например, карбонат натрия) или износ оборудования, также могут вводить следовые примеси, такие как кремний (SiO₂) или кальций (CaO), которые обычно составляют менее 0,03%.

Физические свойства обычного желтого триоксида вольфрама

Обычный желтый триоксид вольфрама имеет по внешнему виду порошок от светло-желтого до желтовато-зеленого цвета, а цвет может немного отклоняться из-за примесей, например, желтовато-коричневый при высоком содержании железа. Размер частиц обычно составляет от 1 до 10 микрон, а удельная площадь поверхности умеренная (около 2-5 м²/г). Плотность обычного желтого триоксида вольфрама составляет около 7,16 г/см³, что соответствует теоретическому значению, но может быть немного неравномерной по микроструктуре из-за наличия примесей. Температура плавления составляет 1473 °C, но примеси могут снижать его термическую стабильность, такие как оксиды железа при высоких температурах, что может вызвать локальное разложение.

Способ получения обычного желтого триоксида вольфрама

Обычный желтый триоксид вольфрама обычно представляет собой кальцинированный [паравольфрамат аммония](#) или вольфрамовую кислоту, процесс относительно прост:

- Вольфрамовый концентрат выщелачивают щелочью с получением раствора вольфрамата натрия;
- подкисление выпадает в осадок до вольфрамовой кислоты (H₂WO₄);
- Прокаливание на воздухе при 500-700°C для получения WO₃. Этот процесс устраняет необходимость в сложных этапах очистки, позволяя оставаться в небольших количествах примесей для снижения производственных затрат.

Области применения обычного желтого триоксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Обычный желтый триоксид вольфрама в основном используется в металлургической области вольфрама в качестве сырья для производства металлического порошка вольфрама и карбида вольфрама. Например, при приготовлении вольфрамового порошка методом восстановления водорода примеси обычного желтого триоксида вольфрама оказывают незначительное влияние на эксплуатационные характеристики конечного продукта, который подходит для изготовления инструментов из твердого сплава, износостойких деталей и т.д.

Характеристики и ограничения обычного желтого триоксида вольфрама

Преимущества обычного желтого триоксида вольфрама заключаются в том, что он экономически эффективен, имеет отработанный производственный процесс и подходит для крупномасштабного промышленного применения. Однако содержание примесей может привести к нестабильным свойствам, таким как примеси молибдена, которые могут повлиять на чистоту вольфрамового порошка при высокотемпературном восстановлении, или примеси железа, снижающие механическую прочность изделия. Поэтому обычный желтый триоксид вольфрама больше подходит для традиционных промышленных сценариев с низкими требованиями к чистоте.

3.1.2 Желтый триоксид вольфрама высокой чистоты

Желтый триоксид вольфрама высокой чистоты относится к желтому триоксиду вольфрама с содержанием WO_3 более 99,9%, а содержание примесей очень низкое, обычно измеряется в ppm. Этот желтый триоксид вольфрама высокой чистоты подходит для высокотехнологичных областей с высокими свойствами материалов, таких как электронная промышленность и новые источники энергии.

Химический состав и примеси триоксида желтого вольфрама высокой чистоты

Содержание WO_3 в высокочистом желтом триоксиде вольфрама обычно составляет от 99,95% до 99,999%, а содержание примесей строго контролируется. Например, содержание железа (Fe) составляет менее 10 ppm, молибдена (Mo) — менее 5 ppm, а кремния (Si) и алюминия (Al) — менее 20 ppm. Такой низкий уровень примесей достигается за счет передовых методов очистки, таких как ионный обмен или экстракция растворителем, которые удаляют попутные элементы из сырья. Кроме того, содержание щелочных металлов, таких как натрий (Na) и калий (K) в высокочистом желтом триоксиде вольфрама также должно контролироваться ниже 5 ppm для удовлетворения потребностей электронных материалов.

Физические свойства триоксида желтого вольфрама высокой чистоты

Высокочистый желтый триоксид вольфрама представляет собой однородный светло-желтый порошок, чистый цвет и отсутствие разницы в цвете, вызванной явными примесями. Размер частиц может быть отрегулирован в соответствии с потребностями, обычно в пределах 0,5-5 микрон, наноразмер желтого триоксида вольфрама высокой чистоты может достигать даже ниже

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

50 нанометров, а удельная площадь поверхности может достигать 10-20 м²/г. Плотность по-прежнему составляет 7,16 г/см³, но кристаллическая структура более правильная и дефектов меньше. Его запрещенная зона (2,6-2,8 эВ) и оптические свойства более стабильны, что делает его пригодным для оптических и электрических приложений. Отличная термическая стабильность, отсутствие явного разложения или фазового перехода при высоких температурах.

Способ получения триоксида желтого вольфрама высокой чистоты

Получение триоксида желтого вольфрама высокой чистоты требует добавления ступеней очистки на основе обычного процесса триоксида желтого вольфрама:

- После извлечения раствора вольфрама натрия из вольфрамового концентрата используется ионообменная смола для удаления ионов примесей;
- В результате многократных циклов подкисления-осаждения содержание молибдена, железа и других элементов еще больше снижалось.
- Прокаливается в чистом воздухе или кислороде при температуре 600-800°C для обеспечения насыщения содержанием кислорода и отсутствия загрязнений. В лабораторных условиях высокочистый желтый триоксид вольфрама также может быть синтезирован методом осаждения из газовой фазы или сольвотермическими методами, например, с высокочистым вольфраматом в качестве прекурсора, который разлагается на WO₃ в строго контролируемых условиях. Этот метод обеспечивает точный контроль морфологии и чистоты частиц и обычно используется в исследованиях наноматериалов.

Области применения желтого триоксида вольфрама высокой чистоты

Высокочистый желтый триоксид вольфрама широко используется в высокотехнологичных сферах благодаря низкому содержанию примесей и высокой стабильности:

- **Электронная промышленность:** в качестве мишени для распыления, используется при приготовлении прозрачных проводящих пленок для тонкопленочных транзисторов (TFT) или солнечных батарей.
- **Новая энергия:** Нано-триоксид желтого вольфрама высокой чистоты демонстрирует высокую удельную емкость (около 693 мАч/г) и отличную циклическую стабильность в материалах анодов литий-ионных аккумуляторов.
- **Фотокатализатор:** Желтый триоксид вольфрама высокой чистоты более эффективен в фотокаталитическом расщеплении воды для производства водорода или разложения органических загрязнителей благодаря своей равномерной запрещенной зоне и низкому уровню дефектов.
- **Оптические материалы:** используются при подготовке электрохромного стекла, чистота которого гарантирует равномерность и долговечность изменения цвета.

Характеристики и ограничения высокочистого желтого триоксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Сила желтого триоксида вольфрама высокой чистоты заключается в его превосходных эксплуатационных характеристиках и широком спектре высокотехнологичных применений, которые могут удовлетворить требования точного производства и передовых технологий.

Тем не менее, процесс подготовки является сложным и дорогостоящим, например, ионный обмен и чистый прокат требуют дорогостоящего оборудования и инвестиций в энергию, поэтому они в основном используются в сценариях с низкой партией и высокой добавленной стоимостью, а не в крупномасштабном промышленном производстве.

3.2 Классификация желтого триоксида вольфрама по кристаллической структуре

Кристаллическая структура желтого триоксида вольфрама (WO_3) является одной из важных основ для его классификации, а различные кристаллические формы напрямую влияют на его физические свойства, химическое поведение и области применения.

Кристаллическая структура триоксида желтого вольфрама в основном определяется расположением октаэдра WO_6 и может образовывать различные кристаллические формы под воздействием температуры, давления и условий приготовления, включая моноклинную кристаллическую форму, орторомбическую кристаллическую форму, гексагональную кристаллическую форму, кубическую кристаллическую форму/тетрагональную кристаллическую форму и триклинную кристаллическую форму. Ниже подробно рассматриваются характеристики и различия каждого типа кристаллической формы.

3.2.1 Моноклинный вольфрам

Моноклинный вольфрам является наиболее распространенной и стабильной кристаллической структурой формы вольфрама при комнатной температуре, которая широко встречается в природе и промышленных продуктах, и стала предметом исследований и применения из-за своей стабильности.

Структурные характеристики моноклинного вольфрама

Моноклинный вольфрам относится к моноклинной кристаллической системе, пространственная группа $P2_1/n$, параметры решетки обычно $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$ и $\beta=90,91^\circ$. Его структура состоит из октаэдра WO_6 , соединенных угловыми соединениями, образующих слегка наклоненную трехмерную сеть. Незначительное искажение октаэдра является главной особенностью моноклинной кристаллической формы, и эта асимметрия обусловлена неравномерным распределением атомов кислорода.

Физические свойства моноклинного вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Моноклинный вольфрам светло-желтого или желто-зеленого цвета, с плотностью $7,16 \text{ г/см}^3$ и запрещенной зоной около $2,6\text{-}2,8 \text{ эВ}$. Он имеет температуру плавления 1473°C и обладает высокой термической и химической стабильностью при комнатной температуре. Морфология частиц в основном комковатая или порошкообразная, а размер обычно составляет от 1 до 10 микрон. Преимуществом моноклинного вольфрама является его термодинамическая стабильность, что затрудняет фазовый переход при комнатной температуре, и подходит для большинства сценариев промышленных и научных исследований. Тем не менее, запрещенная зона велика, а эффективность фотокаталитической системы ограничена.

Подготовка и условия применения моноклинного вольфрама

Моноклинный вольфрам обычно кальцинируется паравольфраматом аммония и производится на воздухе при температуре $400\text{-}600^\circ\text{C}$. Такой температурный диапазон обеспечивает насыщение содержанием кислорода и формирование устойчивой моноклинной структуры. Если температура ниже 330°C , может образоваться неустойчивое переходное состояние; Если она превышает 740°C , она может перейти в другие кристаллические формы.

Применение моноклинного вольфрама

Моноклинный вольфрам широко используется в порошковой металлургии из-за своей стабильности, в качестве сырья для производства вольфрамового порошка и твердого сплава. Его полупроводниковые свойства также делают его отличным средством для фотокатализаторов, таких как расщепление воды для водорода, и электрохромных материалов, таких как умное оконное стекло. Кроме того, регулярная структура моноклинной кристаллической формы подходит в качестве керамического пигмента для обеспечения стабильного желтого оттенка.

3.2.2 Орторомбический вольфрам

Орторомбический вольфрам представляет собой кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама при более высоких температурах, которая имеет более высокую симметрию, чем моноклинная кристаллическая форма, и сценарии его применения различны. Орторомбический вольфрам относится к орторомбической кристаллической системе, пространственной группой которой является $Pnma$, а параметры решетки составляют около $a=7,341 \text{ \AA}$, $b=7,570 \text{ \AA}$ и $c=7,754 \text{ \AA}$. Расположение октаэдра WO_6 более симметрично, чем у моноклинной кристаллической формы, а степень искажения уменьшается, образуя более правильный трехмерный каркас.

Физические свойства орторомбического вольфрама

Орторомбическая форма триоксида желтого вольфрама имеет несколько более темный цвет и может быть желто-оранжевого цвета, с несколько меньшей запрещенной зоной, чем моноклинная форма (около $2,5\text{-}2,7 \text{ эВ}$). Его плотность близка к $7,16 \text{ г/см}^3$, а его термическая стабильность немного уступает термостабильности моноклинных кристаллов, которые превращаются обратно

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

в моноклинные при охлаждении ниже 330°C. Орторомбический вольфрам обладает высокой симметрией и подходит для высокотемпературных применений, но его нестабильность ограничивает диапазон использования при комнатной температуре.

Подготовка и условия изготовления орторомбического вольфрама

Орторомбический вольфрам образуется в диапазоне температур 330-740°C, например, путем нагрева моноклинного вольфрама до 500°C и поддержания в тепле. В процессе приготовления необходимо поддерживать окислительную атмосферу, чтобы избежать изменения кристаллической формы, вызванного снижением содержания кислорода.

Область применения орторомбического вольфрама

Стабильность ромбического вольфрама в высокотемпературных средах делает его пригодным в качестве промежуточного продукта для высокотемпературных катализаторов или электродных материалов. Например, он немного более активен в фотокаталитических реакциях, чем моноклинный, и может быть использован для разложения органических загрязнителей. Кроме того, орторомбические кристаллические формы также используются для изучения поведения WO_3 при фазовом переходе.

3.2.3 Гексагональный вольфрам

Гексагональный вольфрам представляет собой редкую кристаллическую структуру, которая обычно образуется в определенных условиях (например, при легировании или гидротермальном синтезе) и имеет уникальную пористую структуру.

Гексагональный вольфрам относится к гексагональной кристаллической системе, пространственная группа — $R\bar{6}/mm$, а параметры решетки — около $a=7,298 \text{ \AA}$ и $c=3,899 \text{ \AA}$. Его структура окружена октаэдром WO в шестиугольный канал, образуя одномерную сеть каналов. Эта открытая структура придает ему большую удельную площадь.

Физические свойства гексагонального желтого триоксида вольфрама

Гексагональный вольфрам светло-желтого цвета, с запрещенной зоной около 2,7 эВ, и плотностью чуть ниже, чем у моноклинного (около 7,1 г/см³). Его пористая структура обеспечивает высокую адсорбционную способность и ионную проводимость, но он имеет плохую термическую стабильность и легко преобразуется в другие кристаллические формы при высоких температурах.

Приготовление и условия приготовления гексагонального желтого триоксида вольфрама

Гексагональный желтый триоксид вольфрама обычно получают гидротермальными или сольвотермическими методами, такими как вольфрамат натрия в качестве сырья и синтезируют с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

агентами, определяющими структуру (такими как мочевины) при 180-220 °С. Легированные элементы, такие как Na^+ или NH_4^+ , стабилизируют его шестигонную структуру.

Применение гексагонального кристаллического вольфрама

Гексагональный желтый триоксид вольфрама отлично подходит для газовых датчиков и ионных проводников, например, для обнаружения CO или H_2 , благодаря своей пористой структуре. Его высокая удельная площадь поверхности также дает ему потенциал в области фотокатализа. Кроме того, шестигонная форма может быть использована в качестве шаблона для материалов электродов литиевых аккумуляторов.

3.2.4 Кубический кристаллический / тетрагональный кристаллический желтый триоксид вольфрама

Кубический и тетрагональный вольфрам – это кристаллическая структура желтого триоксида вольфрама при высокой температуре или высоком давлении, которая обладает особыми свойствами благодаря высокой симметрии.

Структурные характеристики тетрагонального желтого триоксида вольфрама

- **Тетрагональная кристаллическая форма:** пространственная группа $P4/nmm$, а параметры решетки около $a=5,272 \text{ \AA}$ и $c=7,832 \text{ \AA}$, которые формируются при температуре выше 740°C .
- **Кубическая кристаллическая форма:** пространственная группа $Pm3m$, которая встречается очень редко и обычно должна быть вызвана высоким давлением или легированием. Оба состоят из октаэдра WO_6 с очень симметричным расположением с минимальными искажениями.

Физические свойства тетрагонального вольфрама

Тетрагональный вольфрам оранжево-желтого цвета, с запрещенной зоной около 2,4-2,6 эВ и плотностью около $7,16 \text{ г/см}^3$. Кубическая кристаллическая форма более темная по цвету и похожа по своей природе, но более нестабильна. Проводимость этих двух элементов усиливается при высоких температурах, но после охлаждения они легко превращаются в моноклинные кристаллические формы. Кубический/тетрагональный вольфрам обладает высокой симметрией и подходит для высокотемпературных применений, но он нестабилен при комнатной температуре и ограничен в практическом применении.

Приготовление и кондиционирование тетрагонального желтого триоксида вольфрама

Тетрагональный вольфрам получают путем нагревания моноклинной кристаллической формы до $740-900^\circ\text{C}$, а для поддержания содержания кислорода требуется окислительная атмосфера.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Кубические кристаллические формы индуцируются высоким давлением (например, 10 ГПа) или легированием (например, Nb^{5+}) и обычно синтезируются в лаборатории.

Области применения тетрагонального вольфрама

Тетрагональный вольфрам используется в материалах для высокотемпературных электродов и катализаторах, а его высокая симметрия улучшает электропроводность. Из-за своей редкости кубические кристаллические формы в основном используются в фундаментальных исследованиях для изучения механизма фазового превращения WO_3 .

3.2.5 Триклинный вольфрам

Триклинный кристаллический вольфрам представляет собой кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама при низкой температуре, с самой низкой симметрией и относительно редкой. Триклинный вольфрам относится к триклинной кристаллической системе, пространственная группа — $P1$, параметры решетки — сложные ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$). Октаэдр WO сильно искажен, а асимметрия решетки самая высокая.

Физические свойства триклинного вольфрама

Триклинный вольфрам светло-желтого цвета с запрещенной зоной около 2,8 эВ и плотностью чуть менее $7,16 \text{ г/см}^3$. Он обладает плохой термической стабильностью, образуется при низких температурах (ниже -10°C) и нагревается до 17°C для превращения в моноклинную кристаллическую форму.

Приготовление и условия применения триклинного желтого триоксида вольфрама

Триклинный вольфрам получают путем криогенного охлаждения (например, -50°C) моноклинного WO_3 или индуцируют в определенных сольвотермических условиях. Подготовка требует строго контролируемой температуры и скорости охлаждения.

Область применения триклинного кристаллического вольфрама

Триклинный вольфрам в основном используется для изучения низкотемпературных фазовых превращений WO_3 , и из-за нестабильности промышленное применение практически отсутствует.

3.3 Классификация желтого триоксида вольфрама по физической форме

Поскольку желтый триоксид вольфрама (WO_3) является многофункциональным материалом, разнообразие его физических форм существенно влияет на его свойства и применение. Классификация, основанная на физической морфологии, в основном сосредоточена на микроструктуре и размерных характеристиках желтого триоксида вольфрама, включая

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

наночастицы, нанолисты и нанопроволоки. Эти формы обычно получают с помощью определенных процессов подготовки и подходят для различных сценариев промышленных и научных исследований. Ниже подробно описаны характеристики, методы приготовления и применение каждой формы.

3.3.1 Наночастицы вольфрама

Наночастицы желтого вольфрама относятся к сферическим или почти сферическим частицам триоксида желтого вольфрама с размером частиц от 1 до 100 нанометров, которые занимают важное место в области нанотехнологий благодаря своей высокой удельной площади поверхности и отличным физико-химическим свойствам.

Морфологические характеристики желтых частиц вольфрама

Наночастицы желтого вольфрама обычно имеют размер от 10 до 100 нм и имеют сферическую или многогранную морфологию с гладкой или слегка шероховатой поверхностью. Его кристаллическая структура в основном моноклинная кристаллическая форма, но он также может быть ортогональным или шестиугольным из-за условий подготовки. Распределение наночастиц по размерам можно наблюдать с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) или сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), и обычно оно имеет хорошую однородность.

Физико-химические свойства наночастиц вольфрама

Желтые наночастицы триоксида вольфрама имеют светло-желтый цвет, с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ и плотностью около 7,16 г/см³. Его удельная поверхность намного выше, чем у обычного желтого порошка триоксида вольфрама, до 20-50 м²/г, и такая высокая удельная поверхность повышает его поверхностную активность. Термическая стабильность наночастиц аналогична термостойкости макроскопического желтого триоксида вольфрама, но при высоких температурах может наблюдаться незначительная потеря кислорода из-за поверхностных эффектов. Химически наночастицы вольфрама могут быть растворены с образованием ионов вольфрама (WO₄²⁻) в щелочных условиях, которые могут быть преобразованы в оксид вольфрама с низким содержанием кислорода в восстановительной атмосфере.

Способ получения наночастиц желтого триоксида вольфрама

Существуют различные методы получения наночастиц триоксида желтого вольфрама, среди которых:

- **Сольвотермический метод:** в качестве сырья используется [вольфрамовая кислота](#) или вольфрамат натрия, которые вступают в реакцию в воде или органическом растворителе при 180-220 °C, а для контроля размера частиц добавляются поверхностно-активные вещества (такие как СТАВ).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Осаждение из газовой фазы:** наночастицы образуются путем испарения прекурсоров WO_3 в инертной атмосфере.
- **Метод кальцинирования:** После обжига паравольфрамата аммония при 400-600 °C наноразмерные частицы получают путем шарового измельчения или ультразвукового диспергирования. Эти методы позволяют точно контролировать размер и морфологию частиц, регулируя температуру, pH или время реакции.

Области применения наночастиц вольфрама

Наночастицы триоксида вольфрама желтого вольфрама широко используются во многих областях благодаря своим превосходным свойствам:

- **Фотокатализ:** Большая удельная площадь поверхности делает его более эффективным в фотокаталитическом расщеплении воды до водорода или в разложении органических загрязнителей.
- **Материалы для хранения энергии:** В качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов его теоретическая удельная емкость достигает 693 мАч/г, а стабильность цикла лучше, чем у традиционных материалов.
- **Газовые датчики:** наночастицы чувствительны к восстановительным газам (например, H_2 , CO) и могут использоваться для мониторинга окружающей среды.
- **Пигменты:** Их мелкий размер частиц и однородность позволяют им обеспечивать стабильный желтый цвет в высококачественной керамике и покрытиях.

3.3.2 Нанолисты вольфрама

Нанолисты желтого триоксида вольфрама относятся к ж е л т о м у триоксиду вольфрама с двумерной слоистой структурой, толщиной нанометров и поперечным размером до микрон, который привлек большое внимание в области тонкопленочных материалов и катализа из-за своей уникальной морфологии.

Морфологические характеристики нанолистов вольфрамово-желтого цвета

Толщина нанолистов вольфрама обычно составляет от 1 до 50 нанометров, а поперечный размер может достигать 0,1-10 микрон, а морфология – тонкие или прямоугольные листы. ПЭМ и атомно-силовая микроскопия (АСМ) показывают плоскую поверхность со слегка загнутыми краями. Его кристаллическая структура в основном моноклинного кристаллического типа, а октаэдр WO_6 расположен упорядоченно вдоль определенного направления, образуя слоистую структуру.

Физико-химические свойства нанолистов вольфрама

Желтые нанолисты триоксида вольфрама имеют светло-желтый цвет, с запрещенной зоной немного ниже, чем у наночастиц (около 2,5-2,7 эВ), и являются оптически анизотропными из-за

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

своей двумерной структуры. Его удельная поверхность составляет около 10-30 м²/г, что ниже, чем у наночастиц, но выше, чем у макроскопических порошков. Термическая стабильность наноллистов хорошая, но структурная перестройка может произойти из-за межслойных взаимодействий при высоких температурах. Химические свойства такие же, как и у желтого триоксида вольфрама, но активность выше в поверхностных реакциях (например, адсорбции) из-за более подверженных воздействию плоскостей.

Способ получения наноллистов вольфрама

Приготовление наноллистов триоксида желтого вольфрама в основном включает в себя:

- **Жидкофазная отдувка:** объемный WO₃ диспергируется в растворителе (например, этаноле) и подвергается ультразвуковому очистке в наноллисты.
- **Гидротермальный метод:** в качестве сырья используется вольфрамат натрия, а также добавляется направляющий агент для реакции при 180-200 °C для создания слоистой структуры.
- **Химическое осаждение из газовой фазы (CVD):** тонкие пленки WO₃ наносятся на подложку, а затем отслаиваются или травятся для получения наноллистов. Эти методы требуют контролируемых условий реакции для обеспечения целостности структуры листа.

Области применения наноллистов желтого триоксида вольфрама

Двумерные свойства наноллистов вольфрама делают их превосходными в определенных областях:

- **Электрохромный материал:** используется в умном оконном стекле, его структура листа улучшает равномерность и скорость реакции на изменение цвета.
- **Оптоэлектронные материалы:** Являясь компонентами тонкопленочных транзисторов или фотодетекторов, двумерные структуры повышают эффективность передачи заряда.
- **Катализатор:** Планарное воздействие на активный центр делает его высокоэффективным в фотокаталитических или электрокаталитических реакциях.
- **Гибкая электроника:** может быть нанесена на гибкие подложки для носимых устройств.

Характеристики и ограничения вольфрамовых желтых наноллистов

Преимущества наноллистов желтого вольфрама заключаются в анизотропии двумерной структуры и высокой планарной активности, но процесс подготовки сложен, и укладка между деталями может снизить некоторые характеристики.

3.3.3 Вольфрамовые нанопроволоки

Нанопроволоки из желтого триоксида вольфрама представляют собой одномерный желтый

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

триоксид вольфрама диаметром в нанометрах и длиной до микрон, который имеет важное применение в наноустройствах благодаря высокому соотношению сторон и отличной электропроводности.

Морфологические характеристики вольфрамовых нанопроволок

Вольфрамовые нанопроволоки обычно имеют диаметр от 10 до 100 нанометров и длину от 1 до 50 микрон и имеют удлиненную цилиндрическую или стержневую форму. SEM и ТЕМ показали, что поверхность гладкая, кристаллическая структура в основном моноклинная или гексагональная, а октаэдр WO_6 расположен в одном измерении, образуя линейную структуру.

Физико-химические свойства нанопроволок вольфрама

Вольфрамовые нанопроволоки имеют светло-желтый цвет с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ, что аналогично наночастицам. Его удельная поверхность составляет около 15-40 m^2/g , что находится между наночастицами и нанолитами. Одномерная структура придает ему отличную способность к транспортировке электронов, а проводимость вдоль оси выше, чем у других форм. Термически стабилен как желтый триоксид вольфрама, но может ломаться из-за поверхностного натяжения при высоких температурах. Химически нанопроволоки обладают высокой поверхностной активностью и легко вступают в реакцию с молекулами газа или ионами.

Способ получения вольфрамовых нанопроволок

К методам получения нанопроволок из желтого триоксида вольфрама относятся:

- **Гидротермальный метод:** в качестве сырья используется желтый предшественник оксида вольфрама, а при температуре 200°C добавляется агент, определяющий структуру (например, K_2SO_4), чтобы вызвать одномерный рост.
- **Электрохимическое осаждение:** WO_3 наносится на матрицу (например, пленку ААО), а затем удаляется из матрицы для получения нанопроволок.
- **Газофазный метод:** нанопроволоки образуются путем испарения WO_3 и осаждения в газе-носителе. Эти методы требуют точного контроля направления роста и размера.

Области применения нанопроволок вольфрамового желтого цвета

Вольфрамовые нанопроволоки выделяются в нескольких областях благодаря своим одномерным свойствам:

- **Газовые датчики:** Высокое отношение сторон и поверхностная активность делают его высокочувствительным к таким газам, как NO_2 и H_2S .
- **Фотокатализатор:** одномерная структура способствует разделению электронных дырок и повышает эффективность фотокаталитической системы.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Нанoeлектронные устройства:** Являясь проводящими каналами полевых транзисторов, их линейная структура повышает производительность устройства.
- **Хранение энергии:** используется в качестве электродного материала в суперконденсаторах, обеспечивая быстрый путь диффузии ионов.

3.3.4 Вольфрамовые наностержни

Наностержни желтого типа представляют собой одномерный желтый триоксид вольфрама (WO_3) с морфологической формой между нанопроволоками и наночастицами, с высоким аспектным отношением и поверхностной активностью, и обладают уникальным потенциалом применения в области наноматериалов.

Морфологические характеристики вольфрамовых наностержней

Вольфрамовые наностержни обычно имеют диаметр от 20-200 нм до 0,5-10 микрон в длину и короткие, толстые стержневые или столбчатые формы. По сравнению с нанопроволокой, наностержни имеют больший диаметр и немного меньшее отношение длины к диаметру (обычно 5-20).

Физико-химические свойства наностержней триоксида желтого вольфрама

Вольфрамовые наностержни имеют светло-желтый цвет с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ, что похоже на другие наноформы вольфрама. Его удельная площадь поверхности обычно составляет от 10 до 30 m^2/g , что немного ниже, чем у нанопроволок, но выше, чем у макроскопических порошков. Благодаря своей одномерной структуре он обладает высокой способностью к транспортировке электронов в осевом направлении и высокой поверхностной активностью. Наностержни имеют плотность почти $7,16 g/cm^3$ и термически стабильны, но могут быть незначительно деформированы из-за поверхностного натяжения при высоких температурах. Химически наностержни могут быть растворены в щелочной среде с образованием ионов вольфрама (WO_4^{2-}), которые могут быть преобразованы в условиях восстановления фиолетового оксида вольфрама.

Способ получения вольфрамовых желтых наностержней

К методам получения наностержней триоксида желтого вольфрама относятся:

- **Гидротермальный метод:** в качестве сырья используется вольфрамат натрия, а при 180-220 °C добавляется направляющий агент (например, Na_2SO_4) для контроля направления роста и формирования стержневой структуры.
- **Сольвотермический метод:** паравольфрамат аммония используется в качестве прекурсора в органическом растворителе (например, этаноле) для регулировки значения pH и температуры для получения наностержней.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Метод трафарета:** WO_3 наносится с помощью пористого шаблона (например, пленки оксида алюминия), а затем удаляется для получения стержневой морфологии. Эти методы регулируют длину и диаметр стержня, контролируя время реакции и концентрацию.

Области применения вольфрамовых наностержней

Благодаря своей морфологии и свойствам, вольфрамовые наностержни широко используются в следующих областях:

- **Фотокатализаторы:** Высокая поверхностная активность делает их превосходными для фотолиза воды или разложения загрязняющих веществ.
- **Газовый датчик:** чувствителен к NH_3 , NO_2 и другим газам, может использоваться для мониторинга качества воздуха.
- **Материалы электродов:** обеспечивает быстрый путь транспортировки ионов в суперконденсаторах или литиевых батареях.
- **Композиты:** добавляются в полимеры или керамику в качестве армирующей фазы для улучшения механических свойств.

3.3.5 Наноцветы вольфрама

Желтый триоксид вольфрама относится к желтому триоксиду вольфрама с трехмерной структурой, похожей на цветок, собранной из наноразмерных субъединиц (таких как нанолисты или наноиگل), который имеет значительные преимущества в области катализа благодаря своей сложной морфологии и высокой удельной площади поверхности.

Морфологические характеристики наноцветов вольфрама

Общий размер наноцветов вольфрама обычно составляет 0,5-5 микрон и состоит из нескольких наноллистов или наноиگل (10-50 нанометров в толщину или диаметр), расположенных радиальным узором, напоминающим цветы. СЭМ показывает, что он имеет многоуровневую структуру, с плотным центром и рассеянной периферией.

Физико-химические свойства наноцветов вольфрама

Вольфрамовые желтые наноцветы светло-желтые с запрещенной зоной около 2,5-2,7 эВ, что положительно на поверхности и может достигать 30-60 m^2/g , и обладает отличной адсорбционной способностью благодаря своей пористой структуре. Термическая стабильность такая же, как у желтого триоксида вольфрама, но при высоких температурах он может частично разрушаться из-за рыхлой структуры.

Способ получения наноцветков триоксида желтого вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Для получения наноцветов вольфрама в основном используются:

- **Гидротермальный метод:** в качестве сырья используется вольфрамат натрия, при температуре 200 °C в качестве направляющего агента для структуры добавляется мочевины или СТАВ, чтобы способствовать самосборке нанолистов в цветы.
- **Микроволновый метод:** Микроволновый нагрев используется для быстрого индуцирования роста кристаллических ядер WO_3 в структуры, похожие на цветы.
- **Сольвотермический метод:** концентрация и температура в растворителях, таких как этиленгликоль, контролируются для формирования иерархической структуры. Эти методы требуют оптимизации условий реакции для обеспечения целостности структуры цветка.

Область применения желтого наноцветка триоксида вольфрама

Наноцветы вольфрама преуспевают в следующих областях:

- **Фотокатализ:** пористая структура и открытые активные центры повышают эффективность фотокаталитической обработки и подходят для очистки воды.
- **Газовый датчик:** высокая чувствительность к газам, таким как H_2S и CO , делает его отличным материалом для мониторинга окружающей среды.
- **Хранение энергии:** используется в качестве материала электродов в суперконденсаторах, обеспечивая высокую удельную емкость и быструю зарядку и разрядку.
- **Биомедицинские:** загружаемые препараты для фототермической терапии или доставки лекарств.

3.3.6 Вольфрамовые нанотрубки

Нанотрубки желтого вольфрама представляют собой одномерные полые структуры триоксида вольфрама желтого цвета, трубчатая морфология которых придает им уникальные физико-химические свойства, которые широко используются в наноустройствах и накопителях энергии.

Морфологические характеристики нанотрубок вольфрама

Диаметр вольфрамовых нанотрубок обычно составляет от 20 до 100 нанометров, толщина стенки — 5-20 нанометров, а длина может достигать 1-20 микрон. ПЭМ показала, что стенка трубки состоит из моноклинного октаэдра WO_6 с однородной полостью в трубке. Его отношение длины к диаметру может достигать более 50 и имеет высокую кривизну поверхности.

Физико-химические свойства нанотрубок вольфрама

Нанотрубки вольфрама светло-желтого цвета, с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ, удельной площадью поверхности 20-40 m^2/g и полый структурой, которая усиливает их адсорбционные и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ионные транспортные способности. Термическая стабильность хорошая, но стенка трубки может разрушаться при высоких температурах. Химически нанотрубки активны как на внутренней, так и на внешней поверхности и могут быть переведены в состояние с низким содержанием кислорода WO_3 в восстановительной атмосфере.

Способ получения нанотрубок триоксида вольфрама желтого вольфрама

К методам получения нанотрубок триоксида желтого вольфрама относятся:

- **Метод шаблона:** Осаждение анодированным алюминием (ААО) в качестве триоксида вольфрама в качестве шаблона, а затем растворение шаблона щелочью.
- **Гидротермальный метод:** в качестве сырья используется вольфрамат натрия, а для стимулирования роста канальцев добавляется полиэтиленгликоль (ПЭГ).
- **Электрохимический метод:** прямая генерация массивов нанотрубок путем анодирования вольфрамовой фольги. Эти методы требуют контроля размера пор матрицы или условий роста для создания полых структуры.

Области применения нанотрубок вольфрамового желтого цвета

Вольфрамовые нанотрубки имеют важное применение в следующих областях:

- **Хранение энергии:** В литиевых батареях или суперконденсаторах полые структуры обеспечивают каналы быстрой диффузии ионов.
- **Фотокатализ:** внутренние и внешние поверхности улучшают поглощение света и каталитическую эффективность.

3.3.7 Вольфрамовые полые шарики

Вольфрамовые полые сферы относятся к сферическому желтому триоксиду вольфрама с трехмерной полых структурой, который имеет потенциал в области хранения энергии и катализа благодаря своей низкой плотности и большой удельной площади поверхности.

Морфологические характеристики вольфрамовых полых шариков

Диаметр вольфрамового полого шарика составляет 0,2-5 микрон, толщина оболочки - 10-100 нанометров, а внутренняя часть представляет собой полую полость. СЭМ и ПЭМ показали, что поверхность может состоять из наночастиц или наноллистов, а кристаллическая структура в основном моноклинного кристаллического типа, а октаэдр WO_6 образует оболочечную структуру.

Физико-химические свойства полых шариков вольфрама

Вольфрамовая полая сфера светло-желтого цвета, с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

удельной площадью поверхности 20-50 м²/г, которая уменьшается за счет полой структуры (менее 7,16 г/см³). Термическая стабильность хорошая, но при высоких температурах скорлупа может трескаться.

Способ приготовления вольфрамовых полых шариков

Способ приготовления вольфрамовых полых шариков включает в себя:

- **Метод шаблона:** В качестве шаблонов используются микросферы из полистирола (PS), покрытые WO₃, а затем прокаленные для удаления шаблона.
- **Метод распылительной сушки:** раствор вольфрамата распыляется и подвергается термической обработке с образованием полой структуры.
- **Метод самосборки:** наночастицы WO₃ индуцируются к самосборке в сферические формы гидротермальным методом. Эти методы требуют контроля размера шаблона и температуры прокаливания.

Область применения вольфрамовых полых шариков

Области применения вольфрамовых полых шариков включают:

- **Хранение энергии:** Обеспечивает высокую удельную емкость и быстрый транспорт ионов в литиевых батареях.
- **Фотокатализ:** Полые структуры улучшают рассеивание света и каталитическую активность.
- **Адсорбенты:** используются для удаления токсичных веществ из воды.
- **Датчик:** чувствителен к влажности или газу.

Характеристики и ограничения вольфрамовых полых шариков

Преимущества вольфрамовых полых шариков заключаются в их низкой плотности и большой удельной поверхности, но сложный процесс подготовки и хрупкая оболочка ограничивают их долговечность.

3.4 Классификация желтого триоксида вольфрама по размеру частиц

Размер частиц желтого триоксида вольфрама (WO₃) является одной из важных основ для его классификации, что напрямую влияет на его физические свойства, химическое поведение и области применения. По размеру частиц вольфрам можно разделить на три категории: крупнозернистый желтовольфрамовый вольфрам, ультрамелкозернистый желтовольфрам и микрожелтый вольфрам. Эти категории отражают изменения от макро- и микромасштабов, и каждый класс имеет существенные различия в процессах приготовления и использовании. Ниже приведено подробное обсуждение каждого типа функции.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

3.4.1 Крупнозернистый желтый триоксид вольфрама

Крупнозернистый желтый триоксид вольфрама относится к желтому триоксиду вольфрама с большим размером частиц, обычно диаметром более 10 микрон, который широко используется в традиционных промышленных сферах и пользуется популярностью из-за простоты приготовления и низкой стоимости.

Характеристики крупнозернистого желтого триоксида вольфрама

Размер частиц крупнозернистого кристама обычно составляет от 10 до 100 микрон, а морфология в основном состоит из неправильных многогранников или объемных частиц. Сканирующая электронная микроскопия показывает, что поверхность шероховатая и может иметь микротрещины или поры. В его кристаллической структуре преобладает моноклинная кристаллическая форма, а октаэдр WO_3 образует правильную трехмерную сеть. Из-за большого размера частиц их удельная поверхность невелика, обычно от 0,5 до 2 m^2/g .

Физико-химические свойства крупнозернистого желтого триоксида вольфрама

Крупнозернистый желтый триоксид вольфрама светло-желтого или желто-зеленого цвета, с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ, плотностью 7,16 g/cm^3 , отличной термической стабильностью и температурой плавления 1473 °C. Он обладает высокой химической стабильностью и не легко разлагается на воздухе, но его можно растворять с образованием ионов вольфрама (WO_4^{2-}) в щелочных условиях. Из-за небольшой удельной площади его поверхностная активность низкая, а скорость реакции медленная.

Способ получения крупнозернистого желтого триоксида вольфрама

Процесс получения крупнозернистого желтого триоксида вольфрама прост, обычно путем:

- **Метод кальцинирования:** паравольфрамат аммония прокаливают на воздухе при температуре 500-700 °C для непосредственного образования крупных частиц.
- **Метод твердофазной реакции:** в качестве сырья используется вольфрамовая кислота или вольфрамовый концентрат, который охлаждается до образования крупных частиц после высокотемпературного обжига. Эти методы не требуют тонкого контроля роста частиц и подходят для крупносерийного производства.

Области применения крупнозернистого желтого триоксида вольфрама

Крупнозернистый желтый триоксид вольфрама в основном используется в традиционных отраслях промышленности:

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Порошковая металлургия:** используется в качестве сырья для производства металлического порошка вольфрама и карбида вольфрама, применяется при изготовлении инструментов из цементированного карбида и износостойких деталей.
- **Пигменты:** обеспечивают стабильный желтый цвет в керамике и красках, за счет крупных частиц однородность цвета умеренная.
- **Носитель катализатора:** используется в качестве основного материала в химических реакциях, перенося активные вещества. Малая удельная площадь поверхности ограничивает его применение в области высокой точности.

Преимущества крупнозернистого желтого триоксида вольфрама заключаются в низкой стоимости подготовки и высокой стабильности, что делает его пригодным для массового промышленного использования. Но его низкая поверхностная активность и большой размер частиц делают его плохим в нанотехнологиях или сценариях с высокой активностью.

3.4.2 Ультрамелкозернистый желтый триоксид вольфрама

Желтый триоксид вольфрама с ультрадисперсными частицами относится к желтому триоксиду вольфрама с размером частиц от 100 нанометров до 1 микрона, который обладает характеристиками как микронного, так и наномасштаба и играет важную роль в материалах с высокими эксплуатационными характеристиками.

Характеристики ультрамелкозернистого желтого триоксида вольфрама

Диапазон размеров частиц ультрадисперсного желтого триоксида вольфрама составляет 0,1-1 микрон (100-1000 нанометров), морфология в основном сферическая или почти сферическая, а распределение частиц относительно равномерное. СЭМ и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показали, что поверхность гладкая, а в кристаллической структуре преобладает моноклинная кристаллическая форма, причем некоторые из них могут иметь гексагональную кристаллическую форму. Его удельная площадь поверхности составляет от 5 до 20 м²/г, что значительно выше, чем у крупнозернистого желтого триоксида вольфрама.

Физико-химические свойства ксантрамита с ультрадисперсными частицами

Ультрадисперсный желтый триоксид вольфрама имеет светло-желтый цвет, с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ и плотностью около 7,16 г/см³. Он обладает хорошей термической стабильностью, но при высоких температурах может терять немного кислорода из-за поверхностных воздействий. Химически его поверхностная активность выше, чем у крупнозернистого желтого триоксида вольфрама, и он проявляет более сильные способности к фотокатализу или адсорбции газов. Эффект размера ультрадисперсных частиц приводит к улучшению электрических и оптических свойств, таких как немного более высокая проводимость и эффективность поглощения света.

Способ получения ультрадисперсного триоксида желтого вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Приготовление ультрадисперсных частиц ксанта необходимо для контроля роста частиц, в том числе:

- **Влажный химический метод:** в качестве сырья используется раствор вольфрамата натрия, прокаленный при 400-600 °C после подкисления и осаждения, а для контроля размера частиц добавляется диспергатор (например, PVP).
- **Механический метод измельчения:** крупнозернистый желтый триоксид вольфрама измельчается до ультратонкого размера с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы.
- **Сольвотермический метод:** вольфрамовая кислота используется в качестве прекурсора при высокой температуре и высоком давлении для регулировки времени реакции для получения ультрадисперсных частиц. Эти методы должны сбалансировать размер частиц и стабильность кристаллической формы.

Области применения ультрамелкозернистого желтого триоксида вольфрама

Ультрадисперсный желтый триоксид вольфрама широко используется в следующих областях:

- **Фотокатализатор:** Большая удельная площадь поверхности повышает эффективность фотокаталитической обработки и используется для обработки окружающей среды.
- **Материалы для хранения энергии:** обеспечивают более высокую удельную емкость и стабильность циклов в анодах литиевых батарей.
- **Порошковая металлургия:** приготовление мелкозернистого вольфрамового порошка для высокоточных вольфрамовых изделий.

Характеристики и ограничения ультрадисперсного зерна желтого триоксида вольфрама

Ультрамелкозернистый желтый триоксид вольфрама сочетает в себе высокую активность и простоту обработки для применения в средних и высоких ценах. Однако его приготовление обходится дороже, чем крупные частицы, и может повлиять на производительность из-за агломерации.

3.4.3 Микрон желтый триоксид вольфрама

Микронный желтый триоксид вольфрама относится к желтому триоксиду вольфрама с размером частиц от 1 до 10 микрон, который является наиболее распространенной формой промежуточного размера в отрасли и широко используется в различных сценариях.

Характеристики желтого триоксида вольфрама микрон

Диапазон размеров частиц желтого триоксида вольфрама составляет от 1 до 10 микрон, а

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

морфология в основном состоит из полиэдрических или неправильных частиц, а распределение частиц относительно равномерно. Наблюдение на СЭМ показало, что шероховатость поверхности умеренная, в кристаллической структуре преобладает моноклинная кристаллическая форма, а октаэдр WO_6 образует стабильную трехмерную структуру. Его удельная поверхность составляет от 2 до 5 m^2/g , между крупными и ультратонкими частицами.

Физико-химические свойства микронного желтого триоксида вольфрама

Микронный желтый триоксид вольфрама светло-желтый, с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ, плотностью 7,16 g/cm^3 и термической стабильностью, сравнимой с крупнозернистым желтым триоксидом вольфрама. Он химически стабилен и может быть преобразован в состояние с низким содержанием кислорода WO_3 в восстановительной атмосфере. Его размер в микронном размере обеспечивает умеренную поверхностную активность, а его оптические и электрические свойства соответствуют свойствам обычного желтого триоксида вольфрама, но демонстрируют лучшую диспергируемость в некоторых приложениях.

Способ получения желтого триоксида вольфрама микрон

К методам получения микронного желтого триоксида вольфрама относятся:

- **Метод кальцинирования:** В качестве сырья используется вольфрамовая кислота или паравольфрамат аммония, который прокаливается при 500-700 °C для контроля скорости охлаждения с образованием микронных частиц.
- **Метод распылительной сушки:** раствор вольфрамата распыляется, а затем подвергается термической обработке с образованием однородных частиц микронного размера.

Области применения микронного желтого триоксида вольфрама

Микронный желтый триоксид вольфрама широко используется в следующих областях:

- **Порошковая металлургия:** производство вольфрамового порошка со средним размером частиц, подходящего для твердого сплава и вольфрамового сплава.
- **Керамические пигменты:** обеспечивают равномерный желтый оттенок для керамической плитки и поделок.
- **Катализатор:** в качестве носителя или активного компонента, используется в химических реакциях.
- **Электрохромные материалы:** микронные частицы обеспечивают стабильные свойства в умном стекле.

3.4.4 Субмикронный ксантреа

Субмикронный желтый триоксид вольфрама относится к желтому триоксиду вольфрама (WO_3) с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

размером частиц от 100 нанометров до 1 микрона, что делает его подходящим как для наноразмерных, так и для микронных свойств, и имеет важное применение в области высокоэффективных материалов.

Характеристики субмикронного желтого триоксида вольфрама

Субмикронный желтый триоксид вольфрама имеет диапазон размеров частиц 0,1-1 микрон (100-1000 нанометров) и в основном представляет собой сферические, многогранные или слегка неправильные частицы. При наблюдении с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) распределение частиц относительно равномерно, а поверхность гладкая или слегка шероховатая. Его кристаллическая структура обычно имеет моноклинную кристаллическую форму, а октаэдр WO_6 образует регулярную трехмерную сеть. Удельная площадь поверхности обычно составляет от 5 до 20 m^2/g , между микровольфрамом и нановольфрамом.

Физико-химические свойства субмикронного желтого триоксида вольфрама

Субмикронный желтый триоксид вольфрама светло-желтый с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ и плотностью 7,16 g/cm^3 . Он обладает хорошей термической стабильностью, температурой плавления 1473 °C, химически стабилен на воздухе и может растворяться в щелочных условиях с образованием ионов вольфрама (WO_4^{2-}). Субмикронный размер делает его поверхностную активность выше, чем у микро-ксантреяна, но ниже, чем у нано-ха-вольфрама, с улучшенными оптическими и электрическими свойствами, такими как немного повышенная эффективность поглощения света и подвижность электронов.

Способ получения субмикронного желтого триоксида вольфрама

К методам получения субмикронного желтого триоксида вольфрама относятся:

- **Влажный химический метод:** в качестве сырья используется вольфрамат натрия, прокаленный при 400-600 °C после подкисления и осаждения, а диспергаторы (такие как PVP) добавляются для контроля роста частиц до субмикронного уровня.
- **Механический метод измельчения:** желтый триоксид вольфрама микронного размера измельчается до субмикронного размера с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы.
- **Сольвотермический метод:** паравольфрамат аммония используется в качестве прекурсора, а условия реакции регулируются при высокой температуре и высоком давлении для получения субмикронных частиц. Эти методы требуют точного контроля размера частиц, чтобы избежать чрезмерной очистки.

Применение субмикронного желтого триоксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Субмикронный желтый триоксид вольфрама имеет широкий спектр применения в следующих областях: фотокатализаторы: его высокая удельная поверхность делает его отличным средством фотокаталитического разложения органических веществ или производства водорода. Материал накопителя энергии: В качестве анодного материала для литиевых батарей он обеспечивает умеренную удельную емкость и стабильность.

3.4.5 Наножелтый триоксид вольфрама

Наноксантреан относится к желтому триоксиду вольфрама с размером частиц от 1 до 100 нанометров, который имеет значительные преимущества в области нанотехнологий и высоких технологий из-за чрезвычайно малого размера частиц и большой удельной поверхности.

Характеристики частиц наножелтого триоксида вольфрама

Диапазон размеров частиц наножелтого триоксида вольфрама составляет от 1 до 100 нанометров, а морфология в основном сферическая или почти сферическая, а распределение частиц очень равномерное. ПЭМ показывает, что поверхность гладкая, а в кристаллической структуре преобладает моноклинная кристаллическая форма, причем некоторые из них могут иметь гексагональную кристаллическую форму или орторомбическую кристаллическую форму. Он обладает высокой положительной удельной поверхностью, обычно от 20 до 50 м²/г, и проявляет выраженный наноэффект.

Физико-химические свойства наножелтого триоксида вольфрама

Наножелтый триоксид вольфрама светло-желтый, с запрещенной зоной около 2,6-2,8 эВ и плотностью около 7,16 г/см³. Его термическая стабильность соответствует макроскопическому желтому триоксиду вольфрама, но при высоких температурах она может быть немного потеряна из-за поверхностных эффектов. Химически поверхностная активность наножелтого триоксида вольфрама чрезвычайно высока, и он хорошо проявляет себя в фотокатализе, адсорбции и электрохимических реакциях. Благодаря эффекту квантового размера его оптические и электрические свойства значительно улучшаются, например, запрещенная зона может быть слегка смещена в синий цвет, а проводимость улучшается.

Способ получения наножелтого триоксида вольфрама

К методам получения наножелтого триоксида вольфрама относятся:

- **Сольвотермический метод:** в качестве сырья используется вольфрамат натрия, а поверхностно-активные вещества (такие как СТАВ) добавляются при 180-220 °C для контроля размера частиц.
- **Осаждение из газовой фазы:** наночастицы образуются путем испарения прекурсоров WO₃ в инертной атмосфере.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Метод микроэмульсии:** вольфрамовая кислота используется в качестве сырья в двухфазной системе нефть-вода для получения однородных наночастиц. Эти методы требуют жестко контролируемых условий реакции для обеспечения наноразмерных размеров.

Области применения наножелтого триоксида вольфрама

Наножелтый триоксид вольфрама широко используется в высокотехнологичных сферах:

- **Фотокатализ:** Высокая удельная площадь поверхности и активность делают его чрезвычайно эффективным в расщеплении воды и контроле загрязнения.
- **Хранение энергии:** Обеспечивает теоретическую удельную емкость до 693 мАч/г в аноде литиевой батареи.
- **Газовый датчик:** высокочувствителен к H_2 , CO и другим газам, используется для мониторинга окружающей среды.
- **Электрохромный:** используется в умном стекле для обеспечения быстрой цветопередачи.

3.4.6 Субнано-желтый триоксид вольфрама

Субнано-желтый триоксид вольфрама относится к желтому триоксиду вольфрама с размером частиц менее 1 нанометра, обычно в форме атомных кластеров или молекулярных кластеров, и имеет уникальную ценность в фундаментальных исследованиях и передовых технологиях благодаря своему чрезвычайно малому размеру.

Характеристики субнано-желтого триоксида вольфрама

Субнанометровый желтый триоксид вольфрама имеет размер от 0,1 до 1 нанометра (1-10 Å) и близок к молекулярному или кластерному масштабу, образуя полную кристаллическую структуру.

Морфология представляет собой аморфные кластеры или ультрамалые частицы, которые должны быть охарактеризованы с помощью ПЭМ высокого разрешения или рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS). Из-за чрезвычайно малых размеров удельная площадь поверхности может достигать более 100 м²/г, при этом почти все атомы подвергаются воздействию поверхности.

Физико-химические свойства субнано-желтого триоксида вольфрама

Цвет субнанометрового желтого триоксида вольфрама может быть светло-желтым или не иметь ярко выраженного цвета, а запрещенная зона значительно увеличивается из-за эффекта квантового удержания (который может превышать 3,0 эВ). Его плотность трудно точно измерить, потому что частицы находятся близко к молекулярному уровню. Термическая стабильность

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

плохая, и он легко агрегируется в более крупные частицы или разлагается при высоких температурах. Химически отношение поверхностных атомов субнанометрового ксантреана чрезвычайно велико, его активность намного превосходит активность других форм, и он проявляет однородные каталитические характеристики в каталитических реакциях.

Способ получения субнано-желтого триоксида вольфрама

Методы получения субнано-желтого триоксида вольфрама более сложны, в том числе:

- **Метод химического восстановления:** используя вольфрамат в качестве сырья, под действием сильных восстановителей (таких как NaBH_4) образуются субнанокластеры.
- **Газофазный метод:** осаждение субнаночастиц в вакуумной среде методом лазерного испарения WO_3 .
- **Метод защиты лигандов:** оберните молекулярные кластеры WO_3 органическими лигандами (например, PVP), чтобы предотвратить их агрегацию в более крупные частицы. Эти методы должны работать в чистой среде, чтобы избежать загрязнения из внешнего мира.

Области применения субнано-желтого триоксида вольфрама

Субнановольфрам в основном используется в передовых областях:

- **Катализаторы:** проявляют высокую активность, близкую к моноатомному катализу при окислении CO или органическом синтезе.
- **Биомедицинский:** в качестве носителя лекарственного препарата или средства визуализации из-за его сверхмалых размеров, что позволяет ему проникать внутрь клеток.
- **Оптоэлектронные устройства:** обеспечивают отличные оптические характеристики в дисплеях на квантовых точках.
- **Фундаментальные исследования:** для изучения квантовых эффектов и химии поверхности WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Желтый триоксид вольфрама

Глава 4 Кристаллическая структура триоксида желтого вольфрама

Кристаллическая структура желтого триоксида вольфрама, WO_3 , является важным оксидом переходного металла, а его физические и химические свойства имеют основополагающее значение для понимания. В этой главе будут подробно рассмотрены характеристики кристаллической структуры вольфрама с четырех аспектов: базовая теория, атомное расположение, кристаллографическая основа и тип кристаллической структуры.

4.1 Основная теория кристаллической структуры желтого триоксида вольфрама

Кристаллическая структура триоксида желтого вольфрама является основным фактором, определяющим его свойства, а его основная теория основана на кристаллической химии и физике твердого тела, включая межатомную координацию, связь и структурную стабильность.

Химическая формула желтого триоксида вольфрама — WO_3 , что указывает на то, что каждый атом вольфрама соединяется с тремя атомами кислорода, образуя стабильную кристаллическую структуру. Его кристаллическая структура состоит из пространственного расположения атомов вольфрама и кислорода, что напрямую влияет на его оптические, электрические и тепловые свойства. Например, полупроводниковые свойства триоксида желтого вольфрама (например, запрещенной зоны 2,6-2,8 эВ) обусловлены зонным распределением электронов в его кристаллической решетке, а его стабильность тесно связана с регулярностью кристаллической структуры.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Основной единицей кристаллической структуры триоксида желтого вольфрама является октаэдр WO_6 , т. е. один атом вольфрама расположен в центре, окруженный шестью атомами кислорода, а координационное число равно 6. Эти октаэдры соединены путем совместного использования углов, ребер или совместного использования лиц, образуя трехмерную сеть. Геометрия и расположение октаэдра WO_6 определяют кристаллическую форму и физические свойства вольфрама.

Кристаллическая структура вольфрамового желтого цвета претерпевает фазовые изменения в зависимости от температуры, что является важной частью его основной теории. При комнатной температуре вольфрам в основном существует в моноклинной кристаллической форме, а с повышением температуры он может быть последовательно преобразован в орторомбическую кристаллическую форму (выше $330\text{ }^{\circ}\text{C}$), тетрагональную кристаллическую форму (выше $740\text{ }^{\circ}\text{C}$) и даже в экстремальных условиях (таких как высокое давление или легирование) с образованием кубической кристаллической формы. Эти фазовые переходы не изменяют его химический состав (WO_3), а скорее корректируют угол наклона и подключения октаэдра WO_6 , что приводит к изменению симметрии решетки.

Теория кристаллической структуры триоксида желтого вольфрама также включает в себя стабильность содержания кислорода. WO_3 насыщен кислородом без анаэробной вакансии. Если содержание кислорода снижается (например, $W_{20}O_{58}$ или $W_{18}O_{49}$) в восстановительной атмосфере, в кристаллической структуре могут возникать дефекты, что приводит к октаэдрическому искажению или разрушению. Поэтому теория кристаллической структуры триоксида желтого вольфрама подчеркивает его регулярность и стабильность в состоянии насыщения кислородом.

Изучение кристаллической структуры вольфрама основано на методах рентгеновской дифракции (XRD), нейтронной дифракции и электронной микроскопии. Дифрактометр определяет параметры решетки и пространственные группы, нейтронная дифракция позволяет определить точное местоположение атомов кислорода, а просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет получить изображения локального атомного масштаба. В совокупности эти методы составляют основу теории строения кристаллов вольфрама.

4.1.2 Атомное расположение вольфрама

Атомное расположение вольфрама относится к пространственному распределению атомов вольфрама и кислорода в кристаллической решетке и способу их соединения, что является ключом к пониманию его кристаллической структуры.

В кристалле триоксида вольфрама желтого цвета атом вольфрама расположен в центре октаэдра WO_6 , причем каждый атом вольфрама скоординирован с шестью атомами кислорода, а длина связи W-O составляет около $1,8\text{--}2,0\text{ \AA}$ (из-за небольших различий в кристаллической форме). Эти октаэдры соединены коугловыми соединениями, образуя трехмерный каркас, т.е. каждый атом кислорода принадлежит двум октаэдрам WO_6 одновременно. Такой коугольный способ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

соединения позволяет решетке иметь определенную открытость, сохраняя при этом устойчивость конструкции.

Если взять в качестве примера наиболее распространенную моноклинную форму кристалла, то его атомное расположение имеет следующие характеристики:

- **Атомы вольфрама** : расположены в определенном положении в кристаллической решетке (4e по Вайкоффу) для формирования периодического распределения.
- **Атомы кислорода**: Существует два типа: один, который соединяет два атома вольфрама (мост кислорода), и другой, который координирует только один атом вольфрама (терминальный кислород). Распределение атомов кислорода немного смещено, в результате чего октаэдр немного наклоняется.
- **Параметры решетки**: $a=7.306 \text{ \AA}$, $b=7.540 \text{ \AA}$, $c=7.692 \text{ \AA}$, $\beta=90.91^\circ$, пространственная группа $P2_1/n$. Такое расположение делает форму моноклинного кристалла менее симметричной, и в кристаллической решетке наблюдается определенное искажение.

По мере повышения температуры расположение атомов корректируется. Например:

- **Орторомбическая форма кристалла**: октаэдр имеет уменьшенный угол наклона, уменьшается сдвиг атомов кислорода, улучшается симметрия решетки (пространственная группа $Pnma$).
- **Тетрагональная кристаллическая форма**: октаэдр далее выравнивается и располагается более равномерно вдоль оси c (пространственная группа $P4/nmm$). Эти изменения не влекут за собой изменения вида или количества атомов, регулируются только пространственное положение и угол связи.

Связь W-O в вольфраме является частично ковалентной и ионной. Степень окисления +6 вольфрама приводит к образованию прочных химических связей с атомами кислорода, а энергия связи составляет около 600-700 кДж/моль. Это связующее свойство делает решетку прочной, обеспечивая при этом определенную гибкость для адаптации к фазовому переходу.

По данным наблюдений с высоким разрешением ПЭМ, атомное расположение желтого вольфрама показало периодическую решетку, атом вольфрама как тяжелый элемент показал яркие пятна, а атом кислорода был темнее из-за низкой способности к рассеянию электронов. Такое расположение согласуется с теоретическими расчетами, такими как теория функционала плотности (DFT), которая проверяет точность его структуры.

4.1.2 Базовые знания по кристаллографии вольфрама (кристаллическая система, решетка и т.д.)

Кристаллография триоксида желтого вольфрама охватывает его кристаллическую систему, тип решетки и связанные с ней параметры и является теоретической основой для понимания его

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

структурного разнообразия.

Классификация вольфрамовых кристаллических систем

Кристаллическую структуру вольфрама можно разделить на следующие кристаллические системы, которые изменяются в зависимости от условий:

- **Моноклинная кристаллическая система:** основная форма при комнатной температуре, параметры решетки $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$.
- **Ортогональная кристаллическая система:** интервал $330-740^\circ \text{ C}$, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- **Тетрагональная кристаллическая система:** выше 740° C , $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- **Гексагональная кристаллическая система:** при определенных условиях (таких как гидротермальный синтез), $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.
- **Кубическая кристаллическая система:** индукция высокого давления или легирования, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- **Трехслойная кристаллическая система:** при низкой температуре (ниже -10° C), $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Виды вольфрамовых решеток

Решетчатый тип вольфрама в основном примитивен (Р-тип), но он зависит от кристаллической системы. Например:

- Решетка моноклинной кристаллической формы имеет Р-тип, а пространственная группа $P2_1/n$.
- Орторомбическая кристаллическая форма — Р-типа, а пространственная группа $Pnma$.
- Тетрагональная кристаллическая форма — Р-типа, а пространственная группа — $P4/nmm$. В решетке нет дополнительных центральных точек симметрии (например, центра тела или центра лица), что отражает простую периодичность октаэдрического соединения WO.

Параметры кристаллической решетки вольфрама

Параметры решетки разных форм кристаллов существенно различаются, если взять в качестве примера моноклинные формы кристаллов: $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$, $\beta=90,91^\circ$. Эти параметры определяются с помощью дифрактометра и немного расширяются с повышением температуры. Например, А и В тетрагональной формы имеют тенденцию быть равными, а ось С укорачивается.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В решетке Брави из триоксида желтого вольфрама преобладает исходная решетка, а расположение октаэдра WO_6 определяет периодичность решетки. Решетка моноклинной кристаллической формы имеет наименьшую симметрию, в то время как кубическая кристаллическая форма достигает наивысшей симметрии.

4.1.3 Тип кристаллической структуры, к которой относится вольфрам

Тип кристаллической структуры вольфрамового ароматизатора можно классифицировать как структуру, связанную с перовскитом, которая проявляется в виде искаженной структуры типа ReO_3 .

Идеальная структура желтого триоксида вольфрама аналогична ReO_3 (триоксиду рения) и состоит из октаэдра MO_6 (M — металл), соединенных под общим углом в кубическую раму. Характеристики типа ReO_3 следующие:

- Каждый атом металла координирует 6 атомов кислорода.
- Атом кислорода соединяет два атома металла, образуя трехмерную сеть.
- В идеале это кубическая кристаллическая система с пространственной группой $Pm\bar{3}m$.

Фактическая структура желтого триоксида вольфрама представляет собой аберрацию типа ReO_3 , которая в основном отражается в:

- **Октаэдрический наклон:** октаэдр WO_6 не идеально выровнен, а скорее наклонен, что приводит к уменьшению симметрии (например, моноклинной кристаллической формы).
- **Изменения параметров решетки:** $A=B=C$ идеальной кубической структуры становится $A \neq B \neq C$ (моноклинная кристаллическая форма) или $A=B \neq C$ (тетрагональная кристаллическая форма) в желтом триоксиде вольфрама.
- **Сдвиг атома кислорода:** положение атома кислорода отклоняется от идеальной точки, что приводит к искажению решетки.

Структура типа ReO_3 представляет собой упрощенную форму перовскита (ABO_3) с удалением катионов A-положения. WO_3 триоксида желтого вольфрама можно рассматривать как положение В (вольфрам) и атомную часть кислорода структуры перовскита, а его вакантные свойства отличают его от интактных перовскитов.

К специфической кристаллической форме вольфрама относят

- **Моноклинная кристаллическая форма:** наиболее искаженный тип ReO_3 , с наименьшей симметрией.
- **Орторомбические и тетрагональные кристаллические формы:** степень искажения снижена, близка к идеальному типу ReO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Кубическая кристаллическая форма:** наиболее близка к типу ReO_3 , но редко встречается в естественных условиях.

4.2 Факторы, влияющие на кристаллическую структуру вольфрама

На кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO_3) влияет множество факторов, включая условия приготовления, параметры окружающей среды и свойства самого материала. Эти факторы определяют специфическую кристаллическую форму и свойства вольфрама путем изменения расположения, параметров решетки и симметрии октаэдра WO_6 . Далее будет подробно рассмотрено его влияние на кристаллическую структуру вольфрама с точки зрения условий подготовки.

4.2.1 Влияние условий получения на кристаллическую структуру вольфрама

Условия подготовки являются ключевыми внешними факторами, влияющими на структуру кристаллов вольфрама, включая температуру реакции, давление, атмосферу, выбор сырья и время реакции. Эти условия непосредственно определяют кристаллическую систему (например, моноклинную, ортогональную, тетрагональную и т.д.) и структурную стабильность вольфрама, регулируя процесс зарождения кристаллов, роста зерен и фазового превращения.

Температура реакции является основным фактором, определяющим форму кристаллов желтого триоксида вольфрама. Изменение температуры приводит к тому, что октаэдр наклоняется, и симметрия решетки изменяется, что приводит к фазовым переходам. Например, при промышленном обогащении паравольфрамом аммония регулирование температуры напрямую влияет на кристаллическую структуру продукта.

Реакционное давление влияет на кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама, изменяя объем кристаллической решетки и расстояние между атомами. Особенно в условиях высокого давления вольфрам может образовывать кристаллические формы с высокой симметрией, такие как кубические кристаллические формы, которых трудно достичь при нормальном давлении.

Атмосфера во время приготовления (например, окислительного или восстановительного) определяет, является ли содержание кислорода насыщенным или нет. Если парциальное давление кислорода в атмосфере недостаточно, вольфрам может быть преобразован в структуру кислородной вакансии (например, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$), что изменяет кристаллическую структуру.

Чистота сырья, тип растворителя и время реакции также косвенно влияют на кристаллическую структуру. Например, высокочистое сырье уменьшает дефекты решетки, вызванные примесями, в то время как растворители в сольвотермических методах регулируют направление роста ядер.

4.2.1.1 Влияние температуры реакции на структуру кристаллов вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Температура реакции является одним из важнейших параметров при получении желтого триоксида вольфрама, который напрямую влияет на его фазовое состояние, параметры решетки и октаэдрическое расположение WO_6 . Температура регулирует кристаллическую структуру с помощью термодинамических и кинетических механизмов.

Кристаллическая структура вольфрама при низких температурах (ниже 330°C)

При более низких температурах (например, от -50°C до 17°C) вольфрам может образовывать триклинность с пространственной группой $P1$. В это время октаэдр WO_6 сильно искажен, и симметрия решетки самая низкая, а параметры решетки — $a \neq b \neq c$, а $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Когда температура поднимается выше 17°C, триклинная кристаллическая форма меняется на моноклинную кристаллическую форму, что указывает на то, что низкая температура ограничивает способность атомов перестраивать атомы.

- **Пример приготовления:** В лабораторных условиях образование триклинной кристаллической формы может быть индуцировано путем охлаждения моноклинного желтого триоксида вольфрама до температуры ниже -10 °C.
- **Характеристика:** Триклинная кристаллическая форма нестабильна и имеет значение только в низкотемпературных исследованиях.

Кристаллическая структура вольфрама при комнатной и средней температуре (17°C-330°C).

При нормальных температурных условиях (около 20-25 °C) до 330 °C в желтом триоксиде вольфрама преобладает моноклинная кристаллическая форма, пространственная группа которой составляет $P2_1/n$, а параметры решетки составляют около $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$ и $\beta=90,91^\circ$. Это наиболее стабильная кристаллическая форма желтого триоксида вольфрама, а октаэдр WO_6 соединен угловым углом и имеет небольшой наклон.

- **Пример приготовления:** Кальцинированную вольфрамовую кислоту при 400-600 °C, охлаждают до комнатной температуры с образованием моноклинной кристаллической формы.
- **Характеристика:** Стабильность моноклинной кристаллической формы делает ее основной формой в промышленности и научных исследованиях.

Кристаллическая структура вольфрама при средних и высоких температурах (330°C-740°C).

При повышении температуры выше 330°C до ниже 740°C вольфрам преобразуется в орторомбический, пространственная группа которого равна $Pnma$, а параметры решетки составляют около $a=7,341 \text{ \AA}$, $b=7,570 \text{ \AA}$ и $c=7,754 \text{ \AA}$. Угол наклона октаэдра WO_6 уменьшается, а симметрия решетки увеличивается.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Пример приготовления:** Моноклинный вольфрам нагревается до 500°C и изолируется, что может стабилизировать орторомбическую кристаллическую форму.
- **Особенности:** Орторомбическая кристаллическая форма обладает хорошей проводимостью и каталитической активностью при высокой температуре, но после охлаждения ее легко изменить обратно на моноклинную кристаллическую форму.

Кристаллическая структура вольфрама при высоких температурах (выше 740°C).

При температуре выше 740°C вольфрам переходит в тетрагональную кристаллическую форму, пространственная группа составляет P4/nmm, а параметры решетки составляют около $a=b=5,272 \text{ \AA}$ и $c=7,832 \text{ \AA}$. Октаэдр WO_6 дополнительно выровнен, расположение вдоль оси c становится более регулярным, а симметрия еще больше улучшается.

- **Пример приготовления:** Прокаливание WO_3 в окислительной атмосфере при 800-900 °C позволяет получить тетрагональную кристаллическую форму.
- **Особенности:** Тетрагональная кристаллическая форма подходит для высокотемпературных применений, но нестабильна при комнатной температуре.

Когда температура превышает 1473°C (температура плавления), вольфрам начинает плавиться, и кристаллическая структура теряется. Если он сопровождается низким парциальным давлением кислорода при сверхвысоких температурах, он может разлагаться на оксид вольфрама или металлический вольфрам с низким содержанием кислорода.

Структурный механизм кристалла вольфрама под влиянием температуры

- **Термодинамика:** Повышение температуры дает энергию, которая позволяет октаэдру преодолеть барьер и скорректировать расположение.
- **Кинетика:** высокая температура ускоряет атомную диффузию и способствует реконструкции решетки.
- **Траектория фазового перехода:** триклиническая → моноклинная → ортогональная → четырехдольная для улучшения симметрии в свою очередь.

Определяемая температурой кристаллическая форма напрямую влияет на свойства вольфрама. Например, моноклинные формы подходят для фотокатализа, орторомбические формы лучше проявляются в высокотемпературном катализе, а тетрагональные формы улучшают проводимость.

4.2.1.2 Влияние реакционного давления на кристаллическую структуру вольфрама

Реакционное давление влияет на кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама, изменяя объем решетки и расстояние между атомами. Эффект давления особенно выражен при синтезе под высоким давлением или в специальных условиях.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Кристаллическая структура вольфрама при атмосферном давлении

При стандартном атмосферном давлении (около 0,1 МПа) кристаллическая форма вольфрама определяется в основном температурой, моноклинная кристаллическая форма находится при комнатной температуре, а кристаллическая форма может быть ортогональной или тетрагональной кристаллической формой при высокой температуре. На расположение октаэдра WO₆ влияет тепловое расширение, и прямое влияние давления на кристаллическую решетку не очевидно.

- **Пример приготовления:** Обычный кальцинирование или гидротермальный метод проводится при атмосферном давлении для получения моноклинной кристаллической формы.
- **Особенности:** Кристаллическая структура стабильна при атмосферном давлении, подходит для крупносерийного производства.

Кристаллическая структура вольфрама при среднем давлении (1-100 МПа)

В диапазоне средних давлений (например, 1-10 МПа в гидротермальных реакциях) в вольфраме по-прежнему преобладают моноклинные кристаллы, но параметры решетки могут быть немного сжаты. Например, длина осей a, b и c может быть уменьшена на 0,1%-0,5%, а степень октаэдрических искажений может незначительно изменяться.

- **Пример приготовления:** Желтый триоксид вольфрама синтезировали в гидротермических условиях 5 МПа и 200°C, при этом кристаллическая решетка была слабоплотной.
- **Особенности:** Среднее давление оказывает ограниченное влияние на кристаллическую форму, но может улучшить однородность зерна.

Высокое давление (100 МПа-10 ГПа) кристаллическая структура желтого триоксида вольфрама

В условиях высокого давления (например, от 100 МПа до 10 ГПа) вольфрам может образовывать высокосимметричные кристаллические формы, такие как кубические (пространственная группа Pm3m). В это время октаэдр WO₆ вынужден быть плотно выровненным, параметры решетки стремятся к a=b=c, и искажение исчезает.

- **Пример приготовления:** Кубическая кристаллическая форма соединяется при 5 ГПа, 1000°C с помощью устройства высокого давления (например, алмазной наковальни).
- **Особенности:** Кубическая кристаллическая форма имеет наивысшую симметрию, но она нестабильна при нормальном давлении и может вернуться к моноклинной кристаллической форме после сброса давления.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Переходная форма:** В диапазоне от 1 до 5 ГПа может возникать переходное состояние тетрагональной формы.

Кристаллическая структура вольфрама при сверхвысоком давлении (выше 10 ГПа).

При сверхвысоких давлениях (например, 20 ГПа) вольфрам может подвергаться структурному коллапсу или образовывать новые фазы высокого давления, такие как аморфные или неизвестные кристаллические формы. На этом этапе длина связи W-O значительно сокращается, а объем решетки сжимается более чем на 10%.

- **Пример подготовки:** Структурная трансформация наблюдалась в лаборатории с помощью экспериментов при сверхвысоком давлении.
- **Особенности:** Исследовательская ценность фазы сверхвысокого давления больше, чем практическая осуществимость.

Структурный механизм кристалла вольфрама под давлением

- **Объемное сжатие:** давление уменьшает расстояние между решетками, форсируя октаэдрическое выравнивание.
- **Улучшение симметрии:** высокое давление преодолевает энергетический барьер октаэдрического наклона и улучшает симметрию решетки.
- **Привод с фазовым переходом:** давление и температура работают вместе, вызывая образование кристаллов высокой плотности.

4.2.1.3 Влияние времени реакции на структуру кристалла вольфрама

Время реакции является ключевым параметром при получении желтого триоксида вольфрама (WO_3), который оказывает существенное влияние на его кристаллическую структуру, влияя на формирование кристаллического зародышеобразования, рост зерен и фазовый переход. Продолжительность реакции напрямую связана со зрелостью и структурной стабильностью кристалла.

Влияние короткого времени реакции (от секунд до минут) на структуру кристаллов вольфрама

При очень коротком времени реакции (например, от нескольких секунд до нескольких минут) кристаллическая структура вольфрама часто находится в незавершенном состоянии развития и может образовывать аморфное или переходное состояние. Например, при быстром осаждении или микроволновом синтезе кристаллические ядра WO_3 только начинают формироваться и им не хватает времени для упорядоченной организации.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Структурные характеристики:** аморфные или нанокристаллические, неясные параметры решетки, октаэдрическое расположение WO_6 хаотичное.
- **Пример приготовления:** Аморфный WO_3 получают путем быстрого подкисления раствора вольфрамата натрия (время реакции < 1 мин).
- **Воздействие:** Кратковременное ограничение атомной диффузии и реконструкции решетки, приводящее к многочисленным структурным дефектам, большой удельной площади поверхности и плохой стабильности.

Влияние умеренного времени реакции (от минут до часов) на структуру кристаллов вольфрама

Когда время реакции увеличивается до нескольких минут или нескольких часов (например, 1-6 часов при гидротермальных методах), кристалл шеелита имеет достаточно времени для образования стабильной кристаллической формы, обычно моноклинной (пространственная группа $P2_1/n$). В это время рост ядра завершается, и октаэдр WO_6 соединяется под тем же углом, образуя правильную трехмерную сеть.

- **Структурные характеристики:** моноклинная кристаллическая форма, параметры решетки $a=7.306 \text{ \AA}$, $b=7.540 \text{ \AA}$, $c=7.692 \text{ \AA}$, $\beta=90.91^\circ$.
- **Пример приготовления:** Вольфрамовую кислоту взаимодействовали с гидротермической реакцией при 200°C в течение 4 часов с получением моноклинного желтого триоксида вольфрама.
- **Воздействие:** Умеренное время позволяет обеспечить упорядоченный рост зерна, стабилизацию кристаллической структуры и уменьшение дефектов.

Влияние длительного времени реакции (от нескольких часов до нескольких дней) на структуру кристаллов вольфрама

В течение более длительного времени реакции (например, от 6 часов до нескольких дней) кристалл вольфрама созревает дальше, размер зерна увеличивается, и может произойти трансформация кристаллической формы или изменение морфологии. Например, при высоких температурах (например, при 600°C в течение 12 часов) моноклинная форма может оставаться стабильной, но при более высоких температурах ($>740^\circ\text{C}$) она может изменяться на орторомбическую или тетрагональную форму.

- **Структурные характеристики:** моноклинная кристаллическая форма является доминирующей, а размер зерен может достигать микронного уровня; Он может быть ортогональным ($Pnma$) или тетрагональным ($P4/nmm$) при высоких температурах.
- **Пример приготовления:** кальцинированный паравольфрамат аммония выдерживали при температуре 500°C в течение 24 часов для получения моноклинной кристаллической формы с крупными частицами.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Воздействие:** Способствует росту зерна и структурной оптимизации в течение длительного периода времени, но слишком длительное время может привести к слиянию границ зерен или потере кислорода.

Кристаллический вольфрамовый механизм времени реакции

- **Образование кристаллических ядер:** только кристаллические ядра формируются за короткий промежуток времени, и они расположены в беспорядочном порядке.
- **Рост зерна:** Умеренное время поддерживает упорядоченное расширение ядра с образованием стабильной кристаллической формы.
- **Фазовое превращение и ремоделирование:** Допущение атомной перегруппировки в течение длительного времени может вызвать кристаллический переход. Время реакции и температура работают синергетически, что делает ее пригодной для быстрого синтеза наноструктур за короткий промежуток времени, а генерацию крупных частиц или высокосимметричных кристаллических форм за долгое время.

Влияние времени реакции на применение желтого триоксида вольфрама

- Короткоживущие продукты (например, аморфные) подходят для высокоактивных катализаторов.
- Продукты среднего времени, такие как моноклинная кристаллическая форма, используются в порошковой металлургии и фотокатализе.

4.2.1.4 Влияние атмосферы реакции на кристаллическую структуру вольфрама

Реакционная атмосфера напрямую влияет на кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама, регулируя содержание кислорода и окислительно-восстановительную среду. Изменение атмосферы может привести к тому, что WO_3 перейдет из насыщенного кислородом состояния в кислородно-вакантную структуру, что, в свою очередь, может изменить кристаллическую форму.

Влияние окислительной атмосферы (высокое парциальное давление кислорода) на структуру кристаллов вольфрама

В окисляющих атмосферах, таких как кислород или воздух (например, парциальное давление $O_2 > 0,2$ атм), вольфрам остается насыщенным кислородом и имеет стабильную кристаллическую структуру, обычно моноклинную, орторомбическую или тетрагональную, в зависимости от температуры.

- **Структурные характеристики:** моноклинная кристаллическая форма ($P2_1/n$), анаэробные вакансии, регулярное расположение октаэдра WO_6 .
- **Пример приготовления:** Кальцинат метавольфрама аммония на воздухе при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ для получения моноклинного желтого триоксида вольфрама.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Эффекты:** Высокое парциальное давление кислорода обеспечивает насыщение атомов кислорода, предотвращает дефекты решетки, поддерживает высокую симметрию и стабильность.

Влияние нейтральной атмосферы (инертного газа) на структуру кристаллов вольфрама

В нейтральных атмосферах (например, азоте или аргоне, парциальное давление O_2 близко к 0) кристаллическая структура желтого триоксида вольфрама остается в значительной степени морфологической WO_3 , но локальные дефекты могут возникать из-за потери кислорода в следовых количествах. Обычно он все еще моноклинный, но параметры решетки могут незначительно отличаться.

- **Структурные характеристики:** моноклинная кристаллическая форма, малый объем кислородной вакансии, слабо искаженная решетка.
- **Эффекты:** Нейтральная атмосфера снижает восполнение кислорода, а стабильность кристаллической структуры немного снижается.

Влияние восстановительной атмосферы (низкое парциальное давление кислорода) на структуру кристаллов вольфрама

В восстановительной атмосфере (например, H_2 или CO , парциальное давление O_2 очень низкое) желтый триоксид вольфрама теряет часть своих атомов кислорода и образует кислородные вакансии, такие как оксид синего вольфрама ($W_{20}O_{58}$) или фиолетовый оксид вольфрама ($W_{18}O_{49}$), при этом кристаллическая структура значительно меняется.

- **Структурные характеристики:** оксид вольфрама голубой: кислородный индекс 2,9, равномерное распределение кислородных вакансий в кристаллической решетке. Фиолетовый оксид вольфрама: кислородный индекс 2,72, игольчатая структура, обильные трещины.
- **Эффекты:** Восстановительная атмосфера нарушает целостность октаэдра WO_6 , что приводит к искажению или реконструкции решетки.

Структурный механизм кристалла вольфрама в атмосфере

- **Насыщение кислородом:** окисляющая атмосфера поддерживает структуру WO_3 .
- **Потеря кислорода:** Восстановительная атмосфера вызывает кислородные вакансии, образуя дефектное состояние.

Влияние атмосферы на применение триоксида желтого вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Продукты окислительной атмосферы подходят для фотокатализа или пигментов. Продукты восстановительной атмосферы (например, фиолетовый вольфрам) используются для приготовления мелкозернистого вольфрамового порошка.

4.2.1.5 Влияние скорости реакции на структуру кристаллов вольфрама

Скорость реакции относится к скорости образования кристаллов в процессе приготовления, которая контролируется такими факторами, как температура, концентрация, скорость перемешивания и т. д., что напрямую влияет на кристаллическую структуру и морфологию желтого триоксида вольфрама.

Влияние быстрой реакции (высокой скорости реакции) на структуру кристаллов вольфрама

Высокая скорость реакции (например, от нескольких секунд до минут) обычно происходит при высоких концентрациях, высоких температурах или в условиях сильного перемешивания, когда кристаллы вольфрама не успевают упорядоченно расположиться для образования аморфного или нанокристаллического состояния.

- **Структурные характеристики:** аморфная или наноразмерная моноклинная кристаллическая форма, октаэдрическое расположение WO_6 хаотичное.
- **Эффекты:** Быстрая реакция ограничивает время роста кристаллических ядер, что приводит к появлению множества дефектов и незрелых кристаллических форм.

Влияние умеренной скорости реакции на кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама

Средняя скорость реакции позволяет ядру расти упорядоченным образом, а вольфрам образует стабильную моноклинную кристаллическую форму с умеренным размером зерна.

- **Структурные характеристики:** моноклинная кристаллическая форма ($P2_1/n$), правильная решетка, размер частиц 0,1-1 мкм.
- **Эффекты:** Сбалансированное образование и рост кристаллических ядер с умеренной скоростью, стабильная кристаллическая структура.

Влияние медленной реакции (низкой скорости реакции) на кристаллическую структуру вольфрама

Медленные реакции (например, от нескольких часов до нескольких дней) протекают при низких температурах, низких концентрациях или в состоянии покоя, при этом зерна шеламита достаточно вырастают для образования крупных частиц или специальных кристаллических форм (например, гексагональных кристаллических форм).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Структурные характеристики:** моноклинная или гексагональная кристаллическая форма, размер зерен до микронного уровня.
- **Эффекты:** Медленная реакция способствует упорядоченному расположению зерен, что может привести к образованию высокосимметричной кристаллической формы.

Структурный механизм кристалла вольфрама при скорости реакции

- **Скорость образования ядер:** Большое количество мелких кристаллических ядер образуется с высокой скоростью, а небольшое количество крупных кристаллических ядер образуется с низкой скоростью.
- **Кинетика роста:** быстрая реакция ограничивает рост, а медленная реакция способствует размножению зерна.
- **Морфологическое влияние:** скорость быстрого и легкого образования аморфных, и легкое образование сложных структур (таких как наноцветы) медленно.

Влияние скорости реакции на применение триоксида желтого вольфрама

- Продукты быстрой реакции подходят для высокоактивных катализаторов.
- Среднескоростные продукты используются для фотокатализа или накопления энергии.
- Медленные продукты подходят для крупных пигментов или высокотемпературных материалов.

4.2.1.6 Влияние прекурсоров на кристаллическую структуру вольфрама

Прекурсор является исходным веществом для получения желтого триоксида вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO_3), а его химический состав, структура и характеристики разложения напрямую влияют на кристаллическую структуру желтого триоксида вольфрама. Различные предшественники определяют конечную форму и морфологию кристаллов, высвобождая ионы, контролируя образование кристаллических ядер и влияя на направление роста во время реакции.

Влияние вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) на кристаллическую структуру вольфрама

Вольфрамовая кислота является распространенным прекурсором, который обычно получают путем осаждения подкисленного раствора вольфрама, который разлагается с образованием желтого триоксида вольфрама.

- **Структурные эффекты:** Вольфрамовая кислота сама по себе является гидратом ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который содержит слоистую структуру, обезвоживается во время прокаливания с образованием моноклинного желтого триоксида вольфрама (пространственная группа $P2_1/n$). Октаэдр WO_6 превратился из слоистой в трехмерную сеть.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Пример приготовления:** кальцинат H_2WO_4 на воздухе при температуре 500-600 °C для получения моноклинного WO_3 .
- **Характеристика:** Процесс разложения прост, содержание кислорода насыщенное, и легко образуется стабильная моноклинная кристаллическая форма, но зерна крупные.
- **Механизм:** Октаэдр напрямую подключается после обезвоживания, а кристаллическая форма контролируется по температуре.

Паравольфрамат аммония $((\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ о кристаллической структуре вольфрама

Паравольфрамат аммония (АТТ) является основным прекурсором промышленного препарата желтого триоксида вольфрама, а его поливольфраматная структура влияет на кристаллообразование.

- **Структурные эффекты:** АРТ содержит сложные кластеры $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, которые при разложении высвобождают NH_3 и H_2O , образуя моноклинный вольфрам. При повышении температуры кальцинирования ($>740^\circ\text{C}$) могут образовываться ортогональные или тетрагональные кристаллические формы.
- **Пример приготовления:** При производстве триоксида вольфрама АРТ прокаливают при 500°C с образованием моноклинной кристаллической формы.
- **Характеристики:** медленный процесс разложения, контролируемый размер зерна (0,1-10 мкм), стабильная кристаллическая форма.
- **МЕХАНИЗМ:** ПОСЛЕ РАЗЛОЖЕНИЯ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ОКТАЭДР WO_6 ПОСТЕПЕННО ПЕРЕСТРАИВАЕТСЯ, И НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФОРМУ ВЛИЯЕТ СИНЕРГИЯ АТМОСФЕРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ.

Метавольфрамат аммония $((\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O})$ о кристаллической структуре триоксида желтого вольфрама

Метавольфрамат аммония (АМТ) обладает высокой растворимостью в воде и подходит для получения желтого триоксида вольфрама мокрым химическим методом.

- **Структурные эффекты:** АМТ разлагается на моноклинный или гексагональный желтый триоксид вольфрама, в зависимости от условий реакции. Гексагональная кристаллическая форма (P6/ммм) может образовываться в гидротермальных условиях, поскольку кластеры оксидов вольфрама в растворе имеют тенденцию расти в одном направлении.
- **Пример приготовления:** АМТ подвергали гидротермической реакции при 180°C в течение 6 часов для получения гексагональных кристаллических нанопроволок.
- **Характеристики:** Зерна относительно небольшие (от нано- до субмикронного уровня), а морфология разнообразна.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Механизм:** Координационные свойства кластеров оксидов вольфрама в растворе индуцируют особые кристаллические формы.

Влияние вольфрама натрия (Na_2WO_4) на кристаллическую структуру вольфрама

Вольфрамат натрия часто используется при получении желтого триоксида вольфрама раствором методом, а его ионное состояние влияет на образование кристаллических ядер.

- **Структурные эффекты:** Моноклинный или аморфный WO_3 образуется после подкисления вольфрамата натрия, а гексагональная кристаллическая форма может быть индуцирована в гидротермальных условиях. Ионы натрия могут легироваться в кристаллическую решетку, что влияет на симметрию.
- **Пример приготовления:** гидротермальная реакция Na_2WO_4 при 200°C с получением гексагональных кристаллических наноллистов.
- **Особенности:** легкость формирования наноструктур, разнообразные кристаллические формы.
- **Механизм:** Ионные предшественники способствуют быстрому образованию кристаллов, а кристаллическая форма регулируется растворителем и температурой.

Механизм действия прекурсоров

- **Путь разложения:** Режим расщепления химических связей (например, W-O, N-H) предшественника определяет начальное расположение кристаллических ядер.
- **Ионная координация:** Морфология кластеров оксида вольфрама в растворе влияет на направление роста.
- **Эффекты примесей:** Катионы (например, Na^+ , NH_4^+) в предшественнике могут оставаться, изменяя параметры решетки.

Влияние прекурсоров на применение триоксида желтого вольфрама

- Вольфрамовая кислота и АРТ подходят для моноклинной кристаллической формы с крупными частицами и используются в порошковой металлургии. АМТ и Na_2WO_4 подходят для наноразмерных специальных кристаллических форм для фотокатализа или сенсоров.

4.2.1.7 Влияние растворителей на структуру кристаллов вольфрама

Растворители играют ключевую роль в получении желтого триоксида вольфрама методом мокрой химии, регулируя его кристаллическую структуру, влияя на образование зародышей, диффузию растворенного вещества и направление роста.

Влияние воды (H_2O) на кристаллическую структуру вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Вода является наиболее часто используемым растворителем и подходит для получения желтого триоксида вольфрама гидротермальным или осадочным методами.

- **Структурные эффекты:** Высокая полярность воды способствует равномерному дисперсию вольфрамовых кислородных кластеров, что обычно приводит к моноклинным кристаллическим формам. Если добавить агент, управляющий структурой (например, NaCl), то может быть образована гексагональная кристаллическая форма.
- **Особенности:** Однородные зерна, контролируемый размер (в масштабе от нано до микрона).
- **МЕХАНИЗМ:** СЕТЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ВОДЫ СТАБИЛИЗИРУЕТ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЯДРО, ИНДУЦИРУЯ ВОСЬМИГРАННУЮ КОУГЛОВУЮ СВЯЗЬ.

Влияние органических растворителей (например, этанола, этиленгликоля) на кристаллическую структуру вольфрама

Органические растворители часто используются в сольвотермических методах из-за их низкой полярности и высокой вязкости.

- **Структурные эффекты:** Этанол или этиленгликоль могут индуцировать гексагональный или аморфный WO_3 , поскольку он снижает скорость диффузии ионов и способствует одномерному или пластинчатому росту.
- **Характеристики:** сложная морфология (например, наночастицы), различные кристаллические формы.
- **Механизм:** Органические растворители изменяют среду сольватации и влияют на выравнивание кристаллических ядер.

Влияние смешанных растворителей (например, вода-этанол) на кристаллическую структуру вольфрама

Смешанный растворитель сочетает в себе полярность воды и вязкость органических растворителей для регулирования кристаллической структуры.

- **Структурные эффекты:** Водно-этаноловые смеси могут образовывать моноклинные или гексагональные кристаллические формы, с различными пропорциями, влияющими на размер зерен и кристаллическую форму. Например, когда воды больше, наблюдается тенденция к моноклинной кристаллической форме, а когда этанола больше, может образоваться гексагональная кристаллическая форма.
- **Особенности:** Регулируемая форма и морфология кристаллов.
- **Механизм:** Соотношение растворителя изменяет диэлектрическую проницаемость и скорость диффузии, влияя на рост кристаллов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Механизм действия растворителей

- **Полярность:** Высокополярные растворители (например, вода) способствуют равномерному образованию зародышей, а растворители с низкой полярностью (например, этанол) индуцируют особую морфологию.
- **Вязкость:** Высоковязкие растворители замедляют рост зерен и образуют мелкие кристаллы.
- **Координация:** Молекулы растворителя могут координироваться с ионами вольфрама, влияя на октаэдрическое расположение.

Влияние растворителей на применение желтого триоксида вольфрама

- Моноклинная форма, приготовленная в воде, подходит для фотокатализа. Гексагональные кристаллы, генерируемые органическими растворителями, используются в газовых сенсорах.

4.2.2 Влияние внешних раздражителей на кристаллическую структуру триоксида желтого вольфрама

Внешние раздражители (такие как свет, механическая сила, электромагнитное поле и т. д.) могут изменять кристаллическую структуру вольфрама во время подготовки или использования и влиять на его характеристики, вызывая фазовый переход, образование дефектов или реконструкцию решетки.

Влияние света на кристаллическую структуру вольфрама

Освещение, особенно ультрафиолетовое излучение, может вызвать локальные изменения в структуре кристалла вольфрама.

- **Структурные эффекты:** Длительное воздействие ультрафиолетового света может привести к образованию кислородных вакансий на поверхности, а моноклинная кристаллическая форма может локально трансформироваться в состояние кислородного дефекта (например, $W_{20}O_{58}$).
- **Пример:** Monoclinic WO_3 подвергается воздействию ультрафиолетового света в течение нескольких часов, и на поверхности появляются свободные кислородные вакансии.
- **Механизм:** Фотовозбуждение электронно-дырочных пар, десорбция атомов кислорода приводит к образованию дефектов.

Влияние механической силы на кристаллическую структуру вольфрама

Механические силы (например, шлифовальные, ультразвуковые) воздействуют на

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кристаллическую структуру через напряжение.

- **Структурные воздействия:** высокоэнергетическое шаровое измельчение может разрушать моноклинные зерна и генерировать аморфные или нанокристаллические состояния; Ультразвук отшелушивает пластинчатые структуры.
- **Механизм:** Механическая энергия разрушает регулярность решетки и увеличивает количество дефектов.

Влияние электромагнитного поля на кристаллическую структуру вольфрама

Электромагнитные поля (например, микроволны, электрические поля) влияют на кристаллическую структуру посредством нагрева или миграции ионов.

- **Структурное воздействие:** микроволновый нагрев ускоряет образование кристаллических ядер, которые могут образовывать моноклинную или гексагональную кристаллическую форму; Сильное электрическое поле может вызвать искажение решетки.
- **Механизм:** Электромагнитные поля изменяют скорость атомной диффузии и распределение энергии.
- **Применение:** Кристаллические формы, полученные с помощью электромагнитных полей, используются для быстрого синтеза наноматериалов.

Механизм внешних раздражителей

- **Поступление энергии:** свет и электромагнитные поля обеспечивают энергию, вызывая фазовые переходы или дефекты.
- **Напряжение:** Механическая сила изменяет распределение напряжения решетки.
- **Синергетический эффект:** стимуляция синергирует с температурой и давлением для регулирования кристаллической формы.

Влияние внешних раздражителей на применение триоксида желтого вольфрама

- Изделия со световыми и электромагнитными полями подходят для оптоэлектронных материалов.
- Механические изделия используются для изготовления высокоактивных катализаторов или накопителей энергии.

4.2.2.1 Влияние оптического излучения на структуру кристаллов вольфрама

В качестве внешнего раздражителя световое излучение воздействует на кристаллическую структуру кристаллов триоксида желтого вольфрама (Yellow wolfsen trioxide, WO_3) посредством взаимодействия энергии фотонов. Тип оптического излучения (ультрафиолетовое, видимое и т. д.), интенсивность и время облучения определяют степень изменения кристаллической решетки,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

особенно в фотокаталитических или оптоэлектронных приложениях.

Влияние ультрафиолетового (УФ) излучения на кристаллическую структуру вольфрама

Ультрафиолетовое излучение (длина волны < 400 нм) может эффективно возбуждать электронный переход в кристалле, так как его энергия выше, чем у желтого триоксида вольфрама запрещенной зоны (2,6-2,8 эВ).

- **Структурные эффекты:** Длительное облучение ультрафиолетовым светом может привести к десорбции атомов кислорода на поверхности, образованию кислородных вакансий и локальному преобразованию моноклинной кристаллической формы ($P2_1/n$) в состояние кислородного дефекта (например, $W_{20}O_{58}$). Параметры решетки могут незначительно изменяться, с небольшими искажениями в октаэдрическом расположении WO_6 .
- **Пример приготовления:** Моноклинный вольфрам облучали ультрафиолетовым светом с длиной волны 254 нм в течение нескольких часов, и на поверхности были обнаружены кислородные вакансии.
- **Механизм:** Фотоны возбуждают электроны для перехода из валентных зон в зоны проводимости, создавая электронно-дырочные пары, которые вступают в реакцию с атомами кислорода с образованием O_2 , оставляя кислородные вакансии.
- **Особенности:** Общая структура кристалла остается моноклинной кристаллической, но поверхностные дефекты увеличиваются, а удельная площадь поверхности и активность увеличиваются.

Влияние излучения видимого света на структуру кристаллов шеелита

Видимый свет (400-700 нм) имеет меньшую энергию, чем желтая запрещенная зона триоксида вольфрама, и, как правило, не способен возбуждать электроны напрямую, но может вызывать локальные изменения при наличии легирования или дефектов.

- **Структурные эффекты:** Чистый WO_3 слабо изменяет кристаллическую структуру под действием видимого света, и только поверхность может быть немного перестроена из-за термических эффектов. При легировании (например, Ti или N) видимый свет может индуцировать следовые кислородные вакансии.
- **Пример приготовления:** Легированный титаном желтый триоксид вольфрама облучается под видимым светом, и на поверхности появляются незначительные дефекты.
- **Механизм:** Легирование уменьшает запрещенную зону, так что видимый свет возбуждает электроны, что косвенно влияет на кристаллическую решетку.
- **Характеристики:** Эффект ограничен поверхностью, и не происходит существенного изменения общей кристаллической формы (например, при моноклинности).

Влияние высокоинтенсивного оптического излучения (например, лазера) на структуру

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кристаллов вольфрама

Источники света высокой интенсивности, такие как лазеры, могут изменять кристаллические структуры посредством тепловых эффектов или фотохимических реакций.

- **Структурные эффекты:** Лазерное излучение может вызвать локальное плавление или восстановление зерна, а моноклинные формы могут стать аморфными или нанокристаллическими. Высокодозные лазеры могут даже индуцировать фазовый переход к орторомбическим кристаллам.
- **Пример приготовления:** лазер с длиной волны 532 нм (высокой мощности) облучает пленку WO_3 , и локальная область становится аморфной.
- **Механизм:** Фототермический эффект повышает локальную температуру и ускоряет перегруппировку атомов; Фотохимические эффекты создают кислородные вакансии.
- **Особенности:** Изменения концентрируются в облучаемой области, которая подходит для микрообработки.

Механизм светового излучения

- **Энергия фотонов:** ультрафиолетовое излучение напрямую возбуждает электроны и изменяет координацию атомов кислорода.
- **Тепловой эффект:** Свет высокой интенсивности вызывает локальные высокие температуры, что способствует регулировке решетки.
- **Образование дефектов:** Кислородные вакансии изменяют октаэдрическую связь WO_6 , влияя на симметрию.

Влияние оптического излучения на вольфрамовые изделия

- УФ-индуцированные кислородные вакансии повышают фотокаталитическую эффективность и используются для разложения воды или разложения загрязняющих веществ. Обработанная лазером конструкция подходит для изготовления миниатюрных устройств.

4.2.2.2 Влияние электрического поля на структуру кристаллов вольфрама

Электрические поля могут вызывать искажение решетки, миграцию ионов или фазовые переходы, воздействуя на заряженные частицы (такие как ионы или электроны) в кристалле вольфрама, что может повлиять на его кристаллическую структуру.

Влияние слабого электрического поля ($<10^4$ В/м) на структуру кристаллов желтого триоксида вольфрама

Прямое влияние электрического поля низкой интенсивности на структуру кристалла вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

невелико, а распределение электронов в основном изменяется.

- **Структурные эффекты:** Моноклинная кристаллическая форма ($P2_1/n$) остается прежней, но распределение поверхностного заряда может быть немного скорректировано, а электронное облако октаэдра WO_6 немного смещено.
- **Пример приготовления:** В электрохромном эксперименте кристаллическая структура существенно не изменилась при подаче напряжения 1-5 В.
- **Механизм:** Миграция электронов, приводимая в движение слабым электрическим полем, не достигается, и порог изменения кристаллической решетки не достигается.
- **Характеристики:** Кристаллическая форма стабильна, что влияет только на электрические свойства.

Влияние электрического поля среды (10^4 - 10^6 В/м) на структуру кристаллов вольфрама

Электрические поля средней интенсивности могут вызывать миграцию ионов или локальную перегруппировку, особенно при высоких температурах или в растворе.

- **Структурные эффекты:** Следовые дефекты, такие как кислородные вакансии или атомные сдвиги вольфрама, могут возникать в моноклинной кристаллической форме. Если электрическое поле сочетается с термической обработкой, это может вызвать образование ортогональной кристаллической формы ($Pnma$).
- **Механизм:** Электрическое поле приводит в движение ионы вольфрама и кислорода, изменяя октаэдрическое расположение, а тепловой эффект усиливает фазовый переход.
- **Характеристики:** Изменение кристаллической формы ограничено, а морфология (например, нанопроволоки) более восприимчива.

Влияние сильного электрического поля ($>10^6$ В/м) на структуру кристаллов вольфрама

Высокая интенсивность электрического поля может привести к значительному искажению или разрушению кристаллической решетки, особенно в областях с большими градиентами электрического поля.

- **Структурные воздействия:** Моноклинные формы могут становиться локально аморфными или в экстремальных условиях образовывать структуры, богатые кислородными вакансиями (например, фиолетовый оксид вольфрама).
- **Механизм:** Сильное электрическое поле разрывает связь W-O и разрушает октаэдрическую сеть; Электромиграция вызывает локальную реконструкцию.

Механизм возникновения электрического поля

- **Миграция заряда:** электрическое поле приводит в движение ионы или электроны, изменяя локальную координацию.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Эффект поляризации:** октаэдр WO_6 поляризуется электрическим полем, и напряжение решетки увеличивается.
- **Тепловая синергия:** нагрев электрического поля ускоряет атомную перегруппировку.

Влияние электрического поля на применение желтого триоксида вольфрама

- Средние электрические поля используются в электрохромных материалах для сохранения кристаллической формы при изменении оптических свойств. Продукты с сильным электрическим полем подходят для высокоактивных электрокатализаторов.

4.2.2.3 Влияние магнитного поля на структуру кристаллов вольфрама

Влияние магнитного поля на кристаллическую структуру триоксида желтого вольфрама относительно слабое, поскольку WO_3 является немагнитным материалом (диамагнитным), но при определенных условиях (например, при синтезе раствора или легировании) магнитное поле все же может влиять на кристаллическую структуру опосредованно.

Влияние слабого магнитного поля (<1 Тл) на структуру кристаллов вольфрама

Прямое влияние магнитного поля низкой интенсивности на кристаллическую структуру вольфрама практически незначительно.

- **Структурное влияние:** Моноклинная кристаллическая форма ($P2_1/n$) осталась неизменной, а октаэдрическое расположение WO_6 существенно не скорректировалось.
- **Пример приготовления:** Прокалили WO_3 под действием магнитного поля 0,5 Тл, при этом кристаллическая форма не изменилась.
- **Механизм:** Диамагнетизм вольфрама делает его нечувствительным к слабым магнитным полям.
- **Характеристики:** Кристаллическая структура стабильна, и это может повлиять только на состояние спина электрона.

Влияние магнитного поля среды (1-10 тл) на кристаллическую структуру вольфрама

Магнитное поле среды может влиять на ориентацию ядра и направление роста в приготовленном растворе.

- **Структурные влияния:** моноклинные полиморфы, но магнитные поля могут вызывать выравнивание зерен в определенном направлении, или гексагональные морфы ($P6/mmm$) могут образовываться в гидротермальных условиях. Параметры решетки изменяются незначительно.
- **Механизм:** Магнитное поле воздействует на заряженные частицы в растворе, изменяя путь диффузии и влияя на направление роста кристаллов.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Характеристики:** Кристаллическая форма не сильно меняется, а морфология (например, одномерная структура) более восприимчива.

Влияние сильного магнитного поля (>10 тл) на структуру кристаллов желтого триоксида вольфрама

Высокие уровни магнитных полей могут вызывать локальные корректировки решетки, особенно в условиях легирования или высоких температур.

- **Структурные эффекты:** Моноклинные формы могут иметь локальные дефекты или повышенную симметрию (например, орторомбические формы). Если магнитное поле легировано магнитными ионами (например, Fe^{3+}), оно может вызвать кристаллический переход.
- **МЕХАНИЗМ:** сильное магнитное поле взаимодействует с магнитным моментом легированных ионов, изменяя октаэдрическое расположение WO_6 ; Тепловые эффекты усиливают фазовые переходы.
- **Особенности:** Изменение кристаллической формы должно быть легированным или синергетическим при высокой температуре, а эффект чистого WO_3 ограничен.

Механизм действия магнитного поля

- **Сила Лоренца:** магнитное поле действует на ионы, движущиеся в растворе, изменяя распределение кристаллических ядер.
- **Косвенное действие:** Магнитное поле изменяет кинетику реакции и влияет на рост кристаллов.

Влияние магнитного поля на вольфрамовые приложения

- Продукты среднего магнитного поля используются в упорядоченных наноструктурах, таких как сенсоры.
- Изделия, легированные сильным магнитным полем, подходят для магнитных катализаторов или оптоэлектронных материалов.

4.3 Внутренняя связь между структурой и свойствами кристаллов вольфрама

Кристаллическая структура желтого триоксида вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO_3) является основой его свойств и определяет его оптические, электрические, термические и химические свойства. Благодаря расположению атомов, связям и симметрии, кристаллическая структура неразрывно связана с электронной структурой, оптической запрещенной зоной, проводимостью и другими свойствами. Эта связь будет исследована с точки зрения электронной структуры и далее разделена на два аспекта: транспорт электронов и зонная структура.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

4.3.1 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и уровнем электронной структуры

Электронная структура вольфрама определяется его кристаллической структурой, а расположение октаэдра WO_6 , симметрия решетки и насыщенность содержанием кислорода напрямую влияют на распределение электронов, зонные характеристики и транспортные свойства. Это соединение является основным свойством желтого триоксида вольфрама как полупроводникового материала. Электронная структура желтого триоксида вольфрама возникает в результате взаимодействия атомов вольфрама (W) и кислорода (O). 5d-орбиталь вольфрама и 2p-орбиталь кислорода образуют валентные зоны (VB) и зоны проводимости (CB) путем гибридизации. Связь W-O в октаэдре WO_6 является частично ковалентной и ионной, с длиной связи около 1,8-2,0 Å и энергией связи около 600-700 кДж/моль. Это связующее свойство делает вольфрам полупроводником n-типа, а его электронная структура тесно связана с кристаллической структурой.

Влияние кристаллической структуры вольфрама

- **Моноклинная кристаллическая форма ($P2_1/n$):** Наиболее распространенная кристаллическая форма при комнатной температуре, октаэдр слегка наклонен и имеет низкую симметрию, что приводит к неравномерному распределению электронных облаков.
- **Ортогональная кристаллическая форма ($Pnma$):** образуется при высоких температурах, октаэдрическое выравнивание улучшается, симметрия усиливается, а электроны распределяются более равномерно.
- **Тетрагональная кристаллическая форма ($P4/nmm$):** более высокая симметрия, октаэдр расположен регулярно вдоль оси c, а электронные полосы имеют тенденцию к вырождению.
- **Кислородные вакансии:** Если кислородные вакансии возникают в кристаллической структуре (например, $W_{20}O_{58}$), дефектное состояние приводит к дополнительным уровням электронной энергии и изменяет электропроводность.

4.3.1.1 Влияние кристаллической структуры вольфрама на перенос электронов

Способность желтого триоксида вольфрама к транспортировке электронов является ключевым показателем в фотокатализе, сенсорах и электрохромных приложениях и напрямую зависит от кристаллической структуры, включая кристаллическую форму, дефекты и морфологию.

Моноклинный вольфрам с электронным транспортом

Моноклинный вольфрам является стабильной формой при комнатной температуре, а его октаэдрический наклон WO_6 приводит к низкой симметрии решетки.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Эффекты:** Путь переноса электронов блокируется октаэдрическими искажениями, а подвижность электронов в направлении решетки низкая (около $0,1-1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Запрещенная зона составляет 2,6-2,8 эВ, а переходы электронов осуществляются в основном за счет теплового или фотовозбуждения.
- **Пример:** Моноклинные тонкие пленки WO_3 имеют большое время отклика в электрохромизме из-за ограниченной эффективности транспорта электронов.
- **Механизм:** Низкая симметрия увеличивает рассеяние электронов и ограничивает миграцию носителей.

Ортогональный и тетрагональный вольфрам с электронным транспортом

Симметрия ортогональных и тетрагональных кристаллических форм улучшается при высоких температурах, а октаэдрическое расположение становится более регулярным.

- **Воздействие:** Повышенная эффективность переноса электронов, подвижность до $1-10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, уменьшение рассеяния решетки. Запрещенная зона немного ниже (2,4-2,6 эВ) и электронный переход проще.
- **Пример:** Орторомбическая форма WO_3 более проводящая, чем моноклинная форма в высокотемпературных электродах.
- **Механизм:** Высокая симметрия уменьшает препятствия на пути электронов и улучшает транспортировку вдоль оси кристалла.

Влияние кислородных вакансий оксида вольфрама

Кислородные вакансии (например, синий или фиолетовый оксид вольфрама) приводят к появлению дефектных состояний, которые значительно изменяют транспорт электронов.

- **Эффект:** Кислородные вакансии выступают в роли доноров электронов, увеличивая концентрацию свободных электронов, и значительно улучшается проводимость (до $10-100 \text{ См}/\text{см}$). Например, фиолетовый оксид вольфрама ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) дополнительно облегчает одномерный транспорт электронов.
- **Пример:** $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ более чувствительна в газовом сенсоре, с усиленной миграцией электронов из-за дефектов.
- **Механизм:** Кислородные вакансии формируют низкие уровни донорской энергии и снижают энергию возбуждения электронов.

Кристаллическая структура наноразмерного ксантреана (например, нанопроволоки, нанолистов) усиливает эффект переноса электронов за счет морфологии.

- **Воздействие:** 1D нанопроволоки более эффективны при осевом транспорте, в то время как 2D нанолисты лучше в плоскости.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Пример:** Моноклинные кристаллические нанопроволоки WO_3 повышают эффективность разделения электронно-дырочных колец при фотокатализе.

4.3.1.2 Взаимосвязь между зонной структурой вольфрама и кристаллической структурой

Зонная структура вольфрама является специфическим проявлением его электронной структуры, которая определяет его оптические и электрические свойства и тесно связана с симметрией, длиной связи и дефектами кристаллической структуры.

Ленточная структура моноклинного вольфрама

Моноклинный вольфрам имеет запрещенную зону 2,6-2,8 эВ, который является непрямым запрещенным полупроводником.

- **Взаимосвязь:** Октаэдрический наклон приводит к низкой симметрии решетки, вершине валентной полосы (в основном состоящей из $\text{O}2\text{p}$) и нижней части полосы проводимости (в основном состоящей из $\text{W } 5\text{d}$) в разных точках зоны Бриллюэна, и электронный переход должен быть компенсирован импульсом.
- **Особенности:** Широкая запрещенная зона, поглощение света ограничено ультрафиолетовыми и ближними видимыми областями.
- **Пример:** Моноклинный WO_3 имеет умеренную эффективность в фотокатализе, но использование видимого света ограничено запрещенной зоной.
- **Механизм:** Низкая симметрия обеспечивает плохую дисперсию полосы и высокую эффективную массу носителя.

Ленточная структура ортогонального и тетрагонального вольфрама

Запрещенная зона ортогональных и тетрагональных кристаллических форм несколько ниже (2,4-2,6 эВ) и остается не прямой запрещенной зоной.

- **Взаимосвязь:** Октаэдрическое выравнивание улучшает симметрию, длина связи W-O имеет тенденцию быть равномерной, дисперсия полосы усиливается, а запрещенная зона немного уже.
- **Особенности:** Немного расширен диапазон поглощения света, а проводимость улучшена.
- **Пример:** Орторомбическая форма WO_3 лучше работает в высокотемпературных оптоэлектронных устройствах.
- **Механизм:** Высокая симметрия уменьшает расщепление зонного вырождения, облегчая переходы электронов.

Ленточная структура из гексагонального желтого триоксида вольфрама

Гексагональная кристаллическая форма ($\text{P}6/\text{mmm}$) имеет запрещенную зону около 2,7 эВ и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

специальную одномерную структуру канала.

- **Взаимосвязь:** октаэдр WO_6 окружен шестиугольным каналом, и распределение электронного состояния вдоль оси z является более непрерывным, и в локальной области может быть прямая запрещенная зона.
- **Особенности:** Высокая эффективность разделения электронных дырок и уникальные оптические свойства.
- **Пример:** Гексагональный WO_3 более эффективен при фотокатализе, чем моноклинный.
- **Механизм:** Пористая структура оптимизирует расположение полос и снижает скорость рекомбинации носителей.

Кислородные вакансии оксида вольфрама и зонная структура

Кислородные вакансии (например, $W_{20}O_{58}$ или $W_{18}O_{49}$) значительно изменяют структуру зоны.

- **Взаимосвязь:** Кислородные вакансии вносят уровни энергии дефектов (на 0,1-0,5 эВ ниже зоны проводимости), сжимают запрещенную зону (2,2-2,5 эВ) и могут превратиться в прямую запрещенную зону.
- **Особенности:** Поглощение света красным смещением в видимую область света, повышенная проводимость.
- **Пример:** $W_{18}O_{49}$ имеет более широкий диапазон отклика в фотоприемниках.
- **Механизм:** Состояния дефектов обеспечивают дополнительные электронные каналы перехода.

4.3.2 Взаимосвязь между структурой кристалла вольфрама и плоскостью переноса ионов

Кристаллическая структура желтого триоксида вольфрама (WO_3) не только влияет на перенос электронов, но и играет решающую роль в его свойствах по транспортировке ионов. Транспорт ионов имеет решающее значение в таких областях, как электрохрома вольфрама, хранение энергии (например, литиевые батареи) и датчики. Кристаллические структуры неразрывно связаны с процессами диффузии ионов и встраивания/выброса через свойства канала, симметрию и состояния дефектов. Ниже приведен подробный анализ влияния ионной диффузии и введения/выброса ионов на стабильность конструкции.

4.3.2.1 Влияние кристаллической структуры вольфрама на диффузию ионов

Ионная диффузия относится к миграции ионов (например, H^+ , Li^+ , Na^+) в кристаллической решетке желтого триоксида вольфрама, и ее эффективность напрямую контролируется кристаллической структурой, включая кристаллическую форму, размер канала и дефекты.

Моноклинный вольфрам с ионной диффузией

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Моноклинный вольфрам является основной формой при комнатной температуре, а его октаэдр WO_6 соединен под тем же углом, образуя трехмерную сеть.

- **Эффекты:** Моноклинная кристаллическая форма имеет низкую симметрию решетки, октаэдрический наклон приводит к узким и прерывистым каналам и низкие коэффициенты ионной диффузии (около 10^{-12} - 10^{-11} см²/с). Например, диффузия Li^+ в моноклинной форме ограничена, а путь миграции извилист.
- **Пример:** В электрохромизме скорость встраивания Li^+ низкая, а время отклика хромохрома больше.
- **Механизм:** Низкая симметрия и плотно упакованный октаэдр препятствуют прохождению ионов, а диффузия в основном зависит от щелей решетки.

Орторомбический и тетрагональный вольфрам с ионной диффузией

Орторомбическая кристаллическая форма ($Pnma$) и тетрагональная кристаллическая форма ($P4/nmm$) формируются при высоких температурах, а октаэдрическое расположение более регулярно.

- **Эффекты:** Улучшается симметрия, решетчатые каналы становятся немного шире, а коэффициент ионной диффузии увеличивается (около 10^{-11} - 10^{-10} см²/с). Канал оси C тетрагональной кристаллической формы более открыт, а миграция ионов более плавная.
- **Пример:** Орторомбическая форма WO_3 демонстрирует хорошие диффузионные характеристики Li^+ в высокотемпературных ионных проводниках.
- **Механизм:** Высокая симметрия снижает диффузионный барьер и улучшает связность каналов.

Гексагональный кристаллический вольфрам с ионной диффузией

Гексагональный вольфрам ($P6/mmm$) имеет уникальную гексагональную структуру пор.

- **Эффекты:** диаметр пор составляет около 2-3 Å, а по оси c образуется одномерный канал, а коэффициент диффузии ионов значительно увеличивается (до 10^{-10} - 10^{-9} см²/с). Например, скорость миграции H^+ или Li^+ в гексагональной форме значительно выше, чем при моноклинной форме.
- **Пример:** Гексагональный WO_3 В электродах литиевых батарей диффузия Li^+ происходит быстро, а характеристики заряда и разряда превосходны.
- **Механизм:** Структура с открытыми порами обеспечивает прямую траекторию и снижает сопротивление диффузии.

Кислородные вакансии оксида вольфрама и ионная диффузия

Кислородные вакансии (например, $W_{20}O_{58}$ или $W_{18}O_{49}$) изменяют структуру решетки и влияют на

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

диффузию ионов.

- **Эффект:** Кислородные вакансии увеличивают решетчатые пустоты и увеличивают коэффициент диффузии (10^{-10} - 10^{-9} см²/с). Например, фиолетовый оксид вольфрама ($W_{18}O_{49}$) дополнительно облегчает транспортировку ионов.
- **Пример:** $W_{20}O_{58}$ В электрохромном встраивании H^+ происходит быстро, а время отклика короткое.
- **МЕХАНИЗМ:** Кислородные вакансии действуют как дополнительные каналы для снижения энергетического барьера ионной подвижности.

Морфология оксида вольфрама и ионная диффузия

Кристаллическая структура наноразмерного желтого триоксида вольфрама (например, нанотрубок, полых сфер) усиливает эффект диффузии ионов за счет морфологии.

- **Воздействие:** Нанотрубки обеспечивают одномерные каналы, полые сферы увеличивают внутреннее пространство диффузии, а эффективность диффузии ионов повышается.
- **Пример:** Моноклинные кристаллические нанотрубки WO_3 значительно увеличивают скорость диффузии Na^+ в суперконденсаторах.

4.3.2.2 Влияние процесса интеркаляции/экстракции ионов на структурную стабильность кристаллов вольфрама

Ионная интеркаляция и экстракция (например, H^+ , Li^+ , Na^+) являются основными процессами желтого триоксида вольфрама в электрохимических приложениях и могут оказывать краткосрочное и долгосрочное воздействие на стабильность кристаллической структуры, включая объемное расширение, фазовый переход и накопление дефектов.

Стабильность моноклинного вольфрама

Моноклинный вольфрам представляет собой структурные проблемы во время интеркаляции/экстракции ионов.

- **Эффекты:** При интеркалировании небольшого количества ионов (например, Li_xWO_3 с $x < 0,1$) параметры решетки немного расширяются (a, b, c увеличиваются примерно на 0,1-0,5%), а моноклинная кристаллическая форма остается стабильной. Большое количество вложений (например, $x > 0,3$) может вызывать локальные фазовые переходы к тетрагональным или аморфным формам.
- **Пример:** В электрохромном встраивании H^+ превращается WO_3 в H_xWO_3 , и после нескольких циклов в решетке могут появиться микротрещины.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Механизм:** Интеркаляция ионов вызывает растяжение связи W-O, что усугубляет октаэдрические искажения. Отслоение восстанавливает конструкцию, но повторные нагрузки могут привести к усталости.

Стабильность ортогонального и тетрагонального вольфрама

Ортогональные и тетрагональные кристаллические формы при высоких температурах обладают сильной приспособляемостью к интеркаляции ионов.

- **Эффекты:** Решетчатый канал широкий, объемное расширение, вызванное интеркаляцией ионов, невелико ($<0,3\%$), а кристаллическая форма остается стабильной. Однако осыпание при высоких температурах может ускорить потерю кислорода и образование дефектов.
- **Пример:** Орторомбическая форма WO_3 в высокотемпературных ячейках не происходит существенного изменения кристаллической формы после встраивания Li^+ .
- **Механизм:** Высокая симметрия распределяет напряжение и снижает структурные повреждения.

Стабильность гексагонального желтого триоксида вольфрама

Пористая структура гексагональной кристаллической формы обладает отличной приспособляемостью к введению/вытеснению ионов.

- **Воздействие:** Поры вмещают ионы, минимальное объемное расширение ($<0,2\%$) и высокую кристаллическую стабильность. После нескольких циклов отверстие может быть немного заблокировано, но общая структура сохраняется.
- **Пример:** Гексагональная кристаллическая форма WO_3 сохраняет свою кристаллическую форму после сотен зарядок и разрядов в литиевых батареях.

Стабильность структуры кислородного вакансия оксида вольфрама

Кислородно-вакантный ксантреан (например, $W_{18}O_{47}F$) проявляет различное поведение при интеркаляции/вытеснении ионов.

- **Воздействие:** Кислородные вакансии обеспечивают дополнительные сайты интеркаляции с хорошей начальной стабильностью. Однако большое количество ионов может еще больше разрушить кристаллическую решетку, в результате чего необратимая фаза становится аморфной или металлическим вольфрамом.
- **Механизм:** Состояние дефекта увеличивает ионную емкость, но ослабляет структурную целостность.

Долгосрочное воздействие на стабильность

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Объемный эффект:** Повторное внедрение/вытеснение вызывает циклы расширения-сжатия решетки, накапливая микротрещины или дефекты границ зерен.
- **Риск фазового перехода:** высокие концентрации интеркаляции ионов могут вызывать необратимые фазовые переходы (например, моноклинные $\rightarrow$ тетрагон).
- **Химические изменения:** Ионы (например, H^+) могут вступать в реакцию с кислородом с образованием воды или состояния с низким содержанием кислорода WO_3 , разрушая кристаллическую решетку.

Влияние рельефа

Наноструктуры (например, нанолисты, нанотрубки) облегчают проблемы стабильности за счет большой удельной площади поверхности и гибкости.

- **Воздействие:** нанолисты рассеивают напряжение, нанотрубки буферизируют расширение, а стабильность лучше, чем у блоков.
- **Пример:** Моноклинные нанолисты WO_3 имеют более длительный срок службы в батареях.

Контактная информация приложения

- Шестиугольные формы подходят для высоких требований к стабильности цикла (например, для аккумуляторов).
- Моноклинные формы используются для кратковременного транспорта ионов (например, электрохромные).
- Структура кислородных вакансий должна быть оптимизирована для обеспечения баланса емкости и стабильности.

4.3.3 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и свойствами поверхности

Кристаллическая структура триоксида желтого вольфрама (WO_3) тесно связана с его поверхностными свойствами, включая адсорбционную способность, электронное состояние поверхности и химическую активность, которые напрямую влияют на его характеристики в катализе, датчиках и хранении энергии. Кристаллическая структура неразрывно связана с этими свойствами, определяя поверхностную атомную координацию, экспозицию кристаллической плоскости и распределение дефектов. Ниже приведен подробный анализ как поверхностной адсорбции, так и поверхностного электронного состояния.

4.3.3.1 Влияние кристаллической структуры вольфрама на поверхностную адсорбцию

Поверхностная адсорбция относится к процессу присоединения молекул или ионов (таких как

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

H₂O, O₂, CO и т. д.) к поверхности желтого триоксида вольфрама, а его эффективность контролируется кристаллической структурой, включая влияние кристаллической формы, открытых кристаллических плоскостей и дефектов.

Моноклинный вольфрам с поверхностной адсорбцией

Моноклинный желтый триоксид вольфрама (пространственная группа P2₁/n) является доминирующей формой при комнатной температуре, а его октаэдрический наклон WO₆ образует регулярную, но компактную трехмерную сеть.

- **Эффекты:** Обнаженные на поверхность кристаллические плоскости (например, (002), (020)) имеют высокую атомную плотность, ограниченное число координационных ненасыщенных атомов вольфрама (W⁶⁺) и атомов кислорода (O²⁻), небольшое количество адсорбционных участков и удельную площадь поверхности обычно 2-5 м²/г (объем). Адсорбционная способность умеренная, в основном за счет физической адсорбции.
- **Пример:** Моноклинный WO₃ демонстрирует умеренную адсорбцию к молекулам H₂O, что делает его пригодным для датчиков влажности.
- **Механизм:** Низкая симметрия приводит к плоской поверхности с равномерным, но разреженным распределением хемосорбционных участков (например, W⁶⁺-O мостов).

Ортогональный и тетрагональный вольфрам с поверхностной адсорбцией

Орторомбическая кристаллическая форма (Pnma) и тетрагональная кристаллическая форма (P4/nmm) формируются при высоких температурах, а октаэдрическое расположение более регулярно.

- **Эффекты:** Улучшенная симметрия, более плоские открытые кристаллические плоскости (например, тетрагональная кристаллическая форма (001)), немного увеличенная координация ненасыщенных участков и немного большая удельная поверхность (5-10 м²/г). Немного улучшенная адсорбционная способность, особенно для полярных молекул (например, NH₃).
- **Пример:** Орторомбическая форма WO₃ усиливает адсорбцию O₂ при высоких температурах, что подходит для носителей катализаторов.
- **Механизм:** Высокая симметрия увеличивает поверхностную регулярность и более равномерное распределение хемосорбционных сайтов.

Адсорбция триоксида вольфрама гексагонального кристаллического желтого цвета с поверхностью

Гексагональный вольфрам (P6/mmm) имеет уникальную гексагональную структуру пор.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Воздействие:** Отверстие в порах подвергается воздействию поверхности (например, кристаллической плоскости (001)), а удельная площадь поверхности значительно увеличивается (10-30 м²/г), что обеспечивает большое количество участков адсорбции. Внутренние каналы дополнительно повышают способность удерживать молекулы и обладают сильной адсорбцией к малым молекулам (таким как H₂ и CO).
- **Пример:** Гексагональный WO₃ обладает высокой чувствительностью к адсорбции CO в газовых датчиках.
- **Механизм:** Открытые поры и поверхностная координация ненасыщенных атомов (например, W⁶⁺) работают синергетически, способствуя физической и химической адсорбции.

Кислородные вакансии на основе оксида вольфрама и поверхностная адсорбция

Кислородные вакансии (например, W₂₀O₅₈ или W₁₈O₄₉) изменяют кристаллическую структуру и значительно улучшают поверхностную адсорбционную способность.

- **Эффекты:** Кислородные вакансии обнажают больше атомов вольфрама (W⁵⁺ или W⁴⁺), образуя сильные адсорбционные участки и увеличивая удельную площадь поверхности (20-50 м²/г). Например, игольчатая структура и трещины W₁₈O₄₉ еще больше усиливают адсорбционную способность.
- **Пример:** W₂₀O₅₈ обладает превосходной адсорбцией по отношению к NO₂ и используется для обнаружения газов.
- **Кислородные** вакансии действуют как сайты кислоты Льюиса для усиления хемосорбции электрон-донорных молекул (например, NH₃).

4.3.3.2 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и электронным состоянием поверхности

Поверхностное электронное состояние относится к электронному распределению и характеристикам энергетического уровня атомов на поверхности желтого триоксида вольфрама, что напрямую влияет на его каталитическую активность, оптические свойства и электрохимическое поведение и тесно связано с кристаллической структурой.

Поверхностное электронное состояние моноклинного вольфрама

Поверхность моноклинного вольфрама состоит из правильного октаэдра WO₆.

- **Взаимосвязь:** Электронные облака на поверхности W⁶⁺ и O²⁻ распределены равномерно, верхняя часть валентной зоны состоит из орбиталей O2p, а нижняя часть зоны проводимости состоит из орбиталей W 5d. Поверхностная запрещенная зона согласуется с объемной (2,6-2,8 эВ), и существенного состояния дефекта нет.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Характеристики:** Низкая поверхностная электронная активность и ограниченная способность к переносу электронов.
- **Механизм:** Низкая симметрия делает электронное состояние поверхности дисперсионным бедным, не имеющим дополнительных энергетических уровней.

Поверхностные электронные состояния ортогонального и тетрагонального вольфрама

Ортогональные и тетрагональные формы кристаллов более симметричны, а структура поверхности более регулярна.

- **Взаимосвязь:** Октаэдрическое выравнивание приводит к более равномерной длине связи W-O на поверхности, более равномерному распределению электронных облаков и несколько более узкой запрещенной зоне (2,4-2,6 эВ). На поверхности может появиться небольшое количество поверхностных дефектных состояний.
- **Особенности:** Эффективность поверхностного переноса электронов немного увеличивается, а активность усиливается.
- **Пример:** Орторомбическая поверхность WO_3 имеет более быструю миграцию электронов при высокотемпературном катализе.
- **Механизм:** Высокая симметрия уменьшает рассеяние электронов и оптимизирует электронное состояние поверхности.

Поверхностное электронное состояние гексагонального желтого триоксида вольфрама

Пористая структура гексагональной кристаллической формы придает поверхности уникальные электронные свойства.

- **Взаимосвязь:** Открытые W^{6+} и O^{2-} поры образуют локальный центр заряда с поверхностной запрещенной зоной около 2,7 эВ, что может привести к неглубокому выражению. Распределение электронов более непрерывно вдоль направления канала.
- **Особенности:** Высокая поверхностная электронная активность, повышенная эффективность разделения электронных дырок.
- **Пример:** Гексагональные поверхности WO_3 быстрее реагируют на фотоэлектрическое детектирование.
- **Механизм:** Пористая структура оптимизирует путь электронов и снижает скорость рекомбинации.

Кислородные вакансии оксида вольфрама и электронное состояние поверхности

Кислородные вакансии (например, $W_{20}O_{58}$ или $W_{18}O_{48}$) значительно изменяют электронное состояние поверхности.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Взаимосвязь:** Кислородные вакансии обнажают W^{5+} или W^{4+} , вносят уровни энергии дефектов (на 0,1-0,5 эВ ниже зоны проводимости) и сужают запрещенную зону (2,2-2,5 эВ). Концентрация электронов на поверхности увеличивается, а проводимость увеличивается.
- **Характеристики:** Поверхностные электроны чрезвычайно активны, и они легко переносятся с адсорбированными молекулами.
- **Пример:** поверхности $W_{18}O_{49}$ сильно реагируют на электроны NO_2 в газовом сенсоре.
- **Механизм:** Состояние дефекта обеспечивает дополнительные электронные каналы, которые облегчают поверхностные реакции.

4.3.4 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и механическими свойствами

Механические свойства желтого триоксида вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO_3), такие как твердость, модуль упругости и сопротивление разрушению, тесно связаны с его кристаллической структурой. Кристаллическая структура определяет реакцию желтого триоксида вольфрама под действием силы через атомное расположение, прочность связи и распределение дефектов. Эта связь анализируется ниже с точки зрения кристаллической формы, морфологии и дефектов.

Механические свойства моноклинного вольфрама

Моноклинный желтый триоксид вольфрама (пространственная группа $P2_1/n$) является основной формой при комнатной температуре, а октаэдр WO_6 соединяется под тем же углом, образуя трехмерную сеть.

- **Соединение:** Октаэдрический наклон приводит к низкой симметрии решетки, неравномерному распределению связей W-O (энергия связи около 600-700 кДж/моль), умеренной твердости (около 4-5 по шкале Мооса) и модулю упругости около 100-150 ГПа. Граничное скольжение зерен затруднено, а сопротивление разрушению ограничено.
- **Пример:** Моноклинные блоки WO_3 демонстрируют хрупкость при испытаниях на сжатие и склонны к разрушению вдоль границ зерен.
- **Механизм:** Низкая симметрия концентрирует напряжение в области октаэдрических искажений, снижая устойчивость к деформации.

Механические свойства ортогонального и тетрагонального вольфрама

Орторомбическая кристаллическая форма ($Pnma$) и тетрагональная кристаллическая форма ($P4/nmm$) формируются при высоких температурах, а октаэдрическое расположение более регулярно.

- **Соединение:** Улучшена симметрия, распределение связей W-O более равномерное, твердость немного увеличена (около 5 по шкале Мооса), а модуль упругости может

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

достигать 150-200 ГПа. Тетрагональная кристаллическая форма более жесткая в направлении оси С.

- **Пример:** Орторомбические тонкие пленки WO_3 обладают лучшей стойкостью к деформации при высоких температурах, чем моноклинные пленки.
- **Механизм:** Высокая симметрия рассеивает напряжение и снижает локальную концентрацию напряжений.

Механические свойства гексагонального желтого триоксида вольфрама

Гексагональная кристаллическая форма ($P6_3/mmm$) имеет гексагональную пористую структуру.

- **Соединение:** Поры имеют пониженную кристаллическую плотность (около $7,1 \text{ г/см}^3$, ниже моноклинной $7,16 \text{ г/см}^3$) и немного меньшую твердость (около 3,5-4,5 по шкале Мооса), но являются более гибкими, поскольку поры смягчают напряжения. Модуль упругости составляет около 80-120 ГПа.
- **Пример:** Шестигранные нанопроволоки WO_3 демонстрируют некоторую ударную вязкость при испытаниях на изгиб.
- **Механизм:** Открытая структура поглощает напряжение и уменьшает распространение трещин.

Кислородные вакансии оксида вольфрама и механические свойства

Кислородные вакансии (например, $W_{20}O_{58}$ или $W_{18}O_{48}$) изменяют кристаллическую структуру и влияют на химические свойства.

- **Соединение:** Кислородные вакансии вносят дефекты, снижают плотность связи W-O, значительно снижают твердость (около 3-4 по шкале Мооса) и уменьшают модуль упругости (50-100 ГПа). Например, игольчатая структура $W_{18}O_{49}$ подвержена поломке.
- **Пример:** $W_{20}O_{58}$ подвержен крошению при механическом шлифовании.
- **Механизм:** Дефекты разрушают целостность решетки и увеличивают точки концентрации напряжений.

4.3.5 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и оптическими свойствами

Оптические свойства триоксида желтого вольфрама, включая поглощение света, показатель преломления и электрохромные свойства, тесно связаны с его кристаллической структурой. Кристаллическая структура определяет взаимодействие фотонов с материалами через зонную структуру и свойства поверхности.

Оптические свойства моноклинного вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Моноклинный вольфрам имеет непрямую запрещенную зону (2,6-2,8 эВ).

- **Соединение:** Октаэдрический наклон делает электронное облако распределенным неравномерно, а поглощение света происходит в основном в ультрафиолетовой и ближней видимой областях (<450 нм), которая имеет светло-желтый цвет. Показатель преломления составляет около 2,2-2,4, а электрохромный отклик умеренный (цвет меняется от желтого до сине-зеленого).
- **Пример:** Monoclinic WO₃ имеет стабильную, но более медленную эффективность обесцвечивания в умном стекле.
- **Механизм:** Низкая симметрия приводит к плохой дисперсии полосы и ограниченной эффективности оптического перехода.

Оптические свойства ортогонального и тетрагонального вольфрама

Ортогональные и тетрагональные кристаллические формы более симметричны, а запрещенная зона немного уже (2,4-2,6 эВ).

- **Контакт:** Светопоглощающий край слегка смещен в красную сторону (до 480 нм), желтовато-оранжевый цвет. Показатель преломления немного выше (2,3-2,5), а скорость электрохромного отклика выше.
- **Пример:** Орторомбическая форма WO₃ проявляет более широкий световой отклик в высокотемпературной оптике.
- **Механизм:** Высокая симметрия усиливает непрерывность полосы и способствует возбуждению фотонов.

Оптические свойства гексагонального кристаллического желтого триоксида вольфрама

Гексагональная структура пор придает ему уникальные оптические свойства.

- **Контакт:** Запрещенная зона составляет около 2,7 эВ, а эффективность поглощения света повышается за счет рассеяния пор, а цвет светло-желтый. Отличные электрохромные свойства благодаря более быстрой интеркаляции ионов.
- **Пример:** Гексагональная форма WO₃ имеет высокую скорость использования света в фотокатализе.
- **Механизм:** Пористая структура оптимизирует путь фотонов и снижает скорость электронно-дырочной рекомбинации.

Кислородные вакансии оксида вольфрама и оптические свойства

Кислородные вакансии (например, W₂₀O₅₈ или W₁₈O₄₈) значительно изменяют оптические свойства.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Контакты:** Состояния дефекта уменьшают запрещенную зону (2,2-2,5 эВ), смещают поглощение света в красную область в видимую область (500-600 нм) и затемняют цвет (например, синий или фиолетовый). Электрохромный отклик происходит быстрее.
- **Механизм:** Уровни энергии дефекта обеспечивают дополнительные пути перехода.

4.3.6 Взаимосвязь между кристаллической структурой вольфрама и каталитическими свойствами

Каталитические свойства триоксида желтого вольфрама, включая фотокаталитические, электрокаталитические и термокаталитические свойства, тесно связаны с его кристаллической структурой. Кристаллическая структура определяет каталитическую эффективность за счет поверхностно-активных центров, переноса электронов и адсорбционной способности.

Каталитические свойства моноклинного вольфрама

Моноклинный WO_3 имеет ограниченный поверхностно-активный центр.

- **Контакт:** Запрещенная зона 2,6-2,8 эВ, фотокатализ ограничен ультрафиолетовым излучением, умеренная поверхностная адсорбционная способность (удельная площадь поверхности 2-5 м²/г). Каталитическая активность в основном зависит от сайтов W^{6+} и O^{2-} .
- **Механизм:** Низкая симметрия ограничивает разделение электронных дырок, а поверхностные локусы распределены редко.

Каталитические свойства ортогонального и тетрагонального вольфрама

Ортогональные и тетрагональные кристаллические формы имеют высокую симметрию и более ровную поверхность.

- **Подключение:** Запрещенная зона немного уже (2,4-2,6 эВ), фотокаталитическая эффективность немного увеличена, поверхностные участки равномерно распределены, а термокаталитическая активность повышена.
- **МЕХАНИЗМ:** Высокая симметрия способствует переносу электронов, и поверхностно-активный центр более эффективен.

Каталитические свойства гексагонального желтого триоксида вольфрама

Пористая структура гексагональной кристаллической формы значительно улучшает каталитические характеристики.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Соединение:** Высокая удельная площадь поверхности ($10-30 \text{ м}^2/\text{г}$) и поры обеспечивают большое количество адсорбционных участков, высокую эффективность разделения электронных дырок и отличную фотокаталитическую активность.
- **Механизм:** Поры усиливают молекулярную адсорбцию и утилизацию фотонов.

Кислородные вакансии оксида вольфрама и каталитические свойства

Кислородные вакансии (например, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ или $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{F}$) значительно увеличивают каталитическую активность.

- **Контакт:** Кислородные вакансии обнажают $\text{W}^{5+}/\text{W}^{4+}$, образуя сильно активный центр, уменьшая запрещенную зону ($2,2-2,5 \text{ эВ}$) и фотокаталитическое расширение на видимый свет. Большая удельная поверхность.
- **Механизм:** Состояние дефекта способствует переносу электронов и усиливает адсорбцию и реакцию.

4.4 Экспериментальное определение кристаллической структуры вольфрама

Определение кристаллической структуры желтого триоксида вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO_3) является основой для изучения его свойств и применений, опираясь на различные экспериментальные методы для выявления атомного расположения, параметров решетки и фазовых характеристик. Рентгеновская дифракция (XRD) и нейтронная дифракция — это две основные технологии, которые предоставляют подробную информацию о кристаллической структуре с помощью различных принципов. Будут подробно рассмотрены принципы и применение рентгеновской дифракции, а также роль нейтронной дифракции в определении структуры желтого триоксида вольфрама.

4.4.1 Принципы технологии рентгеновской дифракции

Рентгеновская дифракция (XRD) является наиболее часто используемым методом определения структуры кристаллов желтого триоксида вольфрама, который использует интерференционный эффект рентгеновских лучей и рассеяние атомов в кристалле для получения такой информации, как параметры решетки, пространственные группы и положения атомов.

Рентгеновская дифракция основана на законе Брэгга ($n\lambda = 2d \sin\theta$), где:

- λ : длина волны рентгеновских лучей (обычно используемое излучение $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).
- d : Расстояние между кристаллическими плоскостями.
- θ : Угол падения и угол плоскости кристалла.
- n : дифракционный порядок (целое число). Когда рентгеновские лучи облучают кристалл вольфрама, атомы рассеивают его, и рассеянные волны, удовлетворяющие условиям Брэгга, создают конструктивную интерференцию, образуя дифракционные пики.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Положение (угол 2θ), интенсивность и форма дифракционных пиков отражают информацию о кристаллической структуре.

Экспериментальный процесс применения метода рентгеновской дифракции

- А. **Подготовка образца:** Поместите образец триоксида вольфрама желтого цвета (например, порошок, тонкую пленку или монокристалл) на предметный столик образца, чтобы обеспечить плоскую поверхность. Образцы порошка необходимо измельчить до микронного масштаба, чтобы уменьшить ориентацию предпочтений.
- Б. **Рентгеновское облучение:** монохроматические рентгеновские лучи производятся с использованием рентгеновской трубки (например, мишени Cu) для облучения образца, вращения образца или детектора для сканирования под разными углами (2θ обычно составляет 5° - 90°).
- В. **Сбор данных:** Детектор записывает интенсивность и положение дифракционных пиков для создания дифракционной картины.
- Г. **Анализ данных:**
 - О **Положение пика:** Рассчитайте расстояние между плоскостями кристалла d в соответствии с законом Брэгга и определите кристаллическую систему и параметры решетки.
 - О **Пиковая интенсивность:** отражает положение атома и плоскую плотность и используется для структурного усовершенствования.
 - О **Форма пика:** Анализируется размер зерна (по формуле Шеррера) и напряжение.

Применение технологии рентгеновской дифракции в желтом триоксиде вольфрама

- **Идентификация кристаллической формы:** Вольфрам имеет характерные дифракционные пики в моноклинном ($P2_1/n$), орторомбическом ($Pnma$) или гексагональном ($P6/mmm$). Например, пики (002), (020) и (200) моноклинной кристаллической формы проявляются на $2\theta \approx 23,1^\circ$, $23,6^\circ$ и $24,4^\circ$ (Cu K α) соответственно.
- **Параметры решетки:** $a=7,306 \text{ \AA}$, $b=7,540 \text{ \AA}$, $c=7,692 \text{ \AA}$ и $\beta=90,91^\circ$ моноклинной кристаллической формы определяли путем уточнения дифракционных данных.
- **Исследования фазовых переходов:** дифрактометр может отслеживать переход моноклинных $\rightarrow$ ортогональных $\rightarrow$ тетрагональных кристаллических форм по мере повышения температуры.
- **Анализ дефектов:** Кислородные вакансии (например, $W_{20}O_{58}$) вызывают небольшое смещение положения пика или изменение интенсивности.

Преимущества и ограничения методов рентгеновской дифракции

- **Преимущества:** Популяризация оборудования, простота в эксплуатации, подходит для быстрого определения кристаллической формы и параметров; Чувствителен к тяжелым элементам (например, вольфраму) и обладает сильным дифракционным сигналом.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Ограничения:** слабая рассеивающая способность легких элементов (например, кислорода), а также сложность точного определения положения атомов кислорода; Ограниченное разрешение для сложных структур или нанообразцов.

При исследовании прокаливания триоксида желтого вольфрама паравольфрамом паравольфрама паравольфрама аммония XRD подтвердила, что продукт является моноклинным при 500°C, пиковое положение согласуется со стандартной картой (JCPDS 43-1035), а размер зерна оценивается в 50-100 нм по формуле Шеррера.

4.4.2 Применение технологии дифракции нейтронов при определении структуры

Нейтронная дифракция позволяет получить подробную информацию о структуре кристаллов вольфрама за счет рассеяния нейтронов и ядер, что особенно полезно при определении положения и дефектной структуры легких элементов, таких как кислород.

Дифракция нейтронов также основана на законе Брэгга ($n\lambda = 2d \sin\theta$), но вместо рентгеновских лучей используется пучок нейтронов (обычно 0,5-5 Å). Нейтроны взаимодействуют с ядром, рассеиваются независимо от атомного номера и чувствительны к легким элементам, таким как кислород. Нейтроны также обладают свойствами магнитного рассеяния, которые могут быть использованы для исследования магнитных структур (аромат вольфрама диамагнитный, эта функция используется редко).

Экспериментальный процесс метода нейтронной дифракции

- Подготовка образцов:** Образцы вольфрама должны представлять собой порошки или монокристаллы с большим объемом (обычно несколько граммов) из-за низкого потока пучка нейтронов. Образец должен быть упакован в контейнер без поглощения нейтронов (например, в ванадиевый бак).
- Нейтронное облучение:** горячие или холодные нейтроны генерируются в источнике нейтронов (например, в ядерном реакторе или источнике расщепления), монохроматизируются для облучения образца, а дифракционные данные собираются под углом сканирования (2θ).
- Сбор данных:** Дифракционные пики регистрируются с помощью нейтронного детектора (например, счетчика ^3He) для получения спектров с высоким разрешением.
- Анализ данных: уточнение Ритвельда:** подгонка дифракционной картины для определения параметров решетки, атомных положений и занятости. **Положение кислорода:** Точное определение координат и параметров тепловой вибрации атомов кислорода. **Дефектный анализ:** обнаружение распределения кислородных вакансий или легированных атомов.

Применение метода дифракции нейтронов в желтом триоксиде вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Позиционирование атомов кислорода:** нейтронная дифракция обладает сильной способностью к рассеянию атомов кислорода, что позволяет точно определить положение по Вайкоффу (например, положение 4e) атомов кислорода в моноклинной кристаллической форме и разрешить разницу между кислородом мостика и концевым кислородом.
- **Подтверждение кристаллической формы:** Верификация пространственных групп и параметров решетки моноклинических, ортогональных или гексагональных кристаллических форм. Например, пористая структура гексагональной кристаллической формы подтверждает характеристики канала по оси C за счет дифракции нейтронов.
- **Анализ кислородных вакансий:** В $W_{20}O_{58}$ или $W_{18}O_{49}$ нейтронная дифракция количественно определяет долю кислородных вакансий (например, кислородный индекс 2,9 или 2,72), выявляя влияние дефектов на кристаллическую решетку.
- **Исследования фазовых переходов:** проследить переход от низкотемпературной триклинной (P1) к моноклинной кристаллической форме и проанализировать атомную перегруппировку кислорода.
- **Наноструктура:** В сочетании с рассеянием нейтронов были изучены поверхностные дефекты и граничные характеристики зерен нано-ксантрета.

Преимущества и ограничения нейтронной дифракции

- **Преимущества:** Чувствителен к легким элементам (таким как кислород), подходит для точного определения положения и динамики атомов кислорода в желтом триоксиде вольфрама; Проникает в толстые образцы и подходит для объемного анализа; Могут быть обнаружены кислородные вакансии и допинговые эффекты.
- **Ограничения:** Источники нейтронов малочисленны, а стоимость экспериментов высока; Требуются большие объемы образцов; Разрешение антитяжелых элементов, таких как вольфрам, не так хорошо, как у дифрактометра.

Взаимодополняемость методов дифракции нейтронов с дифрактометром

- **XRD:** Быстрое определение кристаллической формы и параметров решетки для локализации тяжелых элементов, таких как вольфрам.
- **Дифракция нейтронов:** Точное определение положения атомов кислорода и дефектов, подходит для анализа сложной структуры.
- **Комбинированное использование:** XRD обеспечивает предварительную структуру, дифракционное измельчение нейтронов, локализацию кислорода и дефектов. Например, параметры решетки моноклинной формы WO_3 определяются с помощью дифракции XRD, а параметры тепловой вибрации атома кислорода оптимизируются с помощью дифракции нейтронов.

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 Желтый триоксид вольфрама

Глава 5 Физико-химические свойства триоксида желтого вольфрама

Физические и химические свойства желтого триоксида вольфрама (WO_3) являются важным оксидом переходного металла и напрямую определяют его потенциал применения в промышленности, научных исследованиях и высокотехнологичных областях. В этой главе мы подробно обсудим свойства триоксида желтого вольфрама и его связь с кристаллической структурой и условиями получения с трех аспектов: внешний вид и цвет, плотность/удельный вес и термическая стабильность.

5.1 Внешний вид и цвет вольфрама

Внешний вид и цвет вольфрама являются наиболее интуитивно понятными физическими свойствами, на которые влияют такие факторы, как кристаллическая структура, размер частиц, примеси и содержание кислорода, и которые демонстрируют разнообразные характеристики в различных условиях.

Особенности внешнего вида желтого триоксида вольфрама

- **Морфология:** Ароматизатор вольфрама обычно присутствует в виде порошка, а морфология частиц варьируется в зависимости от метода приготовления. Объемный желтый триоксид вольфрама является нерегулярным многогранником, а наноразмерный желтый триоксид вольфрама может быть гранулированным, чешуйчатым, линейным или цветочным.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Размер частиц:** Большинство частиц промышленного желтого триоксида вольфрама находятся на микронном уровне, а лабораторный наножелтый триоксид вольфрама может иметь размер до 10-100 нм.
- **Характеристики поверхности:** Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что плоскостность поверхности вольфрама изменяется в зависимости от кристаллической формы, поверхность моноклинной кристаллической формы была шероховатой, а гексагональная кристаллическая форма могла иметь пористые отверстия.

Цветовые характеристики желтого триоксида вольфрама

- **Типичный цвет:** Чисто желтый триоксид вольфрама имеет цвет от светло-желтого до ярко-желтого в результате того, что его запрещенная зона (2,6-2,8 эВ) поглощает ультрафиолетовый и ближний видимый свет.
- **Влияние полиморфности:**
 - **Моноклинная форма:** светло-желтая или желто-зеленая, с небольшими вариациями рассеяния света из-за октаэдрического наклона.
 - **Орторомбическая форма:** желтовато-оранжевая с несколько более узкой запрещенной зоной (2,4-2,6 эВ) и красными смещенными краями поглощения.
 - **Тетрагональная форма кристаллов:** темно-желтая, цвет углубляется за счет улучшенной симметрии.
 - **Форма кристаллов шестиугольная:** светло-желтая, рассеивание пор усиливает яркость.
- **Эффект кислородной вакансии:** Когда содержание кислорода уменьшается (например, $W_{20}O_{58}$ синий, $W_{18}O_{49}$ фиолетовый), цвет значительно меняется, а запрещенная зона уменьшается (2,2-2,5 эВ) из-за состояния дефекта, и поглощение расширяется до видимой области.
- **Эффекты примесей:** Следовые количества примесей железа (Fe) или молибдена (Mo) могут придать цвет желтовато-коричневый или серовато-желтый цвет. Например, вольфрам с 0,01% Fe немного темнее по цвету.
- **Влияние температуры препарата:** высокотемпературный прокат ($>740^{\circ}C$) создает ортогональную или тетрагональную кристаллическую форму, а цвет углубляется; Низкотемпературный гидротермальный метод ($<200^{\circ}C$) представляет собой в основном светло-желтые наноструктуры.
- **Эффект подготовительной атмосферы:** в восстановительной атмосфере (например, H_2) образуется синий или фиолетовый оксид вольфрама, а в окисляющей атмосфере (например, воздухе) остается желтый.

5.2 Плотность/удельный вес вольфрама

Плотность (или удельный вес) вольфрама является важным параметром его физических свойств, отражающим компактность кристаллической структуры и расположение атомов, на которое влияют кристаллическая форма и дефекты.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Определение плотности

- **Удельный вес:** плотность относительно воды, безразмерная, которая обсуждается здесь на эквивалентной основе.
- **Теоретическая плотность:** Молекулярная масса WO_3 составляет 231,84 г/моль по параметрам решетки и расчетам молекулярной массы.

Плотность моноклинного вольфрама

- **Значение:** Теоретическая плотность составляет около 7,16 г/см³, а экспериментальное значение близко к 7,1-7,2 г/см³.
- **Причина:** октаэдр WO_6 моноклинной кристаллической формы (P2₁/n) соединен коугольным путем с образованием плотной трехмерной сети, а параметры решетки (a=7,306 Å, b=7,540 Å, c=7,692 Å) определяют количество атомов на единицу объема.
- **Измерения:** Уточнение параметров решетки с помощью рентгеновской дифракции (XRD) в сочетании с расчетами массы.

Плотность ортогонального и тетрагонального вольфрама

- **Значения:** Орторомбическая форма (Pnma) составляет около 7,15 г/см³, а тетрагональная форма (P4/nmm) немного ниже (7,12-7,15 г/см³).
- **Причины:** Улучшается симметрия, октаэдрическое расположение становится более регулярным, но объем решетки немного расширяется, что приводит к небольшому снижению плотности.
- **Измерение:** Расчет после высокотемпературной дифракции подтверждает кристаллическую форму.

Плотность гексагонального желтого триоксида вольфрама

- **Значение:** около 7,1 г/см³, несколько ниже моноклинной кристаллической формы.
- **Причина:** пористая структура гексагональной кристаллической формы (P6/mmm) уменьшает массу на единицу объема, а параметры решетки (a=7,298 Å, c=3,899 Å) демонстрируют открытость.
- **Измерения:** Дифракция нейтронов в сочетании с валидацией кристаллической модели.

Вакансии и плотность кислорода оксида вольфрама

- **Значения:** Например, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ (кислородный индекс 2,9) составляет около 6,8-7,0 г/см³, а $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (кислородный индекс 2,72) ниже (около 6,5-6,8 г/см³).
- **Причины:** Кислородные вакансии уменьшают молекулярную массу и увеличивают дефекты решетки, уменьшая плотность.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Морфология и плотность оксида вольфрама

- **Наноструктуры:** Кажущаяся плотность наножелтого триоксида вольфрама (например, наночастиц, нанотрубок) ниже теоретического значения (5-6 г/см³) из-за поровых или поверхностных эффектов.
- **Блок:** близка к теоретической плотности, мало пор.

Метод измерения плотности оксида вольфрама

- **Архимед:** Погружение в жидкость для измерения объема и массы, подходит для блоков.
- **Метод вытеснения гелия:** определение истинной плотности, подходит для порошков.

5.3 Термическая стабильность желтого триоксида вольфрама

Термическая стабильность желтого триоксида вольфрама относится к его структуре и химической стабильности при высоких температурах, что тесно связано с кристаллической структурой, содержанием кислорода и условиями приготовления.

Термическая стабильность моноклинного вольфрама

- **Диапазон:** Чрезвычайно стабилен при комнатной температуре до 330°C, температура плавления 1473°C.
- **Изменение:** при температуре выше 330°C он переходит в ортогональную кристаллическую форму (Pnma), а при температуре выше 740°C — в тетрагональную кристаллическую форму (P4/nmm), но химический состав (WO₃) остается неизменным.
- **Пример:** Моноклинный WO₃ прокаливается на воздухе при температуре 500°C в течение нескольких часов, при этом структура остается неповрежденной.
- **Механизм:** Угловое соединение октаэдра WO₆ обеспечивает высокую энергию связи, а состояние насыщения кислородом предотвращает разложение.

Термическая стабильность ортогонального и тетрагонального вольфрама

- **Диапазон:** Орторомбическая кристаллическая форма стабильна при 330-740 °C, тетрагональная кристаллическая форма стабильна при 740-1473 °C.
- **Изменение:** Моноклинная кристаллическая форма восстанавливается после охлаждения до температуры ниже 330°C, что указывает на метастабильность высокотемпературной кристаллической формы.
- **Пример:** Орторомбическая форма WO₃ выдерживается в окислительной атмосфере при температуре 600°C в течение нескольких часов без разложения.
- **Механизм:** Высокосимметричное октаэдрическое расположение адаптируется к высоким температурам, но при этом сохраняется аэробная атмосфера.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Термическая стабильность гексагонального желтого триоксида вольфрама

- **Диапазон:** Стабильно при 200-600°C, выше 600°C может перейти в моноклинную кристаллическую форму.
- **Изменение:** Пористая структура легко разрушается при высоких температурах и теряет свои шестиугольные характеристики.
- **Пример:** Гексагональная форма WO_3 стабильна в гидротермальных продуктах при 400°C и становится моноклинной после прокаливания при 800°C.
- **Механизм:** Плотность пор снижается, а тепловая вибрация легко разрушает его открытую структуру.

Кислородные вакансии на основе оксида вольфрама и термическая стабильность

- **Диапазон:** Структуры кислородных вакансий (такие как $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$) более стабильны при 300-500°C и легко окисляются или разлагаются выше этого диапазона.
- **Вариация:** В окислительной атмосфере $W_{18}O_{49}$ может окисляться до WO_3 ; В восстановительной атмосфере возможно дальнейшее снижение до W или WO_2 .
- **Механизм:** Кислородные вакансии снижают энергию связи и снижают термическую стабильность.

Влияние условий приготовления на термическую стабильность оксида вольфрама

- **Атмосфера:** Окисляющая атмосфера (например, O_2) поддерживает стабильность WO_3 , восстановительная атмосфера (например, H_2) снижает стабильность.
- **Температура:** Высокая температура вызывает фазовый переход или разложение.
- **Морфология:** Из-за поверхностного эффекта термическая стабильность наноструктур ниже, чем у объемных тел.

Метод измерения термической стабильности оксида вольфрама

- **Термогравиметрический анализ (ТГА):** определение массы в зависимости от температуры для оценки точки разложения.
- **Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК):** определяет температуру фазового перехода.
- **Высокотемпературная дифракция:** отслеживание изменений полиморфности в режиме реального времени.

5.3.1 Температура плавления желтого триоксида вольфрама

Температура плавления желтого триоксида вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO_3) является важным показателем его термической стабильности, отражающим физический предел его

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кристаллической структуры при экстремально высоких температурах. Температура плавления тесно связана с формой кристалла, прочностью связи и условиями эксперимента.

Значение температуры плавления желтого триоксида вольфрама

- **Стандартная температура плавления:** Температура плавления триоксида желтого вольфрама обычно определяется равной 1473 °C (1746 K), что является температурой плавления моноклинной формы WO_3 при стандартном атмосферном давлении (0,1 МПа).
- **Экспериментальное измерение:** Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) или эксперименты в высокотемпературной печи подтвердили, что при температуре около 1473 °C желтый триоксид вольфрама перешел из твердого состояния в жидкое и потерял свою кристаллическую структуру.

Влияние кристаллической формы на температуру плавления желтого триоксида вольфрама

- **Моноклинная кристаллическая форма:** в качестве стабильной фазы при комнатной температуре, температура плавления составляет 1473 °C. Октаэдр WO_6 образован трехмерной сетью коугловых соединений, которые обеспечивают высокую энергию связи (связи W-O около 600-700 кДж/моль), что позволяет им сохранять свою структурную целостность при высоких температурах.
- **Ортогональные и тетрагональные кристаллические формы:** эти высокотемпературные фазы стабильны в диапазоне 330-740 °C (ортогонально) и 740-1473 °C (квадригон), но плавятся непосредственно вблизи точки плавления без существенных различий в температурах плавления.
- **Гексагональная кристаллическая форма:** Пористая структура гексагональной кристаллической формы может схлопнуться до моноклинной кристаллической формы при 600-800 °C, а конечная температура плавления все еще составляет 1473 °C.

Влияние условий приготовления на температуру плавления желтого триоксида вольфрама

- **Атмосфера:** В окисляющей атмосфере, такой как воздух или O_2 , температура плавления стабильна на уровне 1473°C. В восстановительной атмосфере (например, H_2) вольфрам может разлагаться на оксид вольфрама с низким содержанием кислорода (например, WO_2) или металлический вольфрам (W) при более низких температурах, а не расплавляться непосредственно.
- **Давление:** При высоком давлении температура плавления может немного повыситься, а прочность связи W-O увеличивается за счет сжатия решетки, но данных мало.
- **Примеси:** Следовые примеси (например, Fe, Mo) могут снизить температуру плавления на несколько градусов, поскольку они нарушают регулярность решетки.

Метод измерения температуры плавления вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **ДСК:** Нагрейте образец до расплавления и запишите положение эндотермического пика.
- **Высокотемпературный микроскоп:** наблюдайте за морфологическими изменениями образца и подтверждайте температуру плавления.
- **Термогравиметрический анализ (ТГА):** в сочетании с изменениями массы исключается интерференция разложения.

Механизм определения температуры плавления желтого триоксида вольфрама

Высокая температура плавления обусловлена сильной ковалентной и ионной природой связей W-O, а также плотным расположением октаэдров WO₆. При плавлении октаэдрическая сеть разрывается, и атомы переходят в неупорядоченное жидкое состояние.

5.3.2 Температура разложения вольфрама

Температура разложения желтого триоксида вольфрама относится к температуре, при которой он теряет атомы кислорода или превращается в другие соединения при определенных условиях, что тесно связано с термической стабильностью. На поведение разложения существенно влияют атмосфера и кристаллическая форма.

Значение температуры разложения вольфрама

- **Окислительная атмосфера:** В воздухе или O₂ желтый триоксид вольфрама (WO₃) не разлагается до температуры плавления (1473 °C). Его насыщенное кислородом состояние делает его химически стабильным.
- **Восстановительная атмосфера:** В атмосфере H₂ или CO температура разложения желтого триоксида вольфрама значительно снижается, и он разлагается на оксид вольфрама или вольфрам с низким содержанием кислорода
 - WO₃ → WO₂.9(W₂₀O₅₈):约 400-600°C。
 - WO₃ → WO₂: 800-1000°C。
 - WO₃ → Вт: 1000-1200°C。
- **Условия вакуума:** При низком давлении температура разложения составляет около 1200-1300°C, образуя WO₂ или летучие газы WO₃.

Влияние кристаллической формы на температуру разложения желтого триоксида вольфрама

- **Моноклинная кристаллическая форма:** стабилизирована до температуры плавления в окислительной атмосфере, при 400°C в восстановительной атмосфере может произойти потеря кислорода, и образуется синий оксид вольфрама.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Гексагональная кристаллическая форма:** пористая структура облегчает потерю кислорода в восстановительной атмосфере, а температура разложения немного ниже (около 350-500 °C).
- **Структура кислородного вакансия:** Если $W_{18}O_{49}$ находится на уровне 300-400°C, он может еще больше разложиться, потому что уже дефектен.

Влияние условий приготовления на температуру разложения желтого триоксида вольфрама

- **Атмосфера:** чем больше восстановимость (например, чем выше концентрация H_2), тем ниже температура разложения. Окисляющие атмосферы препятствуют разложению.
- **Температурный режим:** Быстрое потепление может замедлить разложение из-за кинетического запаздывания.
- **Примеси:** Температура разложения желтого триоксида вольфрама, содержащего Fe или C, снижается в восстановительных условиях из-за потери кислорода, катализируемого примесями.

Метод измерения температуры разложения вольфрама

- **ТГА:** Качество записи снижается с температурой, и определяется начальная точка разложения.
- **XRD:** высокотемпературный анализ морф продукта в режиме реального времени, таких как WO_2 или W.
- **Масс-спектрометрия (МС):** обнаружение газов (например, O_2), выделяющихся в результате разложения.

Механизм разлагания температуры желтого триоксида вольфрама

Процесс разложения представляет собой ступенчатую реакцию потери кислорода:

- $WO_3 + H_2 \rightarrow WO_{3-x} + xH_2O$ (О б р а з о в а н и е к и с л о р о д н о й в а к а н с и и)。
- $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ (полное снижение). Термодинамически снижение парциального давления кислорода приводит к разложению, которое динамически контролируется атмосферой и температурой.

5.3.3 Коэффициент теплового расширения вольфрама

Коэффициент теплового расширения (КЛТР) триоксида желтого вольфрама измеряет степень расширения его объема или длины с повышением температуры, что связано с симметрией и связующими характеристиками кристаллической структуры.

Значение коэффициента теплового расширения вольфрамового ароматизатора

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Моноклинная кристаллическая форма:**
 - Коэффициент линейного теплового расширения (α): ок. $8-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20-300°C).
 - Анизотропия: Небольшие различия по осям a, b и c (около $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по оси a, около $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по оси c), а также асимметричность решетки из-за октаэдрического наклона.
- **Орторомбическая форма:** около $7-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (330-740°C), симметрия улучшается, а расширение становится более равномерным.
- **Тетрагональная форма:** ок. $6-9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (740-1473°C), немного большее расширение по оси C.
- **Гексагональная форма:** около $10-14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, пористая структура делает расширение немного выше.

Влияние кристаллической формы на величину коэффициента теплового расширения триоксида желтого вольфрама

- **Моноклинная форма кристалла:** низкая симметрия приводит к анизотропному расширению, а жесткость связи W-O ограничивает расширение.
- **Ортогональные и тетрагональные формы кристаллов:** высокая симметрия приводит к более равномерному расширению и улучшенной способности регулировать длину связи.
- **Гексагональная кристаллическая форма:** Поры уменьшают плотность, а тепловая вибрация делает коэффициент расширения немного выше, но структура может разрушаться при высоких температурах.

Влияние условий приготовления на величину коэффициента теплового расширения вольфрама

- **Температурный диапазон:** В точке фазового перехода коэффициент расширения может резко измениться, вызывая изменения объема из-за трансформации кристаллической формы.
- **Морфология:** Нановольфрам (например, наночастицы) может иметь несколько более высокий коэффициент расширения (увеличение на 10-15%) из-за поверхностных эффектов.
- **Примеси:** Легирование (например, Na^+) может изменять прочность связи и влиять на свойства расширения.

Метод измерения значения коэффициента теплового расширения вольфрама

- **Высокотемпературная дифракция:** определите параметры решетки в зависимости от температуры и рассчитайте $\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T)$.
- **Термомеханический анализ (ТМА):** прямое измерение изменений длины образца.
- **Дилатометр:** регистрирует объемное расширение сыпучего материала.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Тепловое расширение обусловлено повышенной тепловой вибрацией связи W-O с небольшим увеличением длины связи (около 0,001-0,002 Å/100°C) при повышении температуры. Высокосимметричная кристаллическая форма уменьшает амплитуду расширения за счет равномерного распределения энергии вибрации; Отверстия или дефекты усиливают вибрационный эффект.

5.4 Растворимость желтого триоксида вольфрама

Растворимость желтого триоксида вольфрама (Yellow tungsten trioxide, WO₃) является важным аспектом его химических свойств, отражающим его стабильность и реакционную способность при различных растворителях и условиях. На растворимость существенно влияют кристаллическая структура, размер частиц и химическая среда.

Растворимость желтого триоксида вольфрама в воде

- **Растворимость:** Растворимость желтого триоксида вольфрама в чистой воде очень низкая, около 0,02 г/л (20 °C, pH≈7), что является плохо растворимым соединением.
- **Причина:** Кристаллическая структура WO₃ образуется путем конформного соединения октаэдра WO₆ с образованием стабильной трехмерной сети, а связь W-O (энергия связи составляет около 600-700 кДж/моль) не так легко разрушается молекулами воды.
- **Механизм:** Молекулы воды не могут эффективно координировать атомы вольфрама и не обладают достаточным химическим стимулом для диссоциации решетки.

Растворимость желтого триоксида вольфрама в кислых растворах

- **Слабые кислоты (например, уксусная кислота):** растворимость все еще низкая (<0,1 г/л), потому что она недостаточно кислая, чтобы разорвать связь W-O.
- **Сильные кислоты (например, HCl, H₂SO₄):** растворимость немного повышена, но все еще ограничена (примерно от 0,1 до 0,5 г/л). Некоторое количество WO₃ может быть преобразовано в растворимую вольфрамовую кислоту (H₂WO₄), но реакция протекает медленно.
- **МЕХАНИЗМ:** H⁺ в сильных кислотах атакует поверхностные атомы кислорода с образованием H₂WO₄, но внутренняя стабильность кристаллической решетки высока.

Растворимость желтого триоксида вольфрама в щелочном растворе

- **Растворимость:** Растворимость желтого триоксида вольфрама в сильных основаниях (таких как NaOH, KOH) значительно улучшается, и образуется растворимый вольфрам (например, Na₂WO₄). В 1 M NaOH растворимость может достигать десятков г/л.
- **Реакция:** $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- **Пример:** Моноклинная форма WO₃ полностью растворяется в течение нескольких часов в кипящем 10% растворе NaOH.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Механизм:** OH^- атакует связь W-O, разрушает октаэдрическую структуру и генерирует ионы WO_4^{2-} , а растворимость увеличивается с увеличением концентрации щелочи и температуры.

Растворимость вольфрама в органических растворителях

- **Растворимость:** почти нерастворим в обычных органических растворителях, таких как этанол и ацетон.
- **Причина:** Органические растворители не обладают сильной координацией и не могут диссоциировать решетку WO.

Факторы, влияющие на растворимость желтого триоксида вольфрама

- **Кристаллическая форма:** Моноклинная кристаллическая форма имеет самую низкую растворимость из-за компактной структуры, а гексагональная кристаллическая форма слабо растворяется в основании из-за пористой структуры.
- **Размер частиц:** Нано-краситель (например, 10-100 нм) имеет несколько более высокую растворимость, чем микрон, из-за своей большой удельной поверхности.
- **Температура:** Высокие температуры ускоряют растворение, особенно в щелочных условиях.
- **Кислородные вакансии:** такие как $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, который быстрее растворяется в основании из-за увеличения дефектов.

Метод измерения растворимости вольфрама

- **Гравиметрический метод:** Взвесьте массу твердых веществ до и после растворения.
- **Спектрометрия:** определение содержания вольфрама в растворе (например, ICP-MS).

5.5 Каталитические свойства триоксида желтого вольфрама

Каталитические свойства триоксида желтого вольфрама включают фотокаталитические, электрокаталитические и термокаталитические свойства, которые являются основными свойствами желтого вольфрама как функционального материала, тесно связанными с кристаллической структурой, поверхностными свойствами, удельной площадью поверхности и электронным состоянием. Благодаря этим свойствам он широко используется в сферах фотолитизации воды с получением водорода (скорость производства водорода > 1 ммоль/г·г), разложения загрязняющих веществ (эффективность $> 90\%$), топливных элементов (избыточный потенциал < 500 мВ) и очистки выхлопных газов (коэффициент преобразования $> 90\%$). Каталитическая активность желтого триоксида вольфрама обусловлена его полупроводниковыми свойствами n-типа, поверхностно-активными центрами и дефектными состояниями, а каталитическая эффективность может быть значительно улучшена ($> 50\%$ за счет оптимизации кристаллической формы, морфологии и легирования. Ниже приведен популярный, но профессиональный анализ

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

фотокаталитических, электрокаталитических и термокаталитических свойств и их механизмов, морфологических влияний, условных эффектов и примеров применения в виде параграфов, чтобы предоставить исчерпывающие рекомендации по их каталитическому применению.

Фотокаталитические свойства триоксида желтого вольфрама основаны на его полупроводниковых свойствах, которые стимулируют окислительно-восстановительные реакции фотовозбужденными электронно-дырочными парами. Моноклинная кристаллическая форма (P2₁/n) имеет запрещенную зону 2,6–2,8 эВ, поглощает только ультрафиолетовый свет (<450 нм) и обладает умеренной фотокаталитической активностью, такой как 50–70% эффективности для красителей разложения (например, родамина В). Благодаря пористой структуре и большой удельной площади поверхности (10–30 м²/г) гексагональная кристаллическая форма (P6/мм) улучшает коэффициент использования фотонов (> рассеивания увеличивается на 20%) и адсорбционную способность (коэффициент адсорбции >80%), а фотокаталитическая эффективность достигает 80–90%, что подходит для фотолиза водного H₂ (скорость производства водорода >1 ммоль/г·г). Запрещенная зона структуры кислородной вакансии (например, W₂₀O₅₈) уменьшается до 2,2–2,5 эВ, поглощение распространяется на видимую область (500–600 нм), а каталитическая эффективность видимого света составляет 70–85%, что отлично сказывается на разложении органических веществ (скорость деградации >90%). Наноструктуры (например, наноленты с размером частиц 20–200 нм) дополнительно повышают фотокаталитическую эффективность (>30%) благодаря большой удельной площади поверхности (30–60 м²/г) и короткому пути диффузии носителей (<10 нм). Фотокаталитический механизм включает в себя переход фотовозбужденных электронов из валентной зоны O2p в зону проводимости W 5d, генерацию электрон-дырочных пар и генерацию H₂O путем окисления дырок. OH[•], генерация O₂ с уменьшением электронов · O₂⁻, управляющие реакции, такие как H₂O + h⁺ → · OH + H⁺.

Электрокаталитические свойства триоксида желтого вольфрама в основном отражаются в реакции выделения кислорода (OOR) и реакции выделения водорода (HER), которые зависят от проводимости и поверхностно активных центров. Моноклинная WO₃ обладает ограниченной электрокаталитической активностью из-за низкой проводимости (10⁻⁷ См/см) (перенапряжение ОЭР > 700 мВ). Ортогональная (Pnma) и тетрагональная (P4/nmm) проводимость немного выше (10⁻⁶–10⁻⁵ См/см), но все же ограничена. Структуры кислородных вакансий (например, W₁₈O₄₉F) обладают значительно повышенной электрокаталитической активностью (сверхпотенциалом ОЭР ≈ 500 мВ) из-за высокой проводимости (10⁻¹–10² См/см) и дефектных состояний (>10¹⁸ см⁻³). Благодаря большой площади удельной поверхности (30–60 м²/г) и короткому пути переноса заряда (<10 нм) наноструктуры (например, нанотрубки) имеют перенапряжение ОЭР около 500 мВ и наклон Тафеля HER 100–150 мВ/дек в кислотных электролитах (например, 0,5 М H₂SO₄). Электрокаталитический механизм основан на сайте W⁶⁺/W⁵⁺ для стимулирования переноса заряда, процесс ОЭР составляет 2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻, а кислородная вакансия усиливает адсорбцию OH⁻ (энергия адсорбции снижается >на 20%). Nano WO₃ хорошо работает в топливных элементах (плотность тока > 10 мА/см²) и может быть дополнительно снижен за счет легирования Pt (0,1–1 мас.%) (> 10%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Термокаталитические свойства триоксида желтого вольфрама проявляются в высокотемпературных окислительно-восстановительных реакциях, таких как окисление CO и восстановление NO_x. Орторомбическая форма обладает высокой эффективностью при 300–600 °C для окисления CO и восстановления NO_x (коэффициент преобразования > 90%) благодаря своей стабильной структуре (термостойкость <740 °C) и умеренной удельной поверхности (5–10 м²/г). Структура кислородных вакансий (например, W₁₈O₄₇) усиливает адсорбцию газа (скорость адсорбции >80%) из-за участков дефектов (>10¹⁷ см⁻³) и катализирует скорость преобразования окисления CO при 300°C >90%. Гексагональная кристаллическая форма способствует диффузии газа за счет пористой структуры (размер пор > 1 нм), а эффективность в снижении NO_x составляет более 85%. Термокаталитический механизм предполагает адсорбцию реагентов (например, CO) кислородными вакансиями, участие решетчатого кислорода: $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{e}^-$, а участок дефекта снижает энергию активации (> 30%). Измерения проводили с помощью конверсии испытательного реактора с неподвижным слоем (точность ±1%) и инфракрасной спектроскопии in situ (разрешение ±1 см⁻¹) для адсорбированных веществ с контролем температуры (±1°C) и расхода газа (±0,1 мл/мин).

Морфология оказывает существенное влияние на прочность на сжатие. Благодаря большой площади удельной поверхности (30–60 м²/г) и обилию поверхностных участков (>10¹⁷ см⁻³) наноструктуры (например, нанотрубки, наноленты, размер частиц 20–200 нм) увеличивают фотокаталитическую эффективность на 30%, снижают электрокаталитическое перенапряжение на 20% и увеличивают скорость термокаталитической конверсии на 50%, значительно превышая объемную структуру. Микрочастицы (1–10 мкм) обладают низкой активностью из-за небольшой удельной поверхности (2–10 м²/г), но обладают хорошей стабильностью при высоких температурах (термостойкость > 1000 °C), что делает их пригодными для термического катализа. Пористая структура гексагональной кристаллической формы улучшает диффузию газа и захват фотонов (увеличение на 20%> что еще больше улучшает каталитические характеристики. Оптимизация морфологии (например, нанотрубок) может значительно увеличить каталитическую активность (> 50%).

Условия реакции являются ключом к влиянию прочности на сжатие. Высокие температуры (300–600°C) повышают эффективность термокатализа (конверсия > 50%), но чрезмерные температуры (>800°C) могут привести к переходам кристаллической формы (гексагональные → моноклинии) и снижению активности (> 20%). Фотокатализ требует регулирования интенсивности источника света (>10 мВт/см²) и pH (6–8), в то время как электрокатализ требует оптимизации электролита (0,5–1 М) и напряжения (1–3 В). Легированный Pt или Pd (0,1–1 мас.%) усиливает активность за счет каталитических эффектов, таких как увеличение на 30% окислительной конверсии CO > скорости легированного Pt WO₃. Влажность (>50%) может подавлять каталитическую эффективность (> 20%), которую необходимо улучшать путем гидрофобной модификации. Оптимизация условий позволяет улучшить каталитические характеристики (КПД > 30%).

Каталитические свойства вольфрама имеют важное применение во многих областях. С точки зрения фотокатализа, гексагональные полиморфы и нано-WO₃ используются для производства

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

водорода путем фотолиза воды (скорость производства водорода >1 ммоль/г·г) и разложения загрязняющих веществ (скорость деградации $>90\%$), способствуя новой энергетике и очистке окружающей среды (объем рынка > 100 миллионов долларов США в год). С точки зрения электрокатализа, папо-WO_3 хорошо работает в ОЭР и HER топливных элементов (избыточный потенциал ≈ 500 мВ) и поддерживает эффективное преобразование энергии (КПД $> 80\%$). С точки зрения термического катализа, орторомбические кристаллические формы и кислородные вакансии WO_3 используются для очистки выхлопных газов, таких как окисление CO (коэффициент преобразования $>90\%$) и снижение NO_x (эффективность $>85\%$), способствуя контролю промышленных выбросов (рост рынка $> 10\%$ в год). Каталитические характеристики могут быть дополнительно улучшены за счет композитов (например, WO_3/TiO_2) и определения характеристик in situ (временное разрешение < 1 мс).

К каталитическим свойствам вольфрама относятся фотокатализ (КПД 80-90%), электрокатализ (перенапряжение ≈ 500 мВ) и термический катализ (конверсия $>90\%$), которые регулируются кристаллической формой, морфологией и дефектами. Гексагональные кристаллические формы и наноструктуры демонстрируют превосходные характеристики благодаря высокой удельной площади поверхности (>30 м²/г) и дефектному состоянию ($>10^{18}$ см⁻³), а структура кислородной вакансии усиливает каталитическую способность видимого света и низких температур. Оптимизируя температуру (200–600 °C), легирование (Pt, Pd) и морфологию (нанотрубки), каталитическую эффективность может быть увеличена более чем на 50%. Будущие исследования должны быть сосредоточены на композитных материалах и низкотемпературной работе ($<100^\circ\text{C}$), чтобы способствовать широкому применению триоксида желтого вольфрама в области энергетики и защиты окружающей среды.

5.6 Удельная площадь поверхности вольфрама

Удельная площадь желтого триоксида вольфрама (WO_3 , желтый триоксид вольфрама) является ключевым параметром его физических свойств, определяемых как площадь поверхности на единицу массы (единица: м²/г), которая напрямую влияет на его адсорбционную способность, фотокаталитические характеристики (производство водорода >1 ммоль/г·г), электрохимическую активность (удельная емкость >500 Ф/г) и чувствительность к газу (чувствительность >100). Удельная площадь поверхности тесно связана с кристаллической структурой, морфологией, размером частиц и условиями получения триоксида желтого вольфрама, что является важным показателем для оценки его потенциала применения в катализаторах (конверсия $> 90\%$), датчиках (предел обнаружения $< 0,1$ ppm) и материалах для накопления энергии (> 1000 циклов). Благодаря точным методам измерения и микроскопическому анализу мы можем глубоко понять механизм регулирования удельной площади поверхности и ее прикладную ценность.

Желтовольфрамовые изделия с различными формами кристаллов показали значительные различия в удельной площади поверхности. Благодаря своей компактной трехмерной сетчатой структуре моноклинная кристаллическая форма (пространственная группа $P2_1/n$) имеет относительно плоскую поверхность и низкую удельную площадь. Удельная площадь

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

моноклинных кристаллических блоков обычно составляет 2–5 м²/г, а частицы микронного размера (размер частиц 1–10 мкм) незначительно поднимаются до 5–10 м²/г. Удельная площадь поверхности орторомбических форм (Pnma) и тетрагональных форм (P4/nmm) составляет 5–10 м²/г, что несколько выше, чем у моноклинных блоков, так как их более высокая решетчатая симметрия делает поверхность немного шероховатее и увеличивает эффективную площадь поверхности. Благодаря своей уникальной пористой структуре, гексагональная кристаллическая форма (P6/mm) обнажает больше поверхности во внутренних порах, а удельная площадь поверхности значительно увеличивается до 10–30 м²/г. Структуры кислородных вакансий (например, W₁₈O₄₉) дополнительно увеличивают удельную площадь поверхности до 20–50 м²/г из-за морфологии иглы и дефектов трещин в кристаллической решетке. Наноструктурированный вольфрам (например, наночастицы, наноцветы, размер частиц 20–200 нм) демонстрирует превосходную поверхностную активность благодаря высокому отношению поверхности к объему и удельной площади 30–60 м²/г.

Влияние рельефа на прочность на сжатие особенно важно. Благодаря крупному размеру зерен (>10 мкм) и плоской поверхности объемный желтый триоксид вольфрама имеет низкую удельную поверхность (2–5 м²/г) и подходит для применений, требующих высокой механической прочности (например, твердых покрытий, твердостью > 600 МПа). Частицы микронного размера (1–10 мкм) незначительно увеличивают удельную площадь поверхности (5–10 м²/г) за счет уменьшения их размера, что делает их пригодными для частичных каталитических сценариев. Наноструктуры (например, нанопроволоки, наноленты, наноцветы) имеют значительное увеличение удельной площади поверхности за счет эффектов размера и высоких соотношений поверхности к объему, например, наноцветок WO₃ может достигать 50–60 м²/г. Внутренние поры пористых структур, таких как гексагональные кристаллические формы или наноцветы, вносят дополнительный вклад в площадь поверхности, что делает их превосходными для адсорбционных и каталитических применений (скорость адсорбции > 80%). Например, скорость удаления органических веществ при фотокаталитической деградации наноцветов WO₃ может достигать >90%.

Условия подготовки и внешние факторы существенно влияют на удельную площадь поверхности. Ключевым является метод получения: гидротермальный (180–200 °C, 12–24 ч) дает наноструктурированный WO₃ (размер частиц < 200 нм) с высокой удельной поверхностью (30–60 м²/г), в то время как объемный WO₃, полученный при высокотемпературном кальцинировании (>800 °C), имеет низкую удельную поверхность (<5 м²/г) из-за роста зерна (>10 мкм). Размер частиц обратно пропорционален удельной площади поверхности, при этом меньшие размеры (например, 10 нм) увеличивают удельную площадь поверхности (> 50%). Высокотемпературное спекание (>800 °C) уменьшает удельную площадь поверхности (> 30%), способствуя росту зерна и закрытию пор, а температуру спекания (<600 °C) необходимо контролировать, чтобы сохранить большую площадь поверхности. Кроме того, легирование (например, N, Ti) или модификация поверхности могут дополнительно оптимизировать шероховатость поверхности и увеличить удельную площадь поверхности (> 20%).

Измерение удельной площади поверхности в основном основано на методе BET (Brunauer-

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Emmett-Teller), который рассчитывается по изотерме адсорбции-десорбции N_2 (77 K) с высокой точностью ($\pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$), что является стандартным методом для промышленных и академических исследований. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, разрешение $< 1 \text{ мкм}$) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, разрешение $< 0,1 \text{ нм}$) могут сочетаться с анализом изображений для оценки размера частиц и площади поверхности, а также для обеспечения поддержки топографии. Метод Ленгмюра основан на однослойной модели адсорбции и используется для проверки результатов ВЕТ для образцов с малой площадью поверхности ($< 10 \text{ м}^2/\text{г}$). Эти методы должны работать в защищенной от влаги (влажность $< 10\%$) и чистой среде, чтобы обеспечить надежность данных (погрешность $< 5\%$).

Механизм удельной площади поверхности определяется открытостью кристаллической структуры и размером частиц. Плотная структура моноклинной кристаллической формы ограничивает рост площади поверхности ($< 10 \text{ м}^2/\text{г}$) и подходит для сценариев с высокими требованиями к механическим свойствам. Шестиугольные отверстия пор обнажают внутреннюю поверхность ($10\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$), значительно улучшая адсорбцию и каталитическую способность. Эффект размера наноструктур (размер частиц $< 200 \text{ нм}$) значительно увеличивает удельную площадь поверхности ($30\text{--}60 \text{ м}^2/\text{г}$) за счет увеличения поверхностного атомного отношения ($> 20\%$) и граничной плотности зерен. Трещины и игольчатая морфология структур, не содержащих кислорода (например, $W_{18}O_{49}$), еще больше увеличивают площадь поверхности ($20\text{--}50 \text{ м}^2/\text{г}$), но могут снижать механическую стабильность.

С точки зрения применения, гексагональные полиморфы и наноструктуры WO_3 ($> 30 \text{ м}^2/\text{г}$) с большой удельной поверхностью идеально подходят для катализаторов и сенсоров. Например, гексагональная форма WO_3 проявляет высокую эффективность (производство водорода $> 1 \text{ ммоль/г} \cdot \text{г}$) при фотокаталитическом производстве водорода, а предел обнаружения NO_2 в газовых сенсорах может достигать $< 0,1 \text{ ppm}$ (чувствительность > 100). Структуры кислородных вакансий (например, $W_{18}O_{49}$) подходят для поддерживаемых катализаторов (конверсия $> 90\%$) благодаря их большой площади поверхности ($20\text{--}50 \text{ м}^2/\text{г}$). Моноклинные блоки с малой удельной поверхностью ($2\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$) больше подходят для конструкционных материалов, таких как твердые покрытия (твердость $> 600 \text{ МПа}$) или матричные материалы (прочность на сжатие $> 800 \text{ МПа}$) из-за их низких требований к поверхностной активности.

5.7 Сыпучая плотность вольфрама

Насыпная плотность желтого триоксида вольфрама (WO_3 , Yellow tungsten trioxide) относится к плотности порошка в естественном состоянии упаковки, измеряемой в г/см^3 , которая отражает эффективность упаковки и пористость частиц. Этот параметр тесно связан с кристаллической структурой, морфологией частиц, размером и условиями получения желтого триоксида вольфрама, что напрямую влияет на его эксплуатационные характеристики в порошковой металлургии (плотность $> 95\%$), каталитической поддержке (конверсия $> 90\%$), материалах для накопления энергии (удельная емкость $> 500 \text{ Ф/г}$) и других областях. Насыпная плотность определяет эффективность транспортировки порошка (уменьшение объема $> 20\%$),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

технологические характеристики (сыпучесть > 80%) и свойства конечного продукта (например, твердость > 600 МПа). Благодаря точным измерениям и микроскопическому анализу характеристики накопления вольфрама могут быть оптимизированы в соответствии с конкретными потребностями.

Наблюдалась существенная разница в плотности вольфрамового сосна с разными кристаллическими формами. Моноклинная кристаллическая форма (пространственная группа $P2_1/n$) имеет плотную плотность частиц и высокую объемную плотность благодаря плотной сетчатой структуре, образованной октаэдром WO_6 . Моноклинные микрочастицы (размером 1–10 мкм) имеют насыпную плотность 1,5–2,5 г/см³, а сыпучие порошки (зерна > 10 мкм) могут достигать 2,0–3,0 г/см³. Объемная плотность 2,0–2,8 г/см³ для орторомбических и тетрагональных ($P4/nmm$) несколько ниже, чем у моноклинных форм, так как высокотемпературное получение (>800°C) может привести к незначительному увеличению клиренса частиц (пористость >5%). Гексагональная кристаллическая форма ($P6/mmm$) снижает плотность самих частиц из-за их пористой структуры, причем пористость выше при упаковке, а насыпная плотность составляет 1,2–2,0 г/см³. Структуры кислородных вакансий (например, $W_{18}O_{47}$) имеют дальнейшее снижение эффективности упаковки из-за морфологии иглы и дефектов решетки, а объемная плотность составляет всего 1,0–1,8 г/см³. Наноструктурированный вольфрам (например, наночастицы, наноцветы, размер частиц 20–200 нм) имеет значительное снижение насыпной плотности в диапазоне 0,5–1,5 г/см³ из-за высокой пористости и поверхностных эффектов, что делает его пригодным для легких применений.

Морфология частиц оказывает важное влияние на плотность сыпучей упаковки. Частицы микронного размера (1–10 мкм) обычно имеют сферическую или многогранную форму, плотно упакованы и имеют высокую насыпную плотность (1,5–3,0 г/см³), что делает их пригодными для порошковой металлургии (например, для получения вольфрамового порошка, плотность > 95%). Наноструктуры (например, наночастицы, нанопроволоки, наноцветы) имеют значительное снижение объемной плотности (0,5–1,5 г/см³) из-за поверхностных эффектов и увеличения межчастичных пустот (пористость >30%). Пористые структуры (например, гексагональные наноцветы) имеют самую низкую насыпную плотность (<1,5 г/см³) из-за дальнейшего снижения эффективности упаковки из-за внутренних пор, но их высокая удельная площадь поверхности (>50 м²/г) делает их превосходными в каталитических приложениях (производство водорода > 1 ммоль/г·г). Например, скорость адсорбции наноцветов WO_3 в фотокатализаторах может достигать >80% из-за их низкой плотности и большой площади поверхности.

Условия приготовления существенно повлияли на насыпную плотность. Методы кальцинации (например, термическое разложение паравольфрамата аммония, 600–800 °C) позволяют получить микронные частицы с крупными зернами, правильной морфологией и высокой насыпной плотностью (2,0–3,0 г/см³). Наноструктурированный WO_3 (размер частиц < 200 нм), полученный гидротермальным методом (180–200°C, 12–24 ч), имеет низкую объемную плотность (0,5–1,5 г/см³) благодаря своим мелким частицам и порам. Размер частиц является ключевым фактором, и чем меньше размер (например, 10 нм), тем больше пустота между частицами и тем ниже насыпная

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

плотность ($> 30\%$). Хотя высокотемпературное спекание ($> 800^{\circ}\text{C}$) увеличивает плотность зерна, оно может привести к агломерации частиц и незначительному снижению насыпной плотности ($< 10\%$). Оптимизация процесса подготовки (например, контроль гидротермической температуры $< 200^{\circ}\text{C}$) уравнивает плотность и площадь поверхности на 20% ($> 20\%$).

Насыпная плотность измеряется в основном объемным методом, при котором желтый порошок триоксида вольфрама естественным образом упаковывается в емкость известного объема, а плотность рассчитывается после взвешивания ($\rho = m/V$, точность $\pm 0,01 \text{ г/см}^3$). Вибрационный метод имитирует состояние ослабления с помощью незначительных колебаний (частота $< 10 \text{ Гц}$) для получения значения плотности, близкого к фактическому накоплению. В сочетании с истинной плотностью ($7,1\text{--}7,16 \text{ г/см}^3$) можно оценить пористость (пористость = $1 - \text{объемная плотность/истинная плотность}$), что служит основой для проектирования материалов. Измерения следует проводить в сухой среде (влажность $< 10\%$), чтобы избежать влияния влаги (адсорбционная способность $< 0,1 \text{ мас.}\%$) на эффективность накопления. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, разрешение $< 1 \text{ мкм}$) помогает анализировать топографию и упаковку частиц, обеспечивая достоверность данных (погрешность $< 5\%$).

Механизм объемной плотности определяется физическим накоплением между частицами и внутренней плотностью кристаллической структуры. Компактность и регулярная морфология моноклинной кристаллической формы (например, сферических частиц) делают ее высокоэффективной и рыхлой ($2,0\text{--}3,0 \text{ г/см}^3$). Пористая структура гексагональной кристаллической формы и пористость наноструктуры (пористость $> 30\%$) снижают эффективность упаковки, что приводит к низкой объемной плотности ($0,5\text{--}2,0 \text{ г/см}^3$). Игольчатая морфология и неровная поверхность структур кислородной вакансии (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}\text{F}$) еще больше уменьшают площадь контакта между частицами и уменьшают плотность ($1,0\text{--}1,8 \text{ г/см}^3$). Суть наноэффекта заключается в увеличении межчастичных пустот ($> 20\%$) и усилении поверхностных эффектов, которые значительно снижают объемную плотность.

С точки зрения применения, моноклинный WO_3 микронного размера ($1,5\text{--}3,0 \text{ г/см}^3$) с высокой насыпной плотностью подходит для порошковой металлургии, такой как вольфрамовый порошок и подготовка твердого сплава (твердость $> 90 \text{ HRA}$), благодаря своей высокой эффективности упаковки и повышенной плотности формования ($> 95\%$). Для конструкционных материалов подходят умеренные плотности ($2,0\text{--}2,8 \text{ г/см}^3$) в ортогональной и тетрагональной кристаллических формах (например, износостойкие покрытия со сроком службы > 2000 часов). Гексагональная кристаллическая форма и наноструктурированный WO_3 ($0,5\text{--}2,0 \text{ г/см}^3$) с низкой насыпной плотностью идеально подходят для легких носителей катализаторов, таких как фотокатализаторы (квантовый выход $> 5\%$) и газовые сенсоры (чувствительность > 100), которые повышают поверхностную активность благодаря высокой удельной площади поверхности ($> 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Низкая плотность структуры кислородной вакансии ($1,0\text{--}1,8 \text{ г/см}^3$) пригодна для катализаторов на носителях (конверсия $> 90\%$).

5.8 Оптические свойства желтого триоксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Оптические свойства триоксида желтого вольфрама (WO_3 , Yellow вольфрамовый триоксид), включая поглощение света, показатель преломления и свойства изменения цвета, являются ключевыми свойствами для его применения в фотокатализе, оптоэлектронике и интеллектуальных материалах. Эти свойства тесно связаны с кристаллической структурой, электронной структурой и морфологией желтого триоксида вольфрама, которые определяют его потенциал в области фотолиза воды (производство водорода >1 ммоль/г·г), разложения загрязняющих веществ (эффективность $> 90\%$) и «умного» стекла (изменение коэффициента светопропускания $>70\%$). Как полупроводник n-типа, запрещенная зона вольфрама находится в диапазоне 2,2–2,8 эВ, что определяет его диапазон поглощения света, который в основном сосредоточен в ультрафиолетовой и ближней видимой областях (<500 нм). Он имеет показатель преломления около 2,2–2,5 и изменяется в зависимости от формы кристалла и длины волны, что делает его пригодным для оптических устройств (отклонение показателя преломления $<5\%$). Цвет вольфрама варьируется от светло-желтого (моноклинная форма WO_3) до синего или фиолетового (структуры кислородных вакансий типа $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) и определяется дефектами решетки и электронным состоянием. Вольфрам с различными кристаллическими формами обладает уникальными оптическими свойствами, которые влияют на его эксплуатационные характеристики.

Влияние кристаллической формы на прочность на сжатие значительно. Моноклинная кристаллическая форма (пространственная группа $P2_1/n$) имеет запрещенную зону 2,6–2,8 эВ, а поглощение света ограничено ультрафиолетом и небольшим количеством синего света (<450 нм), и имеет светло-желтый цвет, который подходит для ультрафиолетового фотокатализа (скорость деградации 50–70%). Орторомбическая форма ($Pnma$) и тетрагональная форма ($P4/nmm$) имеют несколько более узкую запрещенную зону 2,4–2,6 эВ, фронт поглощения смещен в красный цвет примерно до 480 нм, а цвет желтовато-оранжевый, что усиливает реакцию видимого света ($> 10\%$). Гексагональная кристаллическая форма ($P6/mmm$) имеет запрещенную зону около 2,7 эВ, а ее пористая структура повышает эффективность рассеивания света и захвата, что способствует фотокатализу (эффективность производства водорода $> 80\%$). Запрещенная зона структуры кислородной вакансии (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) уменьшается до 2,2–2,5 эВ, диапазон поглощения расширяется до видимой области (500–600 нм), а цвет углубляется до сине-фиолетового, что значительно улучшает каталитическую активность видимого света (КПД 70–85%).

5.8.1 Поглощение света и фотокаталитические свойства вольфрама

Светопоглощение и фотокаталитические свойства триоксида желтого вольфрама являются основой его оптических свойств, которые напрямую определяют эффективность его применения при фотолизе воды, разложении загрязняющих веществ и очистке окружающей среды. Моноклинная кристаллическая форма имеет непрямую запрещенную зону 2,6–2,8 эВ, которая в основном поглощает ультрафиолетовый свет и небольшое количество синего света (<450 нм), имеет высокий коэффициент пропускания в видимой области и светло-желтый вид. Благодаря широкой запрещенной зоне эффективность разделения электронных дырок низкая, а

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

фотокаталитическая активность умеренная, что делает его пригодным для фотокатализа ультрафиолета, например, для разложения красителей (эффективность 50–70%). Ортогональные и тетрагональные кристаллические формы имеют узкую запрещенную зону (2,4–2,6 эВ), расширенный диапазон поглощения 480 нм и желтовато-оранжевый цвет, что усиливает фотокаталитическую эффективность (эффективность > увеличена на 10%). Гексагональная кристаллическая форма имеет запрещенную зону около 2,7 эВ, а ее пористая структура и большая удельная поверхность (10–30 м²/г) улучшают адсорбционную способность и утилизацию фотонов, что приводит к значительному увеличению фотокаталитической эффективности, такой как 80–90% фотолизированного водного Н₂. Из-за наличия дефектных состояний запрещенная зона структуры кислородной вакансии (например, W₂₀O₅₈) уменьшается до 2,2–2,5 эВ, поглощающее красное смещение смещается в видимую область (500–600 нм), а фотокаталитическая активность значительно увеличивается при видимом свете (КПД 70–85%). Благодаря высокой удельной площади поверхности (>50 м²/г) и короткому пути диффузии носителей фотокаталитическая эффективность наноструктур (таких как нанолиты и наноцветы) лучше, чем у объемных тел, а эффективность разложения органических загрязнителей может достигать >90%.

Механизм поглощения света возникает при переходе электронов с орбитали O2p (валентная зона) на орбиталь W 5d (зона проводимости). Кислородные вакансии вносят уровни энергии дефектов, снижают энергию перехода и увеличивают диапазон поглощения (красное смещение >50 нм). Пористая структура гексагональной кристаллической формы оптимизирует захват фотонов (рассеяние > увеличивается на 20%), а наноструктура сокращает путь диффузии носителей (<10 нм) за счет эффекта размера и повышает эффективность разделения электронных дырок (> 30%). Фотокаталитическую эффективность измеряли методом УФ-Вид спектроскопии (точность длины волны ± 1 нм) для определения края поглощения, а запрещенную зону (погрешность < 0,1 эВ) рассчитывали по формуле $E_g = 1240/\lambda$. Фотокаталитические эксперименты оценивают эффективность путем мониторинга скорости разложения загрязняющих веществ (например, родамина В, скорость разложения >90%) или выхода Н₂/О₂ (>1 ммоль/г·г) с контролем интенсивности источника света (>10 мВт/см²) и условий реакции (рН 6–8).

С точки зрения применения, моноклинный WO₃ широко используется для очистки воды (скорость деградации 50–70%) и очистки воздуха (скорость удаления летучих органических соединений >60%) благодаря своим стабильным ультрафиолетовым фотокаталитическим свойствам. Благодаря высокой удельной площади поверхности и отклику на видимый свет, гексагональные кристаллические и кислородные вакантные структуры подходят для эффективных фотокатализаторов, таких как фотолиз воды с образованием водорода (эффективность >80%) и органическая деградация (эффективность > 90%). Высокая фотокаталитическая эффективность nano-WO₃ стимулирует его применение в восстановлении окружающей среды (объем рынка > 100 миллионов долларов США в год) и в новой энергетике (темпы роста > 10% в год). В будущем каталитические характеристики видимого света могут быть дополнительно улучшены за счет легирования (например, N, Ti, отклик >30%) и компандирования (например, WO₃/TiO₂, эффективность увеличена на >20%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

5.8.2 Фотохромные свойства вольфрама

Фотохромные свойства вольфрама относятся к его способности обратимо менять цвет под воздействием света, что является основой для его применения в умном стекле (энергосбережение > 20%), дисплеях (время отклика < 1 секунду) и оптических датчиках (чувствительность > 100). Моноклинная форма WO_3 изменяется от светло-желтого до сине-зеленого ($HxWO_3$ или WxO_3) при облучении ультрафиолетовым светом (<400 нм), что обусловлено частичным восстановлением W^{6+} до W^{5+} за счет H^+ или инжекции электронов. Ортогональные и тетрагональные кристаллические формы имеют несколько более высокую скорость обесцвечивания и увеличивают эффективность диффузии ионов (коэффициент диффузии $>10^{-12}$ см²/с) благодаря своей высокой симметрии. Благодаря ускоренному H^+ встраиванию гексагональной кристаллической формы, гексагональная кристаллическая форма обладает отличными характеристиками изменения цвета, а время изменения цвета может быть сокращено до нескольких секунд за счет ускоренного H^+ встраивания пористой структуры. Структуры кислородной вакансии (например, $W_{18}O_{49}$) имеют более темный начальный цвет (сине-фиолетовый) и более быстрый фотохромный отклик, а также более глубокий синий, что подходит для высокоэффективных хромических устройств. Наноструктуры (например, нанопленки толщиной 10–100 нм) обладают значительно улучшенной эффективностью обесцвечивания (70% > светопропускания) благодаря коротким путям диффузии (<10 нм) и большой площади поверхности (>50 м²/г).

Механизм фотохромизма основан на следующей реакции: $WO_3 + xh\nu \rightarrow W^{6+}O_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow HxW^{5+}_xW^{6+}_{1-x}O_3$. Возбуждение фотонов приводит к образованию электронно-дырочных пар, и дырки реагируют с поверхностью H_2O с образованием H^+ , а H^+ и электроны встраиваются в решетку, уменьшая W^{6+} до W^{5+} , образуя цветовые центры, что приводит к изменению цвета. Пористая структура гексагональной кристаллической формы (размер пор > 1 нм) и уровень энергии дефекта свободных мест кислорода ускоряют транспорт H^+ и электронов (> скорость на 30%), а также увеличивают глубину и скорость изменения цвета. Короткий путь диффузии наноструктуры еще больше повышает эффективность обесцвечивания (время отклика > 50%). Рабочие параметры включают время изменения цвета (от секунд до минут для моноклинных форм, секунды для гексагональных форм и наноструктур < секунд), изменение коэффициента пропускания (>70%) и обратимость (1000 циклов для 1000 циклов>с с затуханием <5% при воздействии воздуха или тепла).

Фотохромные характеристики измеряли путем регистрации изменения коэффициента пропускания до и после освещения с помощью теста на пропускание (УФ-Вид спектрометр, точность $\pm 0,1\%$), а цветовой переход количественно определяли путем объединения с системой цветowych координат CIE (ошибка <0,01). Спектроскопический анализ отслеживает изменения пиков поглощения (например, пиков поглощения 600–800 нм в точке W^{5+}) для выявления механизма обесцвечивания. Для обеспечения достоверности данных контролировали интенсивность источника света (>10 мВт/см²) и влажность окружающей среды (<50%) (погрешность < 5%). SEM (разрешение < 1 мкм) и XPS (энергетическое разрешение <0,1 эВ)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

помогают в анализе рельефа поверхности и изменений химического состояния.

С точки зрения применения, моноклинный WO_3 подходит для основных фотохромных устройств, таких как оптические записывающие материалы (срок службы > 1000 раз), благодаря своим стабильным фотохромным свойствам. Шестиугольные кристаллические и наноструктурированные WO_3 подходят для высокоэффективных умных окон (изменение светопропускания $> 70\%$, энергосбережение $> 20\%$) и дисплеев (время отклика < 1 секунда) благодаря быстрому отклику и эффекту глубокого изменения цвета. Быстро меняющийся цвет структуры кислородных вакансий делает ее потенциальной в динамической оптике (объем рынка $> \$50$ млн/год). Оптимизируя полиморфную форму (гексагональную), наноформу (толщина < 100 нм) и композит (например, $\text{WO}_3/\text{графен}$, эффективность $> 20\%$), можно еще больше улучшить фотохромные свойства, а также широко применять желтый триоксид вольфрама в области умных материалов (темпы роста $> 10\%$ в год).

5.9 Электрические свойства желтого триоксида вольфрама

Электрические свойства желтого триоксида вольфрама (WO_3) являются основными свойствами желтого триоксида вольфрама (WO_3) как функционального материала, которые тесно связаны с кристаллической структурой, электронной структурой и внешними условиями. Как типичный полупроводник n-типа, электрические свойства желтого триоксида вольфрама включают запрещенную зону, проводимость и подвижность носителей, что определяет его широкое применение в электрохромных устройствах (изменение светопропускания $> 70\%$), газовых сенсорах (чувствительность > 100) и материалах для хранения энергии (удельная емкость > 500 F/g).

5.9.1 Полупроводниковые свойства вольфрамового желтого

Полупроводниковые свойства вольфрама обусловлены его уникальной электронной структурой, благодаря чему он обладает превосходными свойствами с точки зрения проводимости, подвижности носителей и запрещенной зоны. Вольфрамовый желтый обеспечивает свободные электроны для полупроводников n-типа, кислородных вакансий или других дефектов в качестве донорских энергетических уровней, существенно влияя на его проводимость. Обладая диапазоном запрещенных зон 2,2–2,8 эВ, это широкозонные полупроводники, подходящие для оптоэлектронных и электрохимических применений. Pure WO_3 имеет низкую проводимость 10^{-7} – 10^{-6} См/см при комнатной температуре, что ограничивает его применение в сценариях с высокой проводимостью. Тем не менее, проводимость ксантостена (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$) в кислородных вакантных структурах может быть значительно увеличена до 10^{-1} – 10^2 См/см, что делает его отличным исполнителем в проводящих электродах и сенсорах ($>$ на 50% большей чувствительностью).

Влияние кристаллической формы на прочность на сжатие значительно. Моноклинная кристаллическая форма (пространственная группа $P2_1/n$) имеет непрямую запрещенную зону 2,6–

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2,8 эВ, проводимость около 10^{-7} См/см и низкую подвижность электронов ($0,1-1$ см²/В·с). Это связано с тем, что наклонная структура октаэдра WO₆ увеличивает рассеяние электронов, ограничивая эффективность транспортировки носителей, и подходит для изоляционных применений или применений с низкой проводимостью (например, изоляционных покрытий, сопротивления $>10^6$ Ω·см). Орторомбическая форма (Pnma) и тетрагональная форма (P4/nmm) имеют несколько более узкую запрещенную зону (2,4–2,6 эВ), проводимость $10^{-6}-10^{-5}$ См/см и увеличение подвижности на $1-10$ см²/В·с. Высокая симметрия уменьшает рассеяние электронов и оптимизирует путь переноса электронов, что делает его пригодным для сценариев с умеренной проводимостью (например, материалы электродов с 10-кратным увеличением проводимости >). Гексагональная кристаллическая форма (P6/mmm) имеет запрещенную зону около 2,7 эВ, проводимость $10^{-6}-10^{-4}$ См/см, а ее пористая структура способствует одномерному переносу электронов, снижая скорость рекомбинации носителей (скорость рекомбинации <5%), и подходит для датчиков (время отклика < 10 секунд). Структуры кислородных вакансий (например, W₁₈O₄₉) имеют запрещенную зону 2,2–2,5 эВ, проводимость до $10^{-1}-10^2$ См/см и подвижность $10-50$ см²/В·с. Кислородная вакансия вносит неглубокий уровень донорской энергии, что значительно увеличивает концентрацию свободных электронов ($>10^{18}$ см⁻³) и значительно усиливает проводимость, что подходит для высокоэффективных проводящих электродов (проводимость > в 1000 раз больше).

Не менее важно влияние рельефа на электрические свойства. Наноструктурированные WO₃ (например, нанопроволоки, наноленты, размер частиц 20–200 нм) превосходят объемные материалы благодаря коротким путям пропускания (<10 нм) и высоким концентрациям поверхностных дефектов ($>10^{17}$ см⁻³). Например, нанопроволока WO₃ проявляет высокую чувствительность (>100) в газовых сенсорах. Проводимость объемного WO₃ близка к теоретическому значению ($10^{-7}-10^{-6}$ См/см), но носители ограничены рассеянием на границе зерен (подвижность <1 см²/В·с), что подходит для сценариев с низкими требованиями к проводимости (например, матричные материалы). Поверхностные эффекты и дефектные состояния наноструктур значительно улучшают электрические характеристики (проводимость > 100 раз), что обуславливает их использование в высокопроизводительных устройствах.

Нельзя игнорировать влияние внешних условий на прочность на сжатие. Влияние температуры на проводимость соответствует уравнению Аррениуса ($\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$), энергия активации (E_a) составляет около 0,3–0,5 эВ, а проводимость экспоненциально увеличивается с повышением температуры. Например, проводимость моноклинного WO₃ может быть увеличена до 10^{-4} См/см при 300°C. Условия атмосферы также имеют решающее значение: восстановительная атмосфера (например, H₂, концентрация 5%) увеличивает проводимость за счет увеличения кислородных вакансий (> 10 раз), в то время как окислительная атмосфера (например, O₂, концентрация 21%) снижает проводимость за счет уменьшения дефектов (> 50%). Легирование (например, Nb⁵⁺, Ti⁴⁺, легирование 0,1–1 ат%) может еще больше улучшить проводимость n-типа и увеличить проводимость до $10^{-3}-10^{-11}$ См/см за счет увеличения концентрации свободных электронов ($>10^{19}$ см⁻³) за счет введения дополнительного уровня донорской энергии. Эти условия обеспечивают гибкие средства для оптимизации электрических свойств желтого триоксида

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

вольфрама (производительность > 30%).

Для измерения свойств полупроводников используются различные методы. Метод с четырьмя зондами используется для определения проводимости (точность $\pm 0,1$ мкСм/см) путем подачи постоянного тока и измерения падения напряжения, чтобы гарантировать, что контактное сопротивление не влияет на результаты. Измерения на эффекте Холла проводятся для определения типа носителя (n-типа) и подвижности (точность $\pm 0,1$ см²/В·с) при напряженности магнитного поля (например, 0,5 Тл). Запрещенная зона ($E_g = 1240/\lambda$, ошибка < 0,1 эВ) была косвенно определена с помощью анализа абсорбционных краев, а точность была повышена с помощью картирования Таус. Испытание должно проводиться в контролируемой среде (температура $25 \pm 1^\circ\text{C}$, влажность < 50%) для обеспечения надежности данных (погрешность < 5%). Для помощи в анализе топографии и состояния дефектов использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ, разрешение < 1 мкм) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS, энергетическое разрешение < 0,1 эВ).

С точки зрения применения, низкая проводимость (10^{-7} См/см) моноклинного WO_3 подходит для таких изоляционных применений, как диэлектрические слои (напряжение пробоя > 1 МВ/см) или изоляционные покрытия (сопротивление > 10^6 $\Omega \cdot \text{см}$). Умеренная проводимость (10^{-6} – 10^{-5} См/см) ортогональной и тетрагональной форм подходит для электродных материалов, таких как накопители энергии (удельная емкость > 500 Ф/г). Гексагональная кристаллическая форма подходит для газовых датчиков (предел обнаружения NO_2 < 0,1 ppm) благодаря своей пористой структуре и высокой проводимости (10^{-6} – 10^{-4} См/см). Высокая проводимость структуры кислородной вакансии (10^{-1} – 10^2 См/см) делает ее превосходной для проводящих электродов (например, полевых транзисторов с подвижностью > 10 см²/В·с) и высокоэффективных датчиков (чувствительность > 100). Высокая проводимость nan WO_3 обуславливает его высокопроизводительные приложения в области хранения энергии (> 1000 циклов) и зондирования (объем рынка > 100 миллионов долларов в год).

5.9.2 Электрохромные свойства вольфрама

Электрохромные свойства вольфрамового желтого изменяются от светло-желтого (или прозрачного) до синего, темно-синего или даже фиолетового под действием электрического поля, а первоначальный цвет может быть восстановлен после удаления электрического поля. Моноклинная кристаллическая форма (пространственная группа $P2_1/n$) WO_3 изменяется от светло-желтого к синему (образуется MxWO_3 , $\text{M} = \text{H}^+$, Li^+ и др.) при приложении электрического поля (1–3 В) с временем отклика от секунд до минут и более медленной диффузией ионов (коэффициент диффузии < 10^{-13} см²/с) из-за его низкой симметрии. Ортогональная кристаллическая форма ($Pnma$) и тетрагональная кристаллическая форма ($P4/nmm$) имеют схожие изменения цвета, но время отклика сокращается до нескольких секунд, благодаря высокой симметрии, ускоряющей транспорт ионов (коэффициент диффузии увеличивается на > 20%). Гексагональная кристаллическая форма ($P6/mmm$) проявляла отличные свойства изменения цвета, цвет менялся от светло-желтого до темно-синего, глубина изменения цвета была большой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(коэффициент пропускания был снижен до $<20\%$), время отклика составляло 1–5 секунд, а его пористая структура (размер пор > 1 нм) способствовала эффективности интеркаляции ионов (скорость интеркаляции составила $>80\%$). Структуры кислородных вакансий (например, $W_{18}O_{49}$) имеют более темно-синий цвет из-за исходного цвета (сине-фиолетовый) и становятся более темно-синими под действием электрического поля, с чрезвычайно быстрым временем отклика (<1 секунды) и повышенной проводимостью (проводимостью $>10^{-1}$ См/см) из-за состояния дефекта. Наноструктуры (например, нанопленки, наноленты, толщиной 10–100 нм) обладают высокой эффективностью изменения цвета благодаря коротким диффузионным путям (<10 нм) и большой удельной площади поверхности (>50 м²/г), с временем отклика всего <1 секунды и изменением светопропускания на 70–80%.

Механизм электрохромизма основан на следующей обратимой реакции: $WO_3 + xM^+ + xe^- \leftrightarrow M_xWO_3$ (M есть H^+ , Li^+ , Na^+). К конкретным процессам относятся: 1) приложенное электрическое поле, приводящее в движение M^+ и инжекцию электронов в решетку WO_3 ; 2) W^{6+} уменьшается до W^{5+} , образуя цветовой центр, который усиливает поглощение видимого света на длине волны 600–800 нм, что приводит к изменению синего цвета; 3) Обратное электрическое поле заставляет M^+ и электроны выходить наружу и возвращаться к своему первоначальному цвету. Пористая структура гексагональной кристаллической формы и дефектные состояния кислородной вакансии ускоряют транспорт M^+ и электронов (скорость увеличивается на $>30\%$), а скорость и глубина обесцвечивания увеличиваются. Полупроводниковые свойства n-типа желтого триоксида вольфрама обеспечивают канал переноса электронов (подвижность > 1 см²/В·с), в то время как малый уровень донорской энергии ($>10^{18}$ см⁻³), вносимый кислородными вакансиями, повышает проводимость (проводимость > 100 раз), еще больше оптимизируя свойства изменения цвета. Короткий путь диффузии и поверхностные дефекты наноструктуры (концентрация $>10^{17}$ см⁻³) значительно повышают эффективность интеркаляции ионов ($> 50\%$).

Ключевые параметры электрохромных характеристик включают эффективность изменения цвета (CE), стабильность цикличности и изменение коэффициента пропускания. Эффективность изменения цвета определяется как отношение изменения оптической плотности к плотности заряда ($CE = \Delta OD/Q$) при моноклинных формах около 30–50 см²/C и гексагональных формах и наноструктурах до 80–100 см²/C, что указывает на более высокую утилизацию заряда. С точки зрения циклической стабильности, моноклинные кристаллические формы могут выдерживать > 1000 циклов (затухание $<5\%$), а наноструктуры выдерживают 5000 циклов (затухание $<3\%$) благодаря высокой структурной стабильности. Изменение коэффициента пропускания снижается с первоначальных 70–80% (прозрачный) до 10–20% (синий) для удовлетворения потребностей умных окон (изменение коэффициента пропускания $>70\%$). Эти параметры могут быть дополнительно улучшены за счет оптимизации кристаллической формы и морфологии ($CE > 20\%$).

Влияние внешних условий на прочность на сжатие значительно. Тип электролита влияет на свойства изменения цвета, а электролиты на основе H (например, H_2SO_4 , 0,1 М) подвержены влиянию высокой подвижности ионов ($>10^{-3}$ см²/В·с). s) быстрое изменение цвета (время отклика < 1 секунду), но плохая долговременная стабильность (500 циклов $<$); Электролиты на основе Li^+

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(например, LiClO_4 , 1 M) медленно меняют цвет (время отклика 1–5 секунд), но обладают высокой стойкостью (> 5000 циклов). Диапазон напряжения составляет 1–3 В, а перенапряжение (>3 В) может ускорить изменение цвета (время $> 50\%$), но может привести к повреждению решетки (стабильность снижена $>на 10\%$). Повышение температуры (например, 60°C) сокращает время отклика за счет увеличения скорости диффузии ионов ($> 30\%$), но высокие температуры ($>100^\circ\text{C}$) могут вызвать разложение электролита, и рабочую температуру ($<80^\circ\text{C}$) необходимо контролировать. Оптимизация этих условий может значительно улучшить показатели изменения цвета (повышение эффективности $> эффективности на 20\%$).

Электрохромные свойства измеряются различными способами. Тест на коэффициент пропускания проводили путем регистрации изменения коэффициента пропускания до и после приложения напряжения с помощью УФ-Вид спектрометра (точность длины волны ± 1 нм), а также количественно определяли глубину изменения цвета (погрешность $< 0,1\%$). Циклическая вольтамперометрия (CV) использовалась для определения емкости впрыска/выброса заряда (точность $\pm 0,1$ мКл/см²), отражающей эффективность интеркаляции ионов. Спектроскопический анализ отслеживает изменения пиков поглощения (например, пик W^{5+} в 650 нм), чтобы выявить механизм изменения цвета. Испытания проводились в контролируемой среде (влажность $< 50\%$, температура $25\pm 1^\circ\text{C}$) в сочетании с SEM (разрешение < 1 мкм) и XPS (энергетическое разрешение $< 0,1$ эВ) для анализа топографии и химического состояния для обеспечения достоверности данных (погрешность $< 5\%$).

С точки зрения применения, моноклинный WO_3 подходит для основных электрохромных устройств, таких как оптические переключатели (срок службы > 1000 циклов) благодаря своим стабильным электрохромным свойствам. Шестиугольные кристаллические и наноструктурированные WO_3 подходят для высокоэффективных умных окон (энергосбережение $> 20\%$, изменение коэффициента пропускания света $> 70\%$) и дисплеев (время отклика < 1 секунду) благодаря быстрому времени отклика (< 1 секунды) и высокой эффективности изменения цвета ($80\text{--}100$ см²/C). Быстро меняющийся цвет структуры кислородных вакансий делает ее потенциальной в динамической оптике (объем рынка $> \$50$ млн/год). Оптимизируя полиморфную форму (гексагональную), наноформу (толщина < 100 нм) и композит (например, $\text{WO}_3/\text{графен}$, с 20% $>$ увеличением эффективности), можно еще больше улучшить электрохромные свойства и широкое использование триоксида желтого вольфрама в области умных материалов (рост рынка $> 10\%$ в год).

5.10 Термические свойства желтого триоксида вольфрама

Термическая стабильность желтого триоксида вольфрама (WO_3 , желтый триоксид вольфрама) относится к его способности сохранять кристаллическую структуру и химический состав при высоких температурах, что является важной характеристикой желтого триоксида вольфрама как функционального материала, который тесно связан с кристаллической формой, содержанием кислорода, морфологией и внешними условиями. Термическая стабильность вольфрама определяет его пригодность в области высокотемпературной керамики (термостойкость $>$

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

1000 °C), катализаторов (конверсия > 90%), электрохромных устройств (> 1000 циклов) и датчиков (стабильность > 50 часов). Диапазон термической стабильности, характеристики фазового перехода и разложения различных кристаллических форм различаются, а термический анализ и определение характеристик in situ могут дать представление об их тепловых характеристиках и дать рекомендации для высокотемпературных применений.

Моноклинный вольфрам (пространственная группа $P2_1/n$) является наиболее распространенной структурой WO_3 и демонстрирует превосходную термическую стабильность. В диапазоне комнатной температуры до 330 °C моноклинная кристаллическая форма чрезвычайно стабильна, с температурой плавления до 1473 °C. При температуре выше 330°C моноклинная кристаллическая форма постепенно меняется на орторомбическую кристаллическую форму ($Pnma$), а при температуре выше 740°C она далее изменяется на тетрагональную кристаллическую форму ($P4/nmm$), но химический состав (WO_3) остается неизменным. Например, моноклинный WO_3 прокаливают на воздухе при температуре 500 °C в течение нескольких часов, оставляя кристаллическую структуру и химический состав нетронутыми (потеря массы < 0,1%), что делает его пригодным для высокотемпературной керамики (твердость > 600 МПа). Орторомбическая форма стабильна при 330–740 °C, а тетрагональная форма стабильна при 740–1473 °C, но эти высокотемпературные фазы метастабильны и возвращаются к моноклинным формам при охлаждении ниже 330 °C. Например, орторомбическая форма WO_3 стабильна в атмосфере окисления при 600°C и пригодна для поддержки катализатора в высокотемпературных окислительных средах (конверсия > 90%). Гексагональная кристаллическая форма ($P6/mmm$) стабильна при 200–600 °C, а пористая структура легко разрушается при температуре выше 600 °C и трансформируется в моноклинную кристаллическую форму. Например, гексагональная форма WO_3 стабильна в гидротермальных продуктах при 400 °C, но после прокаливания при 800 °C полностью превращается в моноклинную, что ограничивает ее применение при высоких температурах. Кислородные вакантные структуры (например, $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$) имеют низкую термическую стабильность и стабильны при 300–500°C, выше которых они склонны к окислению до WO_3 или разложению на WO_2 или металл W в восстановительной атмосфере. Например, $W_{20}O_{58}$ преобразуется в WO_2 при температуре 400°C H_2 , что требует жесткого контроля атмосферы для поддержания производительности.

Влияние внешних условий на прочность на сжатие значительно. Атмосфера является ключевым фактором, в окисляющей атмосфере (например, O_2 , концентрация 21%), WO_3 может быть стабилизирован до точки плавления (1473°C), а структура кислородного вакансия (например, $W_{18}O_{49}$) будет окисляться до WO_3 (скорость окисления >95%), улучшая термическую стабильность. В восстановительной атмосфере (например, H_2 , концентрация 5%) стабильность WO_3 снижается, потеря кислорода начинается при 400–600 °C, а при 1000–1200 °C металл W полностью восстанавливается до металла W (коэффициент восстановления >90%), при этом следует избегать высокотемпературной восстановительной среды. Скорость повышения и падения температуры влияет на поведение фазового превращения, и быстрое повышение температуры (>10°C/мин) может замедлить фазовый переход или разложение (задержка >50°C) из-за кинетического гистерезиса, и скорость нагрева (<5°C/мин) необходимо оптимизировать.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Нельзя игнорировать влияние морфологии на прочность на сжатие, и наноструктуры (такие как наночастицы, размер частиц 20–200 нм) склонны к росту зерен или фазовым превращениям (зерно > 50%) при более низких температурах (например, 500°C) из-за их высокой поверхностной энергии (>10%) и поверхностных дефектов ($>10^{17} \text{ см}^{-3}$) и более низкой термической стабильности, чем объемные тела. Например, нано- WO_3 может превратиться в моноклинную при 600°C, в то время как объемная WO_3 может стабилизироваться до более высоких температур (>1000°C).

Для измерения термической стабильности используется множество дополнительных методов. Термогравиметрический анализ (ТГА) определяет температуру разложения путем контроля изменения массы (точность $\pm 0,01 \text{ мг}$) и подходит для оценки реакций окисления или восстановления (потеря массы <0,1%). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) обнаруживает эндотермические/экзотермические пики с фазовым переходом (с точностью до $\pm 0,1 \text{ Дж/г}$) и может точно определить температуру кристаллического перехода (например, от моноклинного перехода 330°C к ортогональному). Высокотемпературная рентгеновская дифракция (XRD, разрешение $\pm 0,01^\circ$) отслеживает переход кристаллической формы в реальном времени и предоставляет данные об изменении параметров решетки (погрешность < 0,1%). Эти методы выполняются в контролируемой атмосфере (расход O_2 или N_2 , примеси < 1 ppm) и температуре (точность $\pm 1^\circ\text{C}$) в сочетании с SEM (разрешение <1 мкм) для анализа изменений топографии для обеспечения достоверности данных (погрешность <5%).

Механизм термической стабильности обусловлен угловой связью октаэдра WO_6 и внутренней стабильностью кристаллической решетки. Высокая энергия связи W-O (около 600–700 кДж/моль) обеспечивает структурную целостность при высоких температурах, что делает WO_3 устойчивым к 1473°C в окислительной атмосфере. Насыщенные кислородом WO_3 (например, моноклинная кристаллическая форма) демонстрируют превосходную термическую стабильность благодаря высокой плотности связи (>95%), в то время как структуры, не содержащие кислорода (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$), подвержены разложению или окислению из-за пониженной плотности связи (<90%). Фазовый переход обусловлен тепловыми колебаниями, а октаэдрическая перегруппировка приводит к кристаллическому переходу (например, при моноклинности 330°C - ортогональному), но не изменяет химического состава. Поверхностный эффект наноструктур снижает стабильность решетки (температура фазового перехода падает >50°C), а термическая стабильность должна быть улучшена путем компаундирования (например, WO_3 /графен) на 20%.

5.10.2 Свойства теплового расширения вольфрама

Свойства теплового расширения триоксида желтого вольфрама характеризуются коэффициентом теплового расширения (СТЕ, единица: K^{-1}), который отражает изменение объема или длины, вызванное повышением температуры. Эти характеристики тесно связаны с кристаллической структурой, характеристиками связывания W-O-связей, морфологией и внешними условиями и напрямую влияют на применение триоксида желтого вольфрама в областях высокотемпературной керамики (термостойкость $\gg 1000^\circ\text{C}$), электрохромных устройств (1000 циклов), датчиков (стабильность > 50 часов) и прецизионной оптики (деформация < 0,1%). Различия в свойствах

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

теплового расширения обусловлены симметрией кристаллической формы, пористой структурой и состоянием дефектов, а его высокая термостойкость (снижение деформации $> 20\%$) и производительность применения могут быть оптимизированы за счет точных измерений и анализа механизмов.

Коэффициент теплового расширения вольфрама разных кристаллических форм показал существенные различия. Линейная КЛТР моноклинной кристаллической формы (пространственная группа $P2_1/n$) составляет $8-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $20-300^\circ\text{C}$, с анизотропным расширением, обусловленным наклоном октаэдра WO_6 с анизотропным расширением около $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по оси a , $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по оси b и $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по оси c . Эта анизотропия заставляет учитывать направленное тепловое напряжение (напряжение $< 50 \text{ МПа}$) в прецизионных устройствах. Ортогональная кристаллическая форма ($Pnma$) имеет КЛТР $7-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $330-740^\circ\text{C}$ и тетрагональную кристаллическую форму ($P4/nmm$) $6-9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $740-1473^\circ\text{C}$, с высокой симметрией для более равномерного расширения и немного большим расширением по оси C (около $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что делает ее пригодной для применения в условиях высоких температур (например, материалы электродов, 1000 цикл $>c$). Гексагональная кристаллическая форма ($P6/mmm$) имеет более высокий КЛТР $10-14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что снижает плотность пористой структуры и усиливает эффект тепловой вибрации, но она склонна к схлопыванию пор при высокой температуре ($>600^\circ\text{C}$), что ограничивает ее применение. КЛТР структур кислородных вакансий (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) может достигать $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а дефекты снижают плотность связей W-O , ослабляют жесткость решетки и приводят к значительному расширению, поэтому необходимо избегать сцены высокого термического напряжения (напряжение $> 100 \text{ МПа}$).

Влияние кристаллической формы на прочность на сжатие обусловлено структурными свойствами. Низкая симметрия моноклинной формы приводит к анизотропному расширению, а высокая жесткость связи W-O (энергия связи $600-700 \text{ кДж/моль}$) ограничивает амплитуду расширения ($<12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Высокая симметрия ортогональных и тетрагональных форм кристаллов рассеивает энергию тепловых колебаний, имеет низкий КЛТР ($6-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и равномерно расширяется, что делает его пригодным для прецизионных высокотемпературных устройств (деформация $< 0,1\%$). Гексагональная структура пор снижает плотность решетки (около $6,5-7 \text{ г/см}^3$), а коэффициент расширения увеличивается за счет тепловой вибрации ($>10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), но схлопывание пор при высокой температуре может привести к разрушению конструкции. Структуры, не содержащие кислорода (например, фиолетовый оксид вольфрама) имеют сниженную плотность связи W-O ($<90\%$) из-за дефектов, значительного теплового расширения ($15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и требуют строго контролируемых условий (температура $<500^\circ\text{C}$) в высокотемпературных приложениях.

Нельзя игнорировать влияние внешних условий на прочность на сжатие. Температурный диапазон имеет решающее значение, и вблизи точки фазового перехода (например, 330°C моноклинный $\rightarrow$ ортогональный, 740°C ортогональный $\rightarrow$ четырехугольный) КЛТЭ может быть резким (увеличиваться или уменьшаться на $>20\%$), а также могут происходить изменения объема (около $0,5-1\%$) из-за кристаллического перехода. Морфология оказывает существенное влияние

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

на прочность на сжатие, а КЛТР наноструктур (например, наночастиц, размер частиц 20–200 нм) на 10–15% выше, чем у объемных тел, из-за поверхностных эффектов и высокой поверхностной энергии ($>10\%$), например, нано- WO_3 КЛТР может достигать $13\text{--}16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Примеси или легирующие примеси (например, Na^+ , легирование 0,1–1 ат%) влияют на поведение набухания, изменяя прочность связи W-O (энергия связи уменьшается на $>5\%$), и содержание примесей ($<50 \text{ ppm}$) необходимо контролировать. Оптимизация этих условий может эффективно регулировать характеристики теплового расширения (снижение КЛТР $> 10\%$).

Коэффициент теплового расширения измеряется различными способами. Высокотемпературная рентгеновская дифракция (XRD, разрешение $\pm 0,01^\circ$) вычисляет $\text{CTE}(\alpha = (1/L_0)(\Delta L/\Delta T))$ с точностью $\pm 0,1 \times 10^{-6}$ путем измерения параметров решетки в зависимости от температуры (K^{-1}), пригодной для анизотропного расширения. Термомеханический анализ (ТМА) напрямую измеряет изменения длины образца ($\pm$ точностью 0,1 мкм) для объемных и тонких пленок (толщиной $> 1 \text{ мкм}$). Дилатометр фиксирует объемное расширение блока (с точностью до $\pm 0,01\%$) и подходит для больших образцов ($> 10 \text{ мм}$). Испытания проводились в контролируемой атмосфере (N_2 или O_2 , примеси $<1 \text{ ppm}$) и температуре (точность $\pm 1^\circ\text{C}$) в сочетании с SEM (разрешение $< 1 \text{ мкм}$) для анализа изменений рельефа для обеспечения достоверности данных (погрешность $<5\%$).

Механизм теплового расширения обусловлен тепловой вибрацией связи W-O и изменением структуры решетки. Повышение температуры незначительно увеличивает длину связи W-O (около $0,001\text{--}0,002 \text{ Å}/100^\circ\text{C}$), а повышенная тепловая вибрация приводит к расширению решетки. Высокосимметричные кристаллические формы (например, ортогональные, тетрагональные) уменьшают КЛТР ($<10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) за счет равномерного распределения вибрационной энергии, в то время как поровые структуры (гексагональные) и кислородные вакансии усиливают вибрационные эффекты и увеличивают КЛТР ($>10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Фазовые переходы (например, моноклинные $\rightarrow$ ортогональные) индуцируют октаэдрические перегруппировки с незначительным увеличением объема (0,5–1%), что приводит к переходной аномалии ($>$ увеличению ХТЭ на 20%). Поверхностный эффект наноструктур незначительно увеличивает КЛТР за счет увеличения вибрации на границе зерен ($>10\%$), а характеристики теплового расширения необходимо оптимизировать за счет компаундирования (например, WO_3/SiO_2) (КЛТР уменьшить на 15%).

5.11 Газовая чувствительность желтого триоксида вольфрама

Газовая чувствительность желтого вольфрама (WO_3 , Желтый триоксид вольфрама) относится к его способности претерпевать обратимые изменения электрических или оптических свойств в определенной газовой среде, что делает его ключевым материалом в области газовых датчиков. Чувствительность газа тесно связана с кристаллической структурой, свойствами поверхности, удельной площадью поверхности и электронным состоянием, что определяет потенциал применения желтого триоксида вольфрама в мониторинге окружающей среды (предел обнаружения $\text{NO}_2 < 0,1 \text{ ppm}$), промышленной безопасности (чувствительность обнаружения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$\text{H}_2 > 100$) и диагностике здоровья (предел обнаружения $\text{NH}_3 < 1 \text{ ppm}$). Будучи полупроводником n-типа, желтый триоксид вольфрама проявляет различные характеристики реакции на окисляющие газы (например, NO_2 , O_3) и восстановительные газы (например, H_2 , CO) посредством поверхностной газовой адсорбции.

Газочувствительные свойства желтого триоксида вольфрама варьируются в зависимости от кристаллической формы, морфологии и состояния дефекта. Моноклинная кристаллическая форма (пространственная группа $\text{P}2_1/\text{n}$) обладает высокой чувствительностью к окисляющим газам (например, NO_2 , O_3), поскольку проводимость значительно снижается ($> 50\%$) после адсорбции окисляющих газов на поверхности, но реакция на восстановительные газы (например, H_2 , CO) слабая (чувствительность < 10). Гексагональная кристаллическая форма ($\text{P}6/\text{mmm}$) проявляет высокую чувствительность ($S \approx 50\text{--}200$) к различным газам (например, NO_2 , NH_3 , H_2S) благодаря своей пористой структуре и большой удельной площади поверхности ($10\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$), а также усиливает диффузию и адсорбцию молекул газа (скорость адсорбции $> 80\%$). Структуры кислородных вакансий (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) имеют значительное увеличение реакции на восстановительные газы (например, H_2 , CO) из-за большого количества дефектных состояний и поверхностно-активных центров ($> 10^{17} \text{ см}^{-3}$), а чувствительность может достигать в $10\text{--}100$ раз выше, чем у чистого WO_3 , что делает его пригодным для обнаружения газов с низкой концентрацией ($< 1 \text{ ppm}$). Наноструктуры (например, нанопроволоки, наноленты, частицы размером $20\text{--}200 \text{ нм}$) превосходно подходят для высокопроизводительных сенсоров благодаря своей сверхвысокой удельной площади поверхности ($30\text{--}60 \text{ м}^2/\text{г}$) и короткому транспортному тракту носителя ($< 10 \text{ нм}$), короткому времени отклика (< 10 секунд) и высокой чувствительности ($S > 100$).

Газочувствительная реакция желтого триоксида вольфрама основана на электрических изменениях, вызванных адсорбцией газов на поверхности. Окисляющие газы (например, NO_2) адсорбируются на поверхности WO_3 и захватывают свободные электроны с образованием NO_2^- , истощая электроны зоны проводимости полупроводников n-типа, что приводит к снижению проводимости ($> 50\%$). Реакция следующая: $\text{NO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^-$. Восстановительные газы (например, H_2) вступают в реакцию с адсорбированными на поверхности формами кислорода (O^- или O^{2-}), высвобождая электроны обратно в решетку, увеличивая проводимость ($> 100\%$). Реакция следующая: $\text{H}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$. Гексагональная структура пор (размер пор $> 1 \text{ нм}$) обеспечивает большее количество участков адсорбции (увеличение на $> 30\%$), а дефектное состояние кислородных вакансий ($> 10^{18} \text{ см}^{-3}$) усиливает поверхностную активность и значительно улучшает чувствительность к газам (чувствительность $> 50\%$). Короткие пути диффузии и поверхностные дефекты наноструктур еще больше ускоряют взаимодействие молекул газа с электронами (скорость реакции $>$ увеличена на 20%). Малая удельная площадь поверхности ($2\text{--}10 \text{ м}^2/\text{г}$) и ограниченные участки адсорбции моноклинной формы ограничивают ее реакцию на восстановительные газы ($S < 20$).

К ключевым параметрам измерения газов относятся чувствительность, время отклика и рабочая температура. Чувствительность (S) определяется как R_a/R_0 (сопротивление на

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

воздухе/сопротивление в целевом газе) для окисляющих газов или R_9/R_a для восстановительных газов. Чувствительность моноклинной кристаллической формы к NO_2 составляет 5–20, а гексагональная кристаллическая форма и наноструктура могут достигать 50–200, демонстрируя отличную газовую селективность. По времени отклика моноклинная кристаллическая форма составляет 10–60 секунд, что обусловлено более медленной диффузией ионов и электронов (коэффициент диффузии $<10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$); Время отклика наноструктуры и структуры кислородной вакансии составляет < 10 секунд, что обусловлено короткой траекторией и высокой поверхностной активностью (коэффициент диффузии увеличен на $>50\%$). Рабочая температура обычно составляет 200–400 °C, а кислородные вакантные конструкции (например, $\text{W}_{18}\text{O}_4\text{F}$) могут эффективно работать при более низких температурах (100–200 °C) и снижать энергопотребление ($<1 \text{ мВт}/\text{см}^2$). Эти параметры могут быть дополнительно улучшены за счет оптимизации кристаллической формы и морфологии (чувствительность $> 30\%$).

Влияние внешних условий на прочность на сжатие значительно. Температура является ключевым фактором, высокие температуры (200–400 °C) увеличивают адсорбцию газов и скорость реакции (скорость $>50\%$), увеличивая чувствительность, но чрезмерные температуры (>500 °C) могут снижать селективность ($> 20\%$) из-за снижения адсорбции кислорода на поверхности. Нельзя игнорировать влияние влажности на прочность на сжатие, водяной пар (влажность $>50\%$) конкурирует за места адсорбции, снижая чувствительность ($> 30\%$), работая в среде с низкой влажностью ($<30\%$) или улучшая за счет модификации поверхности (например, гидрофобных покрытий). Легирование (например, Au, Pt, легирование 0,1–1 масс.%) значительно улучшает реакцию на H_2 и CO (чувствительность $> 100\%$) за счет каталитических эффектов, например, предел обнаружения H_2 может составлять $<0,1 \text{ ppm}$ для H_2 с легированным Pt WO_3 . Оптимизация этих условий может значительно повысить производительность газоанализатора (время отклика $> 20\%$).

Чувствительность газа измеряется в основном с помощью электрических и оптических испытаний. При испытании электропроводности используется метод четырех зондов (точность $\pm 0,1 \text{ мкСм}/\text{см}$) для регистрации изменения сопротивления газа до и после адсорбции, а также рассчитывается чувствительность ($S = R_a/R_9$ или R_9/R_a с погрешностью $<5\%$). Испытание на динамическую реакцию контролирует время отклика и восстановления (точность $\pm 0,1$ секунды) и контролирует концентрацию газа (отклонение $<1 \text{ ppm}$) и температуру (± 1 °C). УФ-ВИД спектроскопия (точность длины волны $\pm 1 \text{ нм}$) для анализа изменений оптических свойств (например, усиление пика поглощения на длине волны 650 нм после адсорбции NO_2) подходит для оптических газовых сенсоров. Испытания проводились в стабильной атмосфере (N_2 или воздух, примеси $<1 \text{ ppm}$) и влажности ($<30\%$), в сочетании с SEM (разрешение $<1 \text{ мкм}$) и XPS (энергетическое разрешение $<0,1 \text{ эВ}$) для анализа рельефа поверхности и химического состояния для обеспечения достоверности данных (погрешность $<5\%$).

Газовая чувствительность вольфрама широко используется в газовых датчиках. Благодаря высокой чувствительности к NO_2 ($S \approx 10\text{--}20$, предел обнаружения 10 ppm), моноклинный WO_3 используется для мониторинга окружающей среды, например, в качестве датчиков качества

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

воздуха (коэффициент удаления $\text{NO}_2 > 90\%$). Шестигранные кристаллические нанопроволоки превосходно обнаруживают NH_3 (предел обнаружения $< 1 \text{ ppm}$) благодаря своей большой удельной площади поверхности ($> 30 \text{ м}^2/\text{г}$) и быстрому отклику (< 10 секунд) для мониторинга промышленных выбросов (чувствительность > 100). Высокая чувствительность ($S > 100$) кислородных вакансий (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) к H_2 и CO делает их пригодными для обнаружения горючих газов (предел обнаружения $\text{H}_2 < 0,1 \text{ ppm}$) для промышленной безопасности (время отклика < 5 секунды).

5.12 Желтовольфрамовые окислительно-восстановительные реакции

Желтый вольфрам (WO_3 , Желтый триоксид вольфрама) является важным оксидом переходного металла, и его характеристики окислительно-восстановительной реакции обусловлены поливалентностью вольфрама (+6, +5, +4, 0) и разнообразием кристаллической структуры. Эти реакции имеют широкий спектр применения в катализе (конверсия $> 90\%$), накоплении энергии (удельная емкость $> 500 \text{ Ф/г}$), газовых сенсорах (чувствительность > 100), гидрометаллургии (извлечение вольфрама $> 95\%$). Окислительно-восстановительные реакции включают восстановление WO_3 до низовалентных соединений (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, WO_2 или металл W) или окисление низовалентных оксидов вольфрама до WO_3 , в зависимости от кристаллической формы, морфологии и условий реакции. Ниже приведен параграф обзора окислительно-восстановительной реакции желтого триоксида вольфрама простым, но профессиональным языком, охватывающий тип реакции, механизм, кристаллическую форму и морфологическое влияние, условный эффект, метод измерения и примеры применения.

Окислительно-восстановительная реакция триоксида желтого вольфрама в основном включает реакцию окисления (восстанавливается WO_3) и восстановительную реакцию (окисляется низовалентный вольфрам), которые могут протекать в газовой, жидкой или электрохимической средах. При восстановлении газовой фазы WO_3 теряет кислород в восстановительной атмосфере (например, H_2 , CO) с образованием валентных соединений. Например, WO_3 преобразуется в WO_2 в H_2 при $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ (коэффициент преобразования $> 90\%$), а при $1000\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ может дополнительно генерировать металлический W . При восстановлении в жидкой фазе сильный восстановитель (например, NaBH_4) преобразует WO_3 в $\text{W}_{18}\text{O}_{44}$ f, перемешиваемый при комнатной температуре в $0,1 \text{ M}$ растворе NaBH_4 , с выходом $> 85\%$. Электрохимическое восстановление обычно используется в электрохромных устройствах путем инъекции электронов и ионов (например, H^+) приложенным электрическим полем с образованием M_xWO_3 (например, H_xWO_3 , коэффициент пропускания снижен до $< 20\%$). И наоборот, низовалентный вольфрам (например, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) окисляется до WO_3 в окислительной атмосфере (например, O_2 , $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$) или в окислителе (например, H_2O_2 , $50\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$) со скоростью конверсии более 95% .

Механизм реакции основан на изменении степени окисления вольфрама, а также на поступлении и потере решетчатого кислорода. В реакции восстановителя восстановитель (например, H_2) адсорбируется на поверхности WO_3 и вступает в реакцию с решетчатым кислородом с образованием H_2O , оставляя кислородную пустоту ($> 10^{18} \text{ см}^{-3}$), которая восстанавливается до W^{5+} .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(например, $W_{18}O_{42}$) или W^{4+} (например, WO_2). При электрохимическом восстановлении электроны и M^+ (например, H^+) впрыскиваются в кристаллическую решетку с образованием цветового центра (поглощение 600–800 нм), что приводит к изменению цвета. В реакции окисления O_2 заполняет кислородные вакансии, а W^{5+} или W^{4+} окисляется до W^{6+} , восстанавливая структуру WO_3 . Высокая энергия связи W-O (600–700 кДж/моль) позволяет протекать реакцию под действием высоких температур или сильных реагентов, в то время как кислородная свобода снижает энергию активации ($> 30\%$), ускоряя реакцию. Пористая структура гексагональной кристаллической формы (размер пор > 1 нм) способствует диффузии газа/ионов (увеличение скорости $> 50\%$), а дефектные состояния усиливают перенос электронов ($> 50\%$).

Кристаллическая форма и морфология существенно влияют на скорость реакции и продукт. Моноклинная кристаллическая форма ($P2_1/n$) ограничивает диффузию благодаря своей компактной структуре (плотность $\approx 7,16$ г/см³) и скорости реакции медленнее (например, WO_2 генерируется при 500°C H_2 , а скорость преобразования составляет $< 80\%$). Пористая структура гексагональной кристаллической формы ($P6/m$) (удельная поверхность 10–30 м²/г) ускоряет реакции, такие как образование $W_{18}O_{49}$ (конверсия $> 90\%$) при 400°C H_2 с временем электрохимического отклика всего 1–5 секунд. Структуры кислородных вакансий (например, $W_{18}O_{49}$) снижают энергию активации из-за дефектных состояний ($> 10^{18}$ см⁻³) и реагируют быстрее (например, окисляются до WO_3 на воздухе при 300°C с эффективностью $> 95\%$). Наноструктуры (размер частиц 20–200 нм) более чем в два раза превышают скорость реакции из-за большой удельной поверхности (30–60 м²/г) и поверхностных дефектов ($> 10^{17}$ см⁻³), например, время электрохимического изменения цвета < 1 секунду.

Условия реакции являются ключом к влиянию прочности на сжатие. Повышение температуры ускоряет реакцию: WO_2 образуется при 400–600 °C путем восстановления газовой фазы, а металл W — при 1000–1200 °C; Окисление наиболее эффективно при 300–500°C; Жидкость должна быть при температуре 50–100°C для максимальной эффективности (выход $> 90\%$). Восстановительная атмосфера (например, H_2) способствует восстановлению WO_3 , окислительная атмосфера (например, O_2) стимулирует окисление, а инертная атмосфера (например, N_2) замедляет реакцию (скорость восстановления $> 50\%$). Высокие концентрации реагентов (например, 1 М NaBH₄ или 30% H_2O_2) или потенциал 1–3 В увеличивают скорость реакции ($> 100\%$), но слишком высокий потенциал (> 3 В) может повредить структуру (стабильность $> 10\%$). Скорость реакции наноструктуры быстрая (увеличение на 100% $> 100\%$), а легирование Pt или Au (0,1–1 мас.%) увеличивает эффективность за счет каталитического эффекта ($> 30\%$).

Для обеспечения точности данных используются различные методы для характеристики окислительно-восстановительных реакций (погрешность $< 5\%$). Химический анализ проводили путем взвешивания (точность $\pm 0,01$ мг) для расчета конверсии и ИСП-МС (точность $\pm 0,1$ ppm) для определения степени окисления вольфрама. Для анализа отношения W^{6+}/W^{5+} использовали XPS (энергетическое разрешение $< 0,1$ эВ), а для определения поглощения центра цвета использовали УФ-ВИД спектроскопию (точность длины волны ± 1 нм). Для анализа кристаллической формы и морфологических изменений использовали дифрактометр (разрешение

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$\pm 0,01^\circ$) и СЭМ (разрешение < 1 мкм). Электрохимические измерения включают CV (точность $\pm 0,1$ мВ) и EIS (разрешение $\pm 0,1 \Omega$), высокотемпературную дифрактометрию in situ и инфракрасную спектроскопию (разрешение $\pm 1 \text{ см}^{-1}$) для мониторинга процесса реакции в режиме реального времени. Испытание требует контроля температуры ($\pm 1^\circ\text{C}$), атмосферы (примеси < 1 ppm) и влажности ($< 30\%$).

Окислительно-восстановительная реакция желтого триоксида вольфрама имеет важное применение во многих областях. При катализе $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ катализирует окисление CO (коэффициент преобразования $> 90\%$) через цикл $\text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$ для очистки выхлопных газов (объем рынка > 100 000 долларов США в год). В результате электрохимической реакции образуется M_xWO_3 , который используется в умных окнах (изменение коэффициента пропускания на 70%) и суперконденсаторах (удельная емкость > 500 Ф/г, 5000 циклов $>$). Датчик снижает проводимость (чувствительность > 100) с помощью снижения NO_2 , WO_3 и предела обнаружения $< 0,1$ ppm. В гидрометаллургии WO_3 окисляется до WO_4^{2-} , а коэффициент извлечения вольфрама составляет $> 95\%$. Фотокатализ генерирует активные центры за счет окислительно-восстановительного потенциала, а эффективность производства водорода составляет > 1 ммоль/г·г.

Окислительно-восстановительная реакция триоксида желтого вольфрама является ядром его химической активности, причем гексагональная кристаллическая форма и наноструктура ускоряют реакцию (увеличение скорости на $> 100\%$) за счет поровых каналов и большой удельной поверхности ($> 30 \text{ м}^2/\text{г}$), а энергия активации снижается за счет кислородных вакансий ($>$ уменьшаются на 30%). Температура ($300\text{--}600^\circ\text{C}$), атмосфера (H_2/O_2), напряжение ($1\text{--}3$ В) и легирование (Pt, Au) являются ключевыми регулирующими факторами. В будущем композиты (например, $\text{WO}_3/\text{графен}$, на $>$ до 50% эффективнее), низкотемпературные реакции ($< 100^\circ\text{C}$) и определение характеристик in situ (временное разрешение < 1 мс) могут быть дополнительно оптимизированы для продвижения их применения в катализе, хранении энергии и датчиках.

5.13 Кислотно-основная реакция триоксида желтого вольфрама

В качестве амфотерного оксида триоксид желтого вольфрама проявляет различные химические свойства в кислой и щелочной средах, а его кислотно-основные реакционные характеристики тесно связаны с кристаллической структурой, поверхностными свойствами и условиями реакции. Это амфотерное свойство делает его важным применением в области экстракции вольфрама, подготовки катализаторов и исследования стабильности материалов. WO_3 медленно реагирует в кислой среде и обычно образует нерастворимый вольфрамат, в то время как в щелочной среде он легко растворяется с образованием растворимого вольфрамата. Анализируя механизмы кислотно-основных реакций, влияния кристаллической формы и условные эффекты, можно оптимизировать их химические свойства и промышленное применение.

Вольфрам менее активен в кислой среде и обладает высокой химической стабильностью. В слабых кислотах (например, CH_3COOH , $\text{pH} \approx 2,5$) WO_3 почти неактивен (растворимость $< 0,01$ г/л)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

из-за его высокой устойчивости к H^+ воздействию слабых кислот из-за его связи W-O (энергия связи 600–700 кДж/моль). В сильных кислотах (например, HCl, H_2SO_4 , 6 М) WO_3 медленно реагирует с образованием нерастворимой вольфрамовой кислоты (H_2WO_4). Реакция была следующей: $WO_3 + 2H^+ \rightarrow H_2WO_4$, причем H_2WO_4 обладал низкой растворимостью (0,1–0,5 г/л) и часто существовал в виде осадка. Например, WO_3 нагревают при 80 °C в 6 М HCl в течение нескольких часов и растворяют лишь небольшое количество в осадке H_2WO_4 (растворимость <5%). Механизм реакции заключается в том, что H^+ атакует связи W-O на поверхности WO_3 и разрушает октаэдрическую структуру с образованием H_2WO_4 , но плотная решетка моноклинной кристаллической формы (плотность $\approx 7,16$ г/см³) ограничивает дальнейшее проникновение H^+ , что приводит к медленной скорости реакции (скорость <0,1 мг/мин). Это свойство делает WO_3 ценным при исследованиях стабильности в кислых средах (коррозионная стойкость > 80%).

Желтый триоксид вольфрама обладает высокой реакционной способностью в щелочной среде и легко вступает в реакцию с сильными щелочами (такими как NaOH, KOH) с образованием растворимого вольфрама, причем реакция происходит быстро и тщательно. Реакция была следующей: $WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$ с образованием растворимых ионов WO_4^{2-} (растворимость >100 г/л). Например, WO_3 , кипяченный в 10% растворе NaOH (около 2,5 М) в течение нескольких часов, полностью растворяется (растворимость >95%), в результате чего получается прозрачный раствор Na_2WO_4 . Механизм реакции включает в себя разрыв связи W-O OH^- и диссоциацию октаэдра WO_6 с образованием WO_4^{2-} , причем скорость реакции значительно увеличивается с концентрацией и температурой щелочи (увеличение скорости >50%). При высоких концентрациях оснований (>5 М) и высоких температурах (>100°C) реакция может быть завершена за считанные минуты (время растворения < 10 минут). Это свойство широко используется при гидрометаллургической экстракции вольфрама (восстановление >95%) и приготовлении катализатора-прекурсора.

Кристаллическая форма и морфология вольфрама оказывают значительное влияние на прочность на сжатие. Из-за плотной трехмерной сетчатой структуры (пористость <5%) моноклинная кристаллическая форма (P2₁/n) имеет меньше связей W-O, обнаженных на поверхности, и более медленную скорость кислотно-основной реакции (растворимость снижена >30%). Пористая структура (размер пор >1 нм) гексагональной кристаллической формы (P6/мм) увеличивала площадь поверхностного воздействия (удельная площадь поверхности 10–30 м²/г), значительно повышала растворимость щелочей (растворимость увеличивалась на >50%), а скорость реакции в кислой среде несколько увеличивалась (> 20%). Структура кислородных вакансий (например, $W_{18}O_{49}F$) ослабляет стабильность решетки (плотность связи <90%) из-за состояния дефекта, и скорость кислотно-основной реакции еще больше ускоряется (> 40%). Наноструктуры (например, наночастицы, наноленты, размер частиц 20–200 нм) имеют значительно более высокую скорость кислотно-основной реакции (увеличение на >100%) благодаря большой удельной площади поверхности (30–60 м²/г) и большому количеству поверхностно активных центров (>10¹⁷ см⁻³), например, нано WO_3 может быть полностью растворен за несколько минут в 1 М NaOH (время растворения <5 минут).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Условия реакции имеют решающее значение для эффекта прочности на сжатие. Повышение температуры значительно способствовало кислотно-щелочной реакции, и скорость растворения при 80°C была на >50% выше, чем при 25°C в кислой среде. В щелочной среде скорость реакции при 100°C в 2–3 раза выше, чем при 60°C (увеличение скорости > 100%). Концентрация кислоты или основания оказывает значительное влияние на прочность на сжатие, а высокие концентрации кислоты (например, 6 М HCl) или основания (например, 5 М NaOH) увеличивают растворимость (> на 80%) и скорость реакции (> 100%) за счет увеличения химического потенциала H^+ или OH^- . Кроме того, скорость перемешивания (>200 об/мин) и размер частиц (<200 нм) еще больше ускоряли реакцию (скорость > 30%) за счет улучшения массообмена. Оптимизация этих условий позволяет значительно повысить эффективность реакции (растворимость > 95%).

Измерение кислотно-основных реакционных свойств в основном проводится с помощью химического и физического анализа. Скорость растворения (мг/мин) рассчитывали путем взвешивания потери массы образца WO_3 в растворе кислоты/щелочи с точностью до $\pm 0,01$ мг. Ультрафиолетово-видимая спектроскопия (UV-Vis, точность длины волны ± 1 нм) отслеживает характерные пики поглощения WO_4^{2-} в растворе (например, 250 нм) и количественно определяет концентрацию вольфрамата (погрешность <1%). С помощью рентгеновской дифракции (XRD, разрешение $\pm 0,01^\circ$) и сканирующей электронной микроскопии (SEM, разрешения < 1 мкм) были проанализированы изменения кристаллической формы и морфологии, что позволило выявить механизм реакции. Испытание проводилось при контролируемой температуре ($\pm 1^\circ C$) и концентрации ($\pm 0,1$ М) для обеспечения достоверности данных (погрешность <5%).

Кислотно-основной механизм реакции WO_3 основан на химической стабильности связи W-O и ее взаимодействии с H^+ или OH^- . В кислой среде H^+ атакует поверхностную связь W-O и постепенно диссоциирует октаэдр WO_6 с образованием нерастворимого H_2WO_4 , а реакция ограничена компактностью кристаллической решетки (скорость диффузии $< 10^{-14}$ см²/с). В щелочной среде OH^- быстро разрывает связь W-O путем нуклеофильной атаки, образуя тетраэдрический WO_4^{2-} , а кинетика реакции контролируется концентрацией и температурой OH^- (энергия активации ≈ 50 –70 кДж/моль). Наноструктура и большая удельная поверхность значительно снижают энергию активации реакции (>>20%) за счет увеличения центра реакции (10^{17} см⁻³) и ускоряют процесс растворения.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Желтый триоксид вольфрама

Глава 6 Способ получения желтого триоксида вольфрама

Желтый триоксид вольфрама (WO_3), широко известный как желтый триоксид вольфрама, представляет собой неорганическое соединение в форме светло-желтого кристаллического порошка, которое привлекло большое внимание в области катализа, оптоэлектроники, сенсорики и хранения энергии благодаря своим превосходным физическим и химическим свойствам. Как и в случае с вольфрамовым ангидридом, способ получения WO_3 напрямую влияет на его кристаллическую форму, размер частиц и эксплуатационные характеристики, а затем определяет эффект его применения. Традиционный метод приготовления характеризуется зрелым процессом и стабильной работой и широко используется в промышленности и научных исследованиях. В этой главе будут подробно рассмотрены два традиционных метода получения триоксида желтого вольфрама, метод высокотемпературной твердотельной реакции и метод золь-гель, подробно проанализированы их химические принципы, технологический процесс, управление ключевыми параметрами, преимущества и недостатки, а также сценарии применения, а также объединены профессиональные данные и последние научные достижения, чтобы предоставить читателям исчерпывающий технический справочник.

6.1 Традиционные способы получения желтого триоксида вольфрама

Традиционный метод получения желтого триоксида вольфрама основан на химических реакциях и физических преобразованиях для превращения сырья на основе вольфрама в WO_3 высокой чистоты в контролируемых условиях. Эти методы были оптимизированы в течение десятилетий для формирования стабильной технологической системы, которая подходит для различных

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

сценариев от лабораторных испытаний до промышленного массового производства. Являясь представителями традиционных методов, метод высокотемпературной твердофазной реакции и метод золь-гель известны своими высокими выходами и наноразмерной точностью, соответственно, что позволяет удовлетворить требования к производительности в различных приложениях. Далее будет проанализирован коннотация и практика каждого из этих методов.

6.1.1 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - метод высокотемпературной твердофазной реакции

Метод высокотемпературной твердофазной реакции является классическим методом получения желтого триоксида вольфрама, который стал основной технологией промышленного производства благодаря преимуществам простого оборудования, интуитивно понятного процесса и высокого выхода. Суть этого заключается в том, чтобы вызвать химическую реакцию твердого сырья посредством высокотемпературного кальцинирования с прямым образованием кристаллического WO_3 , который подходит для производства порошков высокой чистоты или сыпучих материалов.

Метод высокотемпературной твердофазной реакции обычно использует вольфрамовую кислоту (H_2WO_4) или паравольфрамат аммония $((NH_4)_2WO_4$, сокращенно APT) в качестве исходного материала и подвергается термической обработке в атмосфере кислорода или воздуха. Химические реакции в основном включают процессы окисления или разложения, такие как разложение вольфрамовой кислоты на WO_3 и водяной пар при $500-800^\circ C$ со следующей формулой: $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$; Паравольфрамат аммония, с другой стороны, разлагается при $400-700^\circ C$ с образованием WO_3 , аммиака и воды со следующей формулой: $(NH_4)_2WO_4 \rightarrow WO_3 + 2NH_3 + H_2O$. Эти реакции быстро завершаются при высоких температурах, летучие компоненты удаляются, и вольфрам соединяется с кислородом, образуя стабильные кристаллы триоксида вольфрама. Кристаллическая форма WO_3 тесно связана с температурой, например, моноклинная кристаллическая форма формируется при $600^\circ C$, а при температуре выше $700^\circ C$ она может переходить в ортогональную или тетрагональную кристаллическую форму, а переход кристаллической формы оказывает значительное влияние на оптические и электрические свойства.

Процесс начинается с подготовки сырья, и чистота вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония должна быть выше 99,9%, чтобы избежать влияния примесей, таких как Fe, Ca, Si и других примесей, влияющих на качество продукции. Сырье измельчается до $1-10\text{ мкм}$ и просеивается для получения однородных частиц и повышения эффективности реакции. Затем сырье загружают в высокотемпературную печь (например, муфельную печь или вращающуюся трубчатую печь) и прокаливают при температуре $500-800^\circ C$ в течение $2-6$ часов, в зависимости от размера целевых частиц и кристаллической формы. Например, при $550^\circ C$ образуются мелкие частицы размером $0,1-1\text{ мкм}$, которые подходят для катализаторов; Более крупные частицы размером от 1 до 10 мкм образуются при температуре $750^\circ C$, что подходит для керамики или мишеней. После прокаливания изделие медленно охлаждают до комнатной температуры, чтобы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

избежать растрескивания из-за напряжения кристаллов. После охлаждения WO_3 может быть дополнительно измельчен, просеян, скорректировано распределение частиц по размерам и, наконец, подтверждена кристаллическая форма, морфология и чистота с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и анализа индуктивно связанной плазмы (ICP).

Контроль критических параметров имеет решающее значение для успеха процесса. Температура прокаливания является основным фактором, который напрямую влияет на размер зерна и кристаллическую форму, и его необходимо точно контролировать в диапазоне $\pm 10^\circ C$. Атмосфера должна быть богата кислородом с парциальным давлением кислорода выше 0,2 атм, чтобы предотвратить образование низковалентных оксидов, таких как WO_2 или $W_{18}O_{49}$. Время выдержки обычно составляет 2–4 часа, а слишком большая длина может привести к разрастанию зерна (>10 мкм) и уменьшению удельной площади поверхности. Если она будет слишком короткой, то реакция будет неполной, и сырье не будет разлагаться. Размер частиц и однородность сырья также должны строго контролироваться, а отклонение от размера частиц должно контролироваться в пределах $\pm 20\%$ для обеспечения постоянной кинетики реакции. Кроме того, скорость охлаждения должна быть менее $5^\circ C/мин$, чтобы избежать дефектов кристаллов, вызванных быстрым охлаждением.

Преимущества метода высокотемпературной твердофазной реакции значительны, процесс прост, стоимость оборудования невысокая, и он подходит для крупносерийного производства, с годовым объемом производства в тысячи тонн. Продукт обладает высокой чистотой (до 99,99%) и контролируемой кристаллической формой, что может удовлетворить потребности катализаторов, вольфрамового порошка и электрохромных материалов. Вольфрамовая кислота и паравольфрамат аммония являются распространенными промежуточными продуктами при плавке вольфрамовой руды, и цепочка поставок стабильна. Однако у этого метода есть и ограничения, такие как высокое энергопотребление (около 2000 кВтч на тонну WO_3) и высокие эксплуатационные расходы. Размер зерна трудно точно контролировать, и он склонен к агломерации, что приводит к уменьшению удельной площади поверхности (обычно < 10 м²/г). Высокие требования к качеству сырья, а также чрезмерное количество примесей могут значительно снизить оптические или электрические показатели. Этот метод широко используется при производстве катализаторов денитрификации SCR (удельная площадь поверхности составляет 5–15 м²/г) и пленок для умного стекла (моноклинная кристаллическая форма), но он ограничен в получении наноразмерных WO_3 , и его трудно удовлетворить потребностями высокоэффективных фотокаталитических или аккумуляторных материалов.

6.1.2 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - золь-гель метод

Золь-гель метод представляет собой влажную химическую технику, которая получает наноразмерный желтый триоксид вольфрама путем молекулярных реакций в растворе, который известен своим малым размером частиц, высокой однородностью и контролируемой морфологией. Этот метод генерирует WO_3 в мягких условиях, что особенно подходит для разработки

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

высокопроизводительных оптоэлектронных материалов и материалов для хранения энергии, и, несмотря на сложность процесса, он превосходит в лабораторных и высокотехнологичных приложениях.

Принцип золь-гель метода основан на гидролизе и поликонденсации прекурсоров вольфрама в растворе. Вольфрамат натрия (Na_2WO_4) или хлорид вольфрама (WCl_6) обычно используется в качестве прекурсора и вступает в реакцию с водой или растворителями этанола. Например, хлорид вольфрама гидролизуют с образованием промежуточных продуктов вольфрамовой кислоты: $\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_3 + 6\text{HCl}$, который впоследствии поликонденсируется с образованием сети WO_3 : $n\text{H}_2\text{WO}_3 \rightarrow (\text{WO}_3)_n + n\text{H}_2\text{O}$. Контролируя pH, температуру и добавки, в результате реакции образуется стабильный золь, который затем гелеобразно и, наконец, высушивается и прокаливается при низкой температуре для получения nanoWO_3 . Результирующая морфология WO_3 (например, сферическая, стержневая или чешуйчатая) и размер частиц (10–100 нм) могут точно контролироваться параметрами процесса, в то время как кристаллическая форма зависит от температуры прокаливания, например, аморфная или моноклинная кристаллическая форма при 350 °C и орторомбическая кристаллическая форма при 500 °C.

Процесс начинается с приготовления золя, прекурсор растворяют в деионизированной воде или этаноле в концентрации 0,1–0,5 моль/л, добавляют соляную кислоту или аммиак для доведения pH до 2–4 и перемешивают в течение нескольких часов с образованием прозрачного золя. Затем зольную поликонденсацию индуцируют с образованием трехмерной гелевой сети путем нагревания до 40–80 °C или добавления гелеобразующего агента, такого как полиэтиленгликоль, обычно со временем гелеобразования 6–48 часов. Затем гель выдерживается при температуре 20–50 °C в течение 12–48 часов, чтобы укрепить скелетную структуру и избежать разрушения при высушивании. На стадии сушки может быть использована сушка при атмосферном давлении (80–120 °C, 12–24 часа) или сверхкритическая сушка (CO_2 с > 7,4 МПа), последняя из которых позволяет лучше сохранить структуру нанопор. Сухой гель прокаливают при температуре 300–500 °C в течение 1–3 часов для удаления остатков органических веществ и влаги и образования кристаллического WO_3 . После измельчения и грохочения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), анализа удельной поверхности БЭТ и дифрактометра характеризовали размер частиц (10–100 нм), удельную площадь поверхности (20–100 м²/г) и кристаллическую форму конечного продукта.

Контроль ключевых параметров напрямую определяет производительность WO_3 . Значение pH необходимо поддерживать на уровне 2–4, слишком высокое приведет к выпадению вольфрамата, слишком низкое приведет к ингибированию поликонденсации и повлияет на качество геля. Этанол имеет низкое поверхностное натяжение (22 мН/м против 72 мН/м для воды) и образует частицы размером 10–50 нм, в то время как водные растворы имеют тенденцию к образованию частиц размером 50–100 нм. Температура прокаливания является определяющим фактором формы кристаллов и размера частиц, при этом высокая удельная поверхность (50–100 м²/г) образуется при 300–400 °C, а рост зерна выше 500 °C (>100 нм) уменьшает удельную поверхность.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

до менее чем 20 м²/г. Выдержка занимает не менее 24 часов для стабилизации структуры геля, но слишком долгое время (> 72 часа) увеличит стоимость. Гелеобразующие агенты (например, полиэтиленгликоль, молекулярная масса 2000–6000) следует контролировать в концентрации 0,5–2 мас.% для оптимизации пористости (30–60%) и диспергирования частиц.

Преимущество золь-гель метода заключается в том, что он может получать наночастицы WO₃ с высокой удельной поверхностью (20–100 м²/г) и малым размером частиц (10–100 нм) с контролируемой однородностью и морфологией частиц, что соответствует высоким требованиям к производительности фотокатализаторов (эффективность разложения >90%) и газовых сенсоров (предел обнаружения NO₂ <1 ppm). Условия реакции мягкие, температура прокаливания менее 600°C, а расход энергии составляет всего 30–50% от высокотемпературного твердофазного метода. С помощью шаблона (например, СТАВ) или кондиционирующего растворителя можно настроить приготовление WO₃ в виде стержня (соотношение сторон 5:1) или листа (толщина < 20 нм). Однако не следует игнорировать и недостатки этого метода, такие как многочисленные технологические этапы (обычно 5–7 этапов) и длительное время цикла (2–5 дней), что не подходит для быстрого массового производства; Требования к чистоте прекурсора и контролю pH чрезвычайно высоки (отклонение pH <0,2), а операция сложна; Высокая стоимость растворителей и гелеобразователей (около \$50–\$100 за кг расходных материалов WO₃) ограничивает промышленное применение. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при фотокаталитическом разложении органических соединений (например, метилового апельсина, квантового выхода >0,1), анода литиевого аккумулятора (удельная емкость 693 мАч/г) и электрохромных устройств (время отклика <5 секунды), но требуется дальнейшая оптимизация стоимости и эффективности.

6.1.3 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - гидротермальный способ

Гидротермальный метод представляет собой влажный химический метод получения желтого триоксида вольфрама в водной среде раствора при высокой температуре и давлении, и известен своей способностью генерировать WO₃ с высокой кристалличностью и наноразмерными частицами. Этот метод позволяет добиться роста кристаллов в мягких условиях и широко используется при получении высокоэффективных оптоэлектронных материалов.

Основной принцип гидротермального метода заключается в получении нанокристаллов WO₃ путем растворения и рекристаллизации прекурсора вольфрама в водном растворе в герметичном автоклаве. В качестве прекурсоров обычно используется вольфрамат натрия (Na₂WO₄) или хлорид вольфрама (WCl₆), реагирующий при 130–250°C и 0,3–4 МПа. Например, вольфрамат натрия реагирует с кислотой с образованием промежуточного продукта вольфрамовой кислоты: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, который впоследствии разлагается и перекристаллизуется в WO_3 : $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальной среде. Высокие температуры и давления способствуют зарождению и росту кристаллов, что приводит к моноклинной или ортогональной морфологии WO₃, обычно размером 20–200 нм, и морфологии, которая может быть наночастицами, стержнями или чешуйками, в зависимости от условий реакции.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Процесс начинается с приготовления раствора прекурсора, растворения вольфрамата натрия в деионизированной воде (концентрация 0,05–0,2 моль/л), добавления соляной кислоты для регулировки pH до 1–3, равномерного перемешивания и переноса в автоклав, облицованный ПТФЭ, со степенью наполнения, контролируемой на уровне 60–80%. Автоклав запечатывают и помещают в печь и вступают в реакцию при температуре 150–200 °C в течение 6–24 часов с образованием осадка WO₃. В конце реакции его охлаждают до комнатной температуры, а продукт центрифугируют и несколько раз промывают деионизированной водой и этанолом для удаления остаточных ионов и органических веществ. После промывки гранулы сушили при 80–100 °C в течение 12 ч до получения порошка WO₃. По желанию прокалить при температуре 300–400 °C в течение 1–2 часов для повышения кристалличности. Конечный продукт был охарактеризован с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции (XRD) и анализа удельной поверхности BET для подтверждения размера частиц, кристаллической формы и удельной поверхности (обычно 20–80 м²/г).

Контроль ключевых параметров имеет решающее значение для производительности WO₃. Температура реакции влияет на кристаллическую форму и размер частиц, при этом при 150 °C образуется моноклинная форма WO₃ 20–50 нм, а при температуре 200 °C – орторомбическая кристаллическая форма с длиной волны 100–200 нм. Значение pH следует контролировать на уровне 1–3, слишком высокое приведет к выпадению вольфраматовых осадков, а слишком низкое будет препятствовать росту кристаллов. Время реакции влияет на размер зерна, в результате чего более мелкие частицы (<50 нм) получаются за 6 часов, а более крупные (>100 нм) — за 24 часа. Концентрация прекурсора должна быть умеренной, слишком высокая (>0,3 моль/л) легко приведет к агломерации, а слишком низкая (<0,02 моль/л) приведет к недостаточному выходу (<80%). Добавление поверхностно-активного вещества (например, СТАВ, 0,1–0,5 мас.%) изменяет морфологию, например, индуцирует стержневую WO₃ (соотношение сторон 3:1–10:1). Степень наполнения и давление (0,5–3 МПа) автоклава необходимо сбалансировать, чтобы избежать избыточного давления или неполной реакции оборудования.

Преимущество гидротермального метода заключается в том, что он может напрямую генерировать высококристаллические нано-WO₃, без высокотемпературного прокаливания (<500 °C), избегая роста зерен и жесткой агломерации, а удельная площадь поверхности может достигать 80 м²/г, что значительно выше, чем при высокотемпературном твердофазном методе (<10 м²/г). Продукт имеет небольшой размер частиц, равномерное распределение (отклонение <15%) и контролируемую морфологию, что подходит для фотокатализаторов (эффективность разложения 85% для родамина В> и газовых сенсоров (предел обнаружения для H₂S <0,5 ppm). Мягкие условия реакции, низкое энергопотребление (ок. 200–300 кВтч на килограмм WO₃), экологичность и простота утилизации отработанных жидкостей. Однако к его недостаткам можно отнести необходимость использования высоковольтного стойкого оборудования (стоимость около 5000–10000 долларов США за единицу), длительный цикл производства (1–2 дня) и непригодность для быстрого массового производства. Выход партии ограничен объемом автоклава (обычно < 1 л), а промышленное масштабирование сопряжено с проблемами

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

оборудования и затрат. Этот метод обладает отличными показателями при получении нано- WO_3 фотокатализаторов и материалов анодов аккумуляторов (циклическая емкость >600 мАч/г), но конструкция оборудования нуждается в оптимизации для увеличения потенциала масштабирования.

6.1.4 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - метод аммонийвольфрама

Метод вольфрамата аммония представляет собой метод химического получения, основанный на разложении вольфрамата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{WO}_4)$, в результате которого вольфрамовый концентрат или вольфрам превращается в желтый триоксид вольфрама в результате многоступенчатой реакции. Этот метод широко используется в вольфрамовой промышленности и обладает как высокой чистотой, так и стабильностью процесса.

Принцип метода вольфрамата аммония заключается в химической конверсии вольфрамового концентрата и термическом разложении вольфрамата аммония. Процесс обычно начинается с вольфрамового концентрата (например, шеелита CaWO_4) и подщелачивается гидроксидом натрия (NaOH) с получением вольфрама натрия: $\text{CaWO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Раствор вольфрамата натрия нейтрализуют соляной кислотой до pH 7–8 и затем вступают в реакцию с хлоридом аммония (NH_4Cl) с образованием вольфрамата аммония: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. Раствор вольфрамата аммония подкисляют соляной кислотой с образованием осадка вольфрамовой кислоты: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Наконец, вольфрамовая кислота разлагается путем кальцинирования при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ в $\text{WO}_3\text{:H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Весь процесс реализует очистку и превращение вольфрама с помощью многоступенчатой химической реакции, а продукт имеет моноклинную или орторомбическую форму WO_3 .

Процесс включает в себя предварительную обработку сырья и многоступенчатые реакции. Сначала вольфрамовый концентрат измельчали шаровым способом до 200 меш, добавляли 4–6 моль/л раствора NaOH , подщелачивали при $80\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 2–4 часов и фильтровали раствор Na_2WO_4 . Раствор нейтрализовали 6 моль/л HCl до pH 7,5, добавляли в 1,5–2 раза стехиометрический NH_4Cl и перемешивали при $50\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 1–2 часов для кристаллизации $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Вольфрамат аммония растворяли и ацидолизировали 8–10 моль/л HCl с получением осадка H_2WO_4 при $60\text{--}80^\circ\text{C}$, фильтровали и промывали деионизированной водой до исчезновения Cl^- . Вольфрамовую кислоту обжигают при температуре $500\text{--}600^\circ\text{C}$ в муфельной печи в течение 2–3 часов для получения порошка WO_3 . Продукт охлаждали и измельчали до 1–5 мкм, а кристаллическую форму и чистоту ($>99,9\%$) определяли с помощью дифрактометра и ИСП-МС и упаковывали после квалификации. Отработанная жидкость нейтрализуется, а затем восстанавливается аммиак и хлорид натрия.

Ключевые параметры должны строго контролироваться для обеспечения качества продукции. Если концентрация NaOH будет слишком низкой (<3 моль/л) во время щелочного гидролиза, это приведет к неполному растворению CaWO_4 , а слишком высокая (>8 моль/л) увеличит стоимость.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

pH ацидолиза должен быть точным до $7,5 \pm 0,5$, а отклонения приведут к снижению выхода вольфрамата аммония (<90%). Температуру ацидолиза контролируют на уровне 60–80°C, слишком высокая приведет к образованию нерастворимых примесей, а слишком низкая замедлит реакцию. Температура обжига влияет на кристаллическую форму WO_3 , которая образует моноклинную кристаллическую форму (удельная поверхность 10–20 м²/г) при 500 °C и орторомбическую кристаллическую форму (удельная поверхность < 10 м²/г) при температуре выше 600 °C. Время обжаривания составляет 2–3 часа, а слишком долгое может привести к агломерации зерен (>10 мкм). Хлорид аммония следует использовать в концентрации более 20–30% для обеспечения полной конверсии вольфрамата натрия.

Преимущества метода аммонийного вольфрама заключаются в том, что процесс является зрелым, чистота продукта высокая (>99,95%), а выход может достигать более 95%, что подходит для извлечения WO_3 из сложной вольфрамовой руды. Сырье обладает высокой адаптивностью, он может перерабатывать шеелит, вольфрамит и смешанную руду, а цепочка поставок стабильна. Оборудование простое (в основном реакторы и обжиговые установки), а инвестиционные затраты невысокие (около 100 000 долларов США за тонну мощности). Однако к его недостаткам можно отнести множество этапов процесса (5–7 этапов), сложную работу и долгую (3–5 дней). Количество используемой кислоты и щелочи велико (около 1,5 тонн HCl и 0,8 тонны NaOH на тонну WO_3), а отработанная жидкость нуждается в очистке, что увеличивает затраты на охрану окружающей среды (около 200 долларов США/тонну). Потребление энергии при обжиге (около 1500 кВтч/т) и большой размер зерна (1–10 мкм) делают его непригодным для наноразмерного применения. Этот метод широко используется в производстве вольфрамового порошка и цементированного карбид-сырья, но он нуждается в оптимизации в сочетании с другими технологиями в области высокоэффективных наноматериалов.

6.1.5 Традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама - солянокислотный метод разложения вольфрама

Солянокислотный метод разложения вольфрама представляет собой мокрый химический метод прямого получения желтого триоксида вольфрама путем подкисления раствора вольфрама, который занимает место в вольфрамовой химической промышленности благодаря своей простоте, эффективности и низкой стоимости. Этот метод особенно подходит для экстракции WO_3 из раствора вольфрамата натрия.

Принцип этого метода основан на разложении вольфрамата натрия в кислых условиях с получением вольфрамовой кислоты, которая впоследствии обжигается до WO_3 . Процесс основан на добавлении вольфрамата натрия ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) для подкисления соляной кислоты с получением осадка вольфрамовой кислоты: $Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$. Вольфрамовая кислота обжигается и обезвоживается при температуре 500–600°C с образованием WO_3 : $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$. Реакция проста, а побочным продуктом является раствор хлорида натрия, с которым легко обращаться. Для снижения содержания примесей натрия (<0,01%) раствор вольфрамата натрия часто предварительно обрабатывают методом ионного обмена или

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

экстракции растворителем для обеспечения чистоты WO_3 . Полученный WO_3 является моноклинным с размером частиц 1–5 мкм.

Процесс начинается с приготовления раствора вольфрама натрия, который обычно получают подщелачиванием вольфрамового концентрата или восстановлением отходов вольфрамового материала в концентрации 0,5–2 моль/л. Раствор медленно подкисляли до pH 1–2 путем добавления 6–10 моль/л HCl при 50–80°C и перемешивания с получением желтого осадка H_2WO_4 . Подкисление следует контролировать до 30–60 минут, чтобы избежать быстрого выпадения осадков и неравномерных частиц. Гранулу центрифугируют или фильтруют и промывают 5–6 раз деионизированной водой до уровня Cl^- и Na^+ (предел обнаружения < 10 ppm). После стирки H_2WO_4 сушат при 100°C в течение 6–12 часов до получения сухого порошка. Сухой порошок обжаривают при температуре 500–600°C в течение 2–3 часов для получения WO_3 , охлаждают и измельчают до 1–5 мкм. Продукт был определен с помощью XRD, SEM и ICP-MS по кристаллической форме, морфологии и содержанию примесей ($Na < 50$ ppm). Отработанная жидкость нейтрализуется, а NaCl восстанавливается или сбрасывается.

Контроль ключевых параметров оказывает непосредственное влияние на качество WO_3 . pH подкисления необходимо поддерживать на уровне 1–2, слишком высокий (>3) приведет к неполному растворению вольфрамовой кислоты, а слишком низкий (<0,5) приведет к образованию нестабильных побочных продуктов (например, метавольфрама). Температуру подкисления контролируют на уровне 50–80°C, слишком низкая приведет к медленному выпадению осадков, а слишком высокая приведет к внесению примесей натрия. Для обеспечения полноты реакции требуются концентрации HCl более 6 моль/л, а превышение на 20–30% может увеличить выход (>90%). Температура обжига влияет на кристаллическую форму и размер частиц, при этом моноклинная форма WO_3 (удельная площадь поверхности 10–15 м²/г) формируется при 500 °C, а при температуре выше 600 °C зерно вырастает (>5 мкм). Количество промывок и качество воды (проводимость < 10 мкСм/см) необходимо строго контролировать, чтобы уменьшить количество загрязнений. Слишком длительная сушка (> 24 часа) может привести к частичному разложению H_2WO_4 , что повлияет на последующую обжарку.

Преимуществами этого метода являются простота процесса, малоступенчатость (3–4 стадии), мягкие условия реакции (<600 °C) и низкое энергопотребление (около 1000 кВтч/т). Стоимость сырья невысокая, вольфрамат натрия можно извлекать из вольфрамового лома (около \$3000 за тонну), а выход высокий (90–95%). Требования к оборудованию невелики (в основном к мешалкам и жаровням) и подходят для мелкого и среднего производства (100–1000 тонн в год). Однако к его недостаткам относятся большой размер частиц (1–5 мкм) и малая удельная поверхность (<15 м²/г), что делает его непригодным для наномасштабных приложений. В процессе подкисления образуется большое количество отходов (около 10 м³ на тонну WO_3), которые необходимо обезвредить (стоимость около \$100/тонну). Примеси натрия трудно поддаются контролю, а содержание натрия при традиционных методах подкисления часто достигает 100–200 ppm, что требует дополнительной очистки. Метод пригоден для производства каталитической подложки и порошкового сырья из вольфрама, но конкурентоспособность в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

области оптоэлектронных материалов слабая.

6.1.6 Термическое разложение паравольфрама аммония, традиционный способ получения желтого триоксида вольфрама

Метод термического разложения паравольфрама аммония представляет собой традиционный метод прямого получения желтого триоксида вольфрама путем высокотемпературного разложения паравольфрама аммония $((\text{NH}_4)_2\text{WO}_4)$, именуемый АРТ). Этот метод широко используется при плавке вольфрама и приготовлении порошков, и известен своим высоким выходом и высокой чистотой продукта, что подходит для промышленного производства.

Принцип метода термического разложения паравольфрамата аммония основан на реакции разложения АРТ при высоких температурах. В воздушной или кислородной атмосфере АРТ термически разлагается, выделяя аммиак и водяной пар, которые в конечном итоге производят WO_3 . Формула реакции: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. Реакция обычно протекает при температуре 400–700 °C и включает в себя многоступенчатое разложение: сначала АРТ теряет часть своего аммиака и воды при 200–300 °C, образуя промежуточную фазу (например, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$); Затем он полностью разлагается на аморфное WO_3 при 400–500°C; Наконец, кристаллизацию в моноклинную или орторомбическую форму WO_3 при 500–700°C. Кристаллическая форма и размер частиц регулируются температурой, атмосферой и временем выдержки, например, моноклинная кристаллическая форма (размер частиц 1–5 мкм) формируется при 600 °C, а орторомбическая кристаллическая форма (размер частиц > 5 мкм) может образовываться при температуре выше 700 °C.

Процесс начинается с подготовки сырья. Отбирается АРТ высокой чистоты (чистота > 99,9%), измельчается до размера частиц 10–50 мкм и просеивается для обеспечения однородности для повышения эффективности разложения. Измельченный АРТ загружают в керамический тигель или лоток из нержавеющей стали, помещают в муфельную печь или вращающуюся трубчатую печь, нагревают до 400–600 °C при температуре 5–10 °C/мин в воздушной атмосфере и держат в тепле в течение 2–4 часов. В процессе разложения аммиак и водяной пар улавливаются через абсорбционное устройство хвостовых газов (содержащее раствор разбавленной кислоты) для предотвращения загрязнения окружающей среды. В конце реакции продукт WO_3 естественным образом охлаждается до комнатной температуры, чтобы избежать кристаллических дефектов, вызванных быстрым охлаждением. После охлаждения WO_3 может быть дополнительно измельчен до 1–10 мкм, а кристаллическая форма, морфология и содержание примесей (Fe, Ca < 50 ppm) могут быть обнаружены с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и индуктивно связанной плазмы (ICP-MS). Квалифицированная продукция запечатывается и упаковывается, а выхлопные газы удаляются после обработки.

Точный контроль критических параметров имеет решающее значение для качества продукции. Температура разложения является ядром, и при 400–500 °C образуются мелкие частицы (0,5–2 мкм, удельная поверхность 10–20 м²/г), пригодные для катализаторов; Крупные частицы (5–10

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

мкм, удельная площадь поверхности $< 10 \text{ м}^2/\text{г}$) образуются при температуре $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, которые подходят для сырья из вольфрамового порошка. Парциальное давление кислорода должно поддерживаться на уровне $> 0,2 \text{ атм}$, чтобы предотвратить образование низковалентных оксидов (например, WO_2 или $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$). Время выдержки контролируется на уровне 2–4 часов, а слишком длительное (> 6 часов) приведет к агломерации зерна и уменьшению удельной площади поверхности. Слишком короткий срок (< 1 час) может привести к остаточным нерешенным АРТ (доходность $< 90\%$). Однородность размеров частиц АРТ должна контролироваться на уровне $\pm 20\%$, в противном случае скорость разложения будет неравномерной, что повлияет на консистенцию кристаллической формы. Эффективность очистки выхлопных газов должна составлять $> 95\%$, чтобы концентрация выбросов $\text{NH}_3 < 10 \text{ мг/м}^3$, что соответствует стандартам охраны окружающей среды.

Преимущества метода термического разложения паравольфрамата аммония заключаются в простоте процесса, небольшом количестве этапов (2–3 этапа) и низких требованиях к оборудованию (в основном в жаровнях, с объемом инвестиций около 50 000 долларов США за тонну). Продукт обладает высокой чистотой ($> 99,95\%$), выходом до 98% и контролируемой кристаллической формой, что удовлетворяет потребности катализаторной поддержки (требование к удельной площади поверхности $10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$) и вольфрамовых продуктов (чистота $> 99,9\%$). Являясь промежуточным продуктом в цепочке вольфрамовой промышленности, АРТ имеет низкую стоимость сырья (около 4 000 долларов США за тонну) и стабильную цепочку поставок. Однако к его недостаткам относятся высокое энергопотребление при обжиге (около $1200\text{--}1500 \text{ кВтч}$ на тонну WO_3) и большой размер зерна ($> 1 \text{ мкм}$), что делает его непригодным для наноразмерных применений (удельная площадь поверхности $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$). Выбросы аммиака нуждаются в строгой очистке, что увеличивает затраты на охрану окружающей среды (около 100 долларов США/тонну). Однородность частиц зависит от измельчения сырья, которое сложно контролировать. Этот метод широко используется в производстве катализаторов денитрификации SCR и сырья из вольфрамового порошка, но размер и морфология частиц нуждаются в дальнейшей оптимизации в области оптоэлектронных материалов.

6.2 Новый способ получения желтого триоксида вольфрама

С развитием нанотехнологий и зеленой химии появились новые методы получения желтого триоксида вольфрама, позволяющие достичь более высокой производительности, более низкого энергопотребления и экологичности. Как новая технология, электрохимическое осаждение показало большой потенциал в области оптоэлектроники и сенсоров благодаря своему точному контролю и возможностям подготовки тонких пленок.

6.2.1 Новый способ получения желтого триоксида вольфрама - электрохимическое осаждение

Электрохимическое осаждение — это метод, при котором предшественники вольфрама наносятся на проводящую подложку с образованием тонких пленок или наноструктур WO_3 под действием

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

электрического поля. Этот метод стал важной технологией для получения высокоэффективных оптоэлектронных материалов благодаря своей простоте в эксплуатации, управляемой морфологии и низкотемпературной подготовке.

Принцип электрохимического осаждения основан на восстановлении или окислении ионов вольфрама на поверхности электрода. В качестве электролита обычно используется вольфрамат натрия (Na_2WO_4) или раствор пероксивольфрановой кислоты, а ионы WO_4^{2-} вступают в реакцию на поверхности катода или анода с образованием WO_3 под действием постоянного тока или импульсного электрического поля. Например, при катодном осаждении WO_4^{2-} связывается с H^+ и восстанавливается: $\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Реакцию проводят в кислом растворе (pH 1–3) при комнатной температуре до 60°C с получением аморфных или кристаллических пленок WO_3 толщиной от 50 нм до нескольких микрон и морфологией, включающей пористые, нанопроволочные или зернистые структуры. После осаждения WO_3 можно отжигать при температуре $200\text{--}400^\circ\text{C}$ для повышения кристалличности и образования моноклинных или орторомбических кристаллических форм.

Процесс начинается с подготовки электролита. Место $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (концентрация 0,01–0,1 моль/л), растворенное в деионизированной воде, добавляли HCl или H_2SO_4 для регулирования pH до 1,5–2,5, а для предотвращения разложения раствора добавляли стабилизатор (например, H_2O_2 , 0,1–0,5 об.%). В качестве рабочего электрода используется проводящая подложка (например, стекло ИТО, FTO или нержавеющая сталь), а поверхность подвергается ультразвуковой очистке этанолом и ацетоном (10–15 минут) для удаления органики. Противоелектрод (например, лист Pt) и электрод сравнения (например, Ag/AgCl) помещают в электролитическую ячейку для образования трехэлектродной системы. Осаждение проводят в потенциостатическом (от -0,5 до -1,0 В по сравнению с Ag/AgCl) или гальваностатическом (1–10 мА/см²) режиме в течение от 30 секунд до 30 минут, контролируя толщину пленки (50–2000 нм). После осаждения пленку WO_3 промывали деионизированной водой и сушили при 80°C в течение 1–2 часов, по желанию отжигали при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 1–2 часов для повышения кристалличности. Итоговая пленка была охарактеризована с помощью SEM, XRD и ультрафиолетовой спектроскопии видимого диапазона (UV-Vis) по ее морфологии, кристаллической форме и оптическим свойствам (например, запрещенная зона 2,5–2,8 эВ).

Регулирование ключевых параметров определяет производительность пленок WO_3 . pH электролита необходимо поддерживать на уровне 1,5–2,5, при этом слишком высокий (>3) не приводит к осаждению WO_4^{2-} , а слишком низкий (<1) приводит к образованию низковалентных оксидов (например, WO_2). Потенциал осаждения или плотность тока влияют на топографию: при -0,7 В образуются пористые структуры (размер пор 50–200 нм), а при -1,0 В – нанопроволоки (диаметр 20–50 нм). Время осаждения контролирует толщину пленки, в результате чего за 1 минуту получают пленки размером 100–200 нм, а за 20 минут – 1–2 мкм. Концентрация электролита влияет на скорость осаждения, целесообразно 0,05 моль/л, а слишком высокая ($>0,2$ моль/л) приведет к растрескиванию пленки. Температура отжига должна быть ниже 400°C , чтобы избежать разрушения подложки (например, ИТО, термостойкий $< 450^\circ\text{C}$) и обеспечить

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

образование моноклинных кристаллических форм (расстояние между плоскостями 0,38–0,39 нм). Шероховатость поверхности основания ($Ra < 10$ нм) необходимо контролировать для улучшения адгезии пленки (прочность на отслаивание > 5 МПа).

Преимущества электрохимического осаждения заключаются в низкотемпературной подготовке (< 100 °C) и очень низком энергопотреблении (около 0,1 кВтч на квадратный метр пленки), что делает его пригодным для производства гибких оснований и крупносерийного производства покрытий. Морфология пленки поддается контролю, а пористая WO_3 (удельная поверхность 50–100 м²/г) хорошо проявляет себя в фотокатализе (эффективность деградации метилоранжевого $> 90\%$) и электрохроме (эффективность окрашивания > 50 см²/C). Процесс точный, а отклонение толщины пленки составляет $< 5\%$, что подходит для устройств микро-нано (например, датчиков, со временем отклика < 1 секунду). Однако к его недостаткам можно отнести медленную скорость осаждения (около 10–50 нм/мин) и непригодность для получения толстой пленки (> 5 мкм). Электролиты нуждаются в регулярной замене, а затраты на утилизацию отходов высоки (около 50 долларов США/м³). Оборудование нуждается в коррозионностойких электродах (Pt стоимостью около 1000 долларов США/комплект), что увеличивает первоначальные инвестиции. Этот метод имеет большие перспективы в области умного стекла (70% $>$ изменение светопропускания), фотокаталитических покрытий и миниатюрных датчиков, но для снижения затрат необходимо оптимизировать эффективность осаждения.

6.2.2 Новый способ получения желтого триоксида вольфрама - метод осаждения из газовой фазы

Осаждение из газовой фазы — это усовершенствованный метод, при котором газообразный прекурсор реагирует или осаждается на подложке с образованием тонких пленок или наноструктур WO_3 . Известный своей высокой чистотой, контролируемой морфологией и гибкостью процесса, этот метод широко используется при получении оптоэлектронных и каталитических материалов, особенно для высокопроизводительных тонкопленочных устройств.

Принцип осаждения из газовой фазы основан на разложении или реакции газообразного прекурсора вольфрама в определенных условиях с образованием WO_3 . В зависимости от различий в процессах его можно разделить на химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и физическое осаждение из газовой фазы (PVD). В CVD гексахлорид вольфрама (WCl_6) или карбонил вольфрама ($W(CO)_6$) обычно используются в качестве прекурсоров для реакции с кислородом или водяным паром при 300–600°C, например, $WCl_6 + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6HCl$. PVD (например, магнетронное распыление) бомбардирует вольфрамовую мишень высокоэнергетическими частицами и осаждает WO_3 в атмосфере кислорода со следующей реакцией: $W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$. Процесс осаждения происходит в вакууме или при низком давлении (10^{-3} – 10 Па) для получения пленок WO_3 толщиной от 10 нм до нескольких микрон, с морфологией от плотных пленок, пористых структур до наночастиц. Морфология тонких пленок (аморфная, моноклинная или ортогональная) определяется температурой осаждения и последующим отжигом, например, при отжиге при 400°C получается моноклинная форма WO_3 (запрещенная зона 2,6–2,8 эВ).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В качестве примера в схеме технологического процесса используется CVD. Прекурсор WCl_6 растворяют в этаноле или переводят в газообразное состояние путем сублимации ($150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$), смешивают с газом-носителем (например, Ar или N_2 со скоростью потока $50\text{--}200$ куб. см) и вводят в реакционную камеру. Подложки (например, кремниевые пластины, стекло FTO) предварительно очищаются (ультразвук с этанолом/ацетоном в течение 10 минут) и нагреваются до $300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кислород или водяной пар используется в качестве реакционного газа (расход $10\text{--}50$ куб. см) и реагирует при внутрисполостном давлении $1\text{--}10$ Па в течение времени осаждения $5\text{--}60$ минут, контролируя толщину пленки ($50\text{--}1000$ нм). После осаждения пленку охлаждают на воздухе и, по желанию, отжигают при температуре $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $1\text{--}2$ часов для повышения кристалличности. Процесс PVD аналогичен, но с вольфрамовыми мишенями (чистота $>99,99\%$), осажденными в атмосфере смеси кислорода и Ar (соотношение O_2 $10\text{--}30\%$) при радиочастотном или постоянном распылении (мощность $50\text{--}200$ Вт). Продукт был охарактеризован с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции (XRD) и ультрафиолетовой спектроскопии видимого диапазона (UV-Vis) для подтверждения морфологии (например, апертура $50\text{--}200$ нм), кристаллической формы и оптических свойств (коэффициент пропускания $> 80\%$).

Контроль ключевых параметров напрямую влияет на качество пленок WO_3 . Температура осаждения определяет морфологию и морфологию, при этом аморфный или пористый WO_3 (удельная поверхность $30\text{--}50\text{ м}^2/\text{г}$) образуется при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, а плотная моноклинная кристаллическая форма (удельная поверхность $< 10\text{ м}^2/\text{г}$) при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость потока прекурсора необходимо контролировать на уровне $0,1\text{--}1$ г/мин, слишком высокая скорость приведет к агломерации частиц, а слишком низкая — к медленной скорости осаждения (<5 нм/мин). Давление в полости влияет на равномерность толщины пленки, и 5 Па подходит, а отклонение составляет $<10\%$. Соотношение кислорода должно быть точным ($10\text{--}20\%$), слишком низким для получения дешевого WO_{2-x} , слишком высоким для снижения эффективности осаждения (выход $<80\%$). Шероховатость поверхности основания ($Ra < 5$ нм) необходимо контролировать для улучшения адгезии (прочность на отслаивание > 10 МПа). Температура отжига составляет менее $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ для защиты подложки (например, FTO, термостойкий $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) при обеспечении расстояния между плоскостями $0,37\text{--}0,39$ нм (моноклинная форма). Побочные продукты HCl CVD обрабатываются путем едкой абсорбции (раствор $NaOH$, концентрация 1 моль/л), а PVD требует регулярного технического обслуживания вакуумных насосов (стоимость около 500 долларов США в раз).

Преимущества метода осаждения из газовой фазы заключаются в том, что с его помощью можно получать пленки высокой чистоты ($>99,999\%$) WO_3 , с высокой точностью толщины пленки (отклонение <5 нм) и разнообразной морфологией (пористые, нанопроволочные, плотные пленки), которые отвечают требованиям фотокатализа (эффективность деградации метилоранжевого $>90\%$), электрохромных (эффективность окрашивания $>60\text{ см}^2/\text{C}$) и сенсоров (предел обнаружения $NO_2 < 0,1\text{ ppm}$). Процесс является гибким, его можно наносить на сложные подложки (например, гнутое стекло) и он подходит для нанесения крупномасштабных покрытий

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(площадь нанесения $> 1 \text{ м}^2$). Оборудование CVD дешевле (около 100 000 долларов США за комплект), в то время как PVD обеспечивает более высокую чистоту и однородность. Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (CVD около $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на квадратный метр пленки и PVD около $2 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$) и сложное обслуживание вакуумной системы (годовая стоимость около \$5000). Прекурсоры (например, WCl_6 , цена около 200 долларов США/кг) и повышенные затраты на очистку выхлопных газов (около 50 долларов США/м³). Скорость осаждения низкая (CVD 10–50 нм/мин, PVD 1–10 нм/мин) и не подходит для получения толстой пленки ($>5 \text{ мкм}$). Этот метод имеет многообещающее будущее в области умного стекла (изменение коэффициента пропускания света $>75\%$) и фотокаталитических покрытий, но для снижения затрат необходимо оптимизировать эффективность прекурсора.

6.2.3 Новый способ получения желтого триоксида вольфрама - биологический матричный метод

Метод биологических шаблонов — это технология зеленого приготовления, которая использует биологические структуры в природе (такие как растения, бактерии или белки) в качестве шаблонов для управления ростом наноструктур WO_3 . Этот метод известен своей экологичностью, уникальной морфологией и низкой стоимостью, а также обеспечивает биологически вдохновленный инновационный путь для разработки наноматериалов.

Принцип бишаблонного метода основан на многоуровневой поровой или поверхностной химии биоматериала, которая индуцирует осаждение прекурсоров вольфрама и их превращение в WO_3 . Обычно используемые шаблоны включают целлюлозу (например, фильтровальную бумагу, древесину), белки (например, бактериальную внешнюю мембрану) или полисахариды (например, хитозан). Если взять в качестве примера целлюлозный шаблон, то раствор вольфрамата натрия (Na_2WO_4) пропитывают в шаблоне, WO_4^{2-} адсорбируют на поверхности волокна за счет водородных связей или электростатического воздействия, а затем преобразуют в WO_3 путем термической обработки ($300\text{--}500^\circ\text{C}$): $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Во время термической обработки шаблон частично или полностью сгорает, оставляя WO_3 , повторяющий морфологию шаблона, например, нанотрубки (диаметр 50–200 нм), пористые сетки (размер пор 100–500 нм) или нанолисты (толщина 10–50 нм). В результате получается моноклинная модель с удельной площадью поверхности 50–150 м²/г.

Процесс начинается с выбора шаблона. Целлюлозную фильтровальную бумагу (пористость 50–70%) или бактерии (например, кишечную палочку, размер клеток 1–2 мкм) промывали (деионизированная вода, pH 7) и сушили (60°C , 6 ч). Матрицу замачивают в 0,05–0,2 моль/л раствора Na_2WO_4 (pH 2–4, HCl с регулировкой) и адсорбируют при $25\text{--}50^\circ\text{C}$ в течение 1–12 часов для обеспечения равномерного распределения WO_4^{2-} . После пропитки шаблон слегка промывают деионизированной водой, просушивают (80°C , 4 часа), помещают в муфельную печь и подвергают термической обработке на воздухе при температуре $300\text{--}500^\circ\text{C}$ в течение 1–3 часов. Термическая обработка требует медленного повышения температуры ($2\text{--}5^\circ\text{C}/\text{мин}$), чтобы избежать разрушения матрицы и зарождения WO_3 в порах или на поверхности матрицы. После

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

охлаждения продукт измельчается или диспергируется ультразвуком, а морфология (например, пористость 40–60%), удельная площадь поверхности и кристаллическая форма (моноклинность с расстоянием между плоскостями 0,38 нм) были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), анализа площади удельной поверхности BET и дифрактометрии. Если необходимо удалить остатки шаблона, его можно промыть разбавленной кислотой (0,1 моль/л HCl) или провести длительную термическую обработку.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для топографии и производительности WO₃. Пористость матрицы влияет на структуру WO₃, целлюлоза (пористость >50%) образует пористый WO₃, а бактерии (пористость <20%) образуют наночастицы (20–50 нм). Требуются концентрации прекурсоров 0,1–0,2 моль/л, слишком высокая (>0,5 моль/л) приведет к закупорке пор, а слишком низкая (<0,05 моль/л) приведет к снижению выхода (<70%). Время пропитки контролируется на уровне 6–12 часов, а если оно слишком короткое (<2 часа), то адсорбция недостаточна, а если слишком долгая (> 24 часа), то стоимость будет увеличена. Температура термообработки определяет скорость удаления полиморфа и шаблона, при этом при 400°C образуется моноклинная форма WO₃ (удельная площадь поверхности 100–150 м²/г), и зерно вырастает (>200 нм, удельная площадь поверхности <50 м²/г) выше 500°C. требуется pH 2–4, слишком высокий (>5) тормозит адсорбцию WO₄²⁻, А слишком низкий (<1) разрушает структуру шаблона (например, происходит деградация целлюлозы). Атмосфера термической обработки должна быть обогащена кислородом (O₂>20%) для обеспечения полного сгорания опалубки.

Преимущество метода биологического шаблона заключается в том, что он является экологически чистым, а опалубка в основном состоит из возобновляемых ресурсов (например, древесины, бактерий) и имеет низкую стоимость (около 10–20 долларов США за килограмм WO₃). WO₃ имеет уникальную морфологию и пористую структуру (удельная поверхность 50–150 м²/г), которая хорошо проявляется в фотокатализе (эффективность разложения родамина В >95%) и аноде батареи (удельная емкость >700 мАч/г). Процесс щадящий (термическая обработка < 500 °C) и низкое энергопотребление (около 200 кВтч на кг WO₃). Шаблоны поступают из самых разных источников и могут быть настроены для создания нанотрубок, листов или сетки WO₃. Однако к недостаткам можно отнести сложную подготовку шаблона (например, 24–48 часов для бактериального посева, стоимостью около \$50/л). Выход невелик (60–80%), так как часть прекурсоров вольфрама выгорает вместе с шаблоном. Постоянство морфологии зависит от качества шаблона (отклонение > 20%), а масштабируемое производство должно быть стандартизировано (например, пористость целлюлозы контролируется на уровне ±5%). Примеси углерода (<1 мас.%) могут оставаться при термической обработке и требовать дополнительной очистки. Этот метод имеет большой потенциал в области фотокатализаторов и материалов для хранения энергии, но он нуждается в оптимизации восстановления шаблонов для улучшения экономики.

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

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 Желтый триоксид вольфрама

Глава 7 Оборудование для производства желтого триоксида вольфрама

Желтый триоксид вольфрама (WO_3), также известный как желтый триоксид вольфрама, как важный функциональный материал, привлек большое внимание благодаря широкому спектру применения в катализе, оптоэлектронике, сенсорике и хранении энергии. Выбор и оптимизация производственного оборудования напрямую определяет качество продукции, эффективность процесса и себестоимость продукции. В этой главе основное внимание уделяется производственному оборудованию из желтого триоксида вольфрама, в основе которого лежит метод высокотемпературной твердофазной реакции, подробно обсуждается функция, структура, рабочие точки и технические характеристики его ключевого оборудования, особенно анализируется дробилка и шаровая мельница на стадии обработки сырья, а также дается углубленный справочник по промышленному производству и выбору оборудования.

7.1 Стержневое оборудование для получения желтого триоксида вольфрама методом высокотемпературной твердофазной реакции

Метод высокотемпературной твердофазной реакции является традиционной основной технологией получения желтого триоксида вольфрама, в котором используется вольфрамовая кислота (H_2WO_4) или паравольфрамат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ методом высокотемпературного обжига, АРТ) и другое твердое сырье преобразуется в WO_3 . Требования к технологическому процессу к оборудованию сосредоточены в трех звеньях: предварительная обработка сырья, управление реакцией и дообработка продукта, при которой производительность оборудования для обработки сырья напрямую влияет на эффективность последующей реакции и качество продукции. Основное оборудование включает в себя оборудование для обработки сырья

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(дробилка, шаровая мельница), оборудование для высокотемпературных реакций (например, муфельная печь, вращающаяся печь) и оборудование для последующей обработки (например, просеивающая машина, измельчитель). В данной статье рассматривается анализ дробилок и шаровых мельниц в оборудовании для переработки сырья, а также объясняются их роли, технические параметры и стратегии оптимизации при производстве желтого триоксида вольфрама.

7.1.1 Оборудование для транспортировки сырья

В процессе получения желтого триоксида вольфрама методом высокотемпературной твердофазной реакции обработка сырья является отправной точкой процесса, направленного на преобразование сырья, такого как вольфрамовая кислота или АРТ, в подходящий размер частиц и однородное состояние для реакции. Размер частиц сырья обычно контролируется на уровне 1–10 мкм, чтобы обеспечить постоянную кинетику реакции и качество кристаллов WO_3 . Оборудование для транспортировки сырья в основном включает в себя дробилки и шаровые мельницы, которые работают вместе для постепенного измельчения сыпучего или крупнозернистого сырья, обеспечивая при этом контроль примесей и равномерность распределения частиц.

7.1.1.1 Дробилки

Дробилка является первой линией обработки сырья при производстве желтого триоксида вольфрама, который используется для дробления исходного сырья (например, осаждения вольфрамовой кислоты, кристаллизации АРТ или восстановленного вольфрама) от кусковых или более крупных частиц (на уровне сантиметра) до миллиметрового уровня, а также для обеспечения подходящего размера исходных частиц для последующего шарового измельчения. Выбор дробилки напрямую влияет на эффективность предварительной обработки сырья и плавность последующего процесса.

При производстве желтого триоксида вольфрама обычно используются такие типы дробилок, как щековая дробилка, молотковая дробилка и валковая дробилка, среди которых щековая дробилка является наиболее популярной из-за своей простой конструкции, удобного обслуживания и высокой производительности. Щековая дробилка выдавливает сырье за счет относительного движения подвижной и неподвижной щеки, а типичная модель (например, PE-250×400) может обрабатывать сырье с размером частиц 50–200 мм и размером частиц на выходе 5–20 мм. Его принцип работы основан на механическом силовом дроблении, двигатель приводит в движение эксцентриковый вал, чтобы движущаяся челюсть периодически двигалась, а сырье сжимается, раскалывается и разбивается в камере дробления. Ключевыми компонентами оборудования являются щековая пластина (высокомарганцевая сталь, твердость HB 200–300), рама (литая сталь, прочность на сжатие > 600 МПа) и маховик (балансирует инерцию и снижает вибрацию). Чтобы адаптироваться к характеристикам сырья триоксида желтого вольфрама, на поверхности щековой пластины часто используются износостойкие покрытия (например, покрытие из карбида вольфрама, твердость HRC 60–70) для снижения примеси железа ($Fe < 50 \text{ ppm}$) и обеспечения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

чистоты WO_3 (>99,9%).

Процесс операции начинается с предварительной обработки сырья. Вольфрамовая кислота или АРТ-сырье получается в результате процессов сушки или кристаллизации, обычно с размером блока 10–100 мм и содержанием влаги <5% для предотвращения склеивания. Сырье равномерно подается на вход дробилки с помощью вибрационного питателя (частота 10-20 Гц), а скорость дробилки (200-400 об/мин) регулируется в зависимости от твердости сырья (около 3-4 по шкале вольфрамата по шкале Мооса) с временем дробления 5-10 минут на партию. Выходящие частицы подаются на сито (поры 5–10 мм) по ленте, а крупногабаритные частицы возвращаются в дробилку для вторичной обработки. Гранулометрический состав измельченного сырья контролируется при $D_{50}=5-15$ мм, а отклонение однородности составляет <20% для удовлетворения требований к подаче шаровой мельницы. Для работы оборудования необходимо оснастить системой пылеудаления (например, рукавным фильтром, с эффективностью >99%), которая улавливает пыль (концентрация < 10 мг/м³) и предотвращает потери вольфрама (<0,5%) и загрязнение окружающей среды.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффекта дробления. Размер частиц сырья должен быть < 150 мм, а слишком большой (>200 мм) может привести к перегрузке оборудования или износу щековой пластины (срок службы < 6 месяцев). Зазор дробления регулируется в пределах 3–10 мм, чтобы размер частиц на выходе подходил для шарового фрезерования ($D_{90}<20$ мм). Мощность двигателя (15–30 кВт) должна быть согласована с производительностью (1–5 т/ч), слишком низкая приведет к снижению КПД (<80%) и слишком высокая — к увеличению энергопотребления (около 50 кВт·ч/т). Скорость подачи регулируется на уровне 0,5–2 т/ч, что может привести к засорению и повлиять на непрерывность. Материалы щековых пластин должны обладать высокой стойкостью к истиранию (например, Mn13Cr2 , скорость износа < 0,1 мм/1000 ч) для снижения частоты технического обслуживания (замена каждые 3–6 месяцев). Изготовленная по индивидуальному заказу для производства желтого триоксида вольфрама, внутренняя стенка дробилки может быть облицована политетрафторэтиленом (ПТФЭ, коэффициент трения < 0,1) для дальнейшего снижения загрязнения металлов ($\text{Fe}<20$ ppm).

Преимуществом дробилки является ее высокая производительность, производительность одной единицы продукции от 1 до 10 т/ч, пригодная для крупносерийного производства (> 1000 т WO_3 в год). Конструкция простая, стоимость обслуживания низкая (около 1000 долларов США за единицу в год), работа стабильная, а процент отказов составляет <2%. Инвестиции в оборудование умеренные (около 5 000-10 000 долларов США за комплект) и подходят для различных видов сырья, таких как вольфрамовая кислота, АРТ и переработанные материалы. Однако к недостаткам можно отнести крупный размер частиц на выходе (>1 мм), который напрямую не удовлетворяет потребности высокотемпературных реакций (1–10 мкм) и должен использоваться с шаровой мельницей. В процессе дробления могут попадать примеси металлов (Fe, Cr ок. 10–50 ppm), которые необходимо удалить с помощью магнитной сепарации (напряженность магнитного поля >1 Тл) или травления (0,1 моль/л HCl). Высокое

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

энергопотребление (30–60 кВт·ч/т), особенно при работе с высокотвердым методом доизмельчения ($Mohs > 5$). Шум (80–100 дБ) требует шумоизоляции (сниженной до < 60 дБ).

7.1.1.2 Шаровые мельницы

Шаровая мельница является вторым ключевым оборудованием в переработке сырья для производства триоксида желтого вольфрама, который используется для дальнейшего измельчения измельченных миллиметровых частиц до микронного масштаба (1–10 мкм) для удовлетворения требований к размеру частиц и однородности высокотемпературных твердых веществ. Производительность шаровой мельницы оказывает непосредственное влияние на кинетику образования кристаллов WO_3 и удельную площадь поверхности конечного продукта.

Шаровая мельница приводит в движение мелющую среду (например, керамические шары или стальные шары) на столкновение с сырьем и измельчение для достижения тонкости путем вращения цилиндра. При производстве желтого триоксида вольфрама обычно используются планетарные шаровые мельницы или горизонтальные шаровые мельницы, планетарный тип больше подходит для лабораторного и мелкого и среднего производства (< 1 т/партия) благодаря своей высокой эффективности и производительности тонкого измельчения, в то время как горизонтальная шаровая мельница подходит для промышленного производства (> 5 т/партия). В случае планетарной шаровой мельницы (тип QM-3SP4) принцип работы основан на вращении мельничного горшка на главном диске (300–600 об/мин) и при вращении главного диска (150–300 об/мин), генерирующих центробежные и фрикционные силы, а сырье измельчается под воздействием керамических шаров (диоксид циркония, диаметр 5–10 мм, твердость HRC 85–90). Ключевыми компонентами установки являются размольный бак (из диоксида циркония или нержавеющей стали, объемом 0,5–5 л), мелющие шары (соотношение шаров 10:1–20:1) и приводной двигатель (1–5 кВт). Во избежание загрязнения примесями для шлифовальных банок и мелющих шаров часто используется материал из диоксида циркония (ZrO_2 , чистота $> 99,5\%$), чтобы гарантировать, что такие примеси, как Fe и Al, < 10 ppm.

Процесс операции начинается с загрузки сырья. Измельченная вольфрамовая кислота или АПТ ($D_{50}=5–15$ мм) подается в мельницу через шнековый питатель (скорость 0,1–0,5 т/ч), а в качестве влажной мелющей среды добавляется деионизированная вода или этанол (соотношение твердого и жидкого тела 1:1–1:2) для уменьшения агломерации и повышения эффективности измельчения (выход $> 95\%$). Скорость наполнения шаров контролировалась на уровне 30–50%, скорость вращения составляла 400–600 об/мин, а время измельчения — 4–12 часов, в зависимости от целевого размера частиц ($D_{50}=1–10$ мкм). После измельчения суспензию отделяют с помощью вакуумной фильтрации или центрифугирования (3000–5000 об/мин), а твердые частицы сушат при 80–100°C в течение 6–12 часов до получения порошка микронного размера. Высушенный порошок подвергается ультразвуковому просеиванию (отверстие сита 10–20 мкм) для удаления крупных частиц ($< 5\%$). Процесс измельчения должен быть оборудован системой охлаждения (водяное охлаждение, температура $< 50^\circ C$) для предотвращения перегрева и разложения АРТ ($> 150^\circ C$). Распределение частиц по размерам ($D_{90}<15$ мкм) и морфология были определены с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

помощью лазерного анализатора размеров частиц и СЭМ, после чего продукт был отправлен в высокотемпературную печь.

Оптимизация ключевых параметров определяет результаты шлифования. Диаметр мелющего шара должен составлять 5–10 мм, а слишком большой (>15 мм) приведет к недостаточной доработке ($D_{50} > 10$ мкм), а слишком маленький (<3 мм) снизит эффективность (время измельчения > 24 часа). Соотношение гранул к материалу контролируется в соотношении 10:1–15:1, при этом слишком высокое ($>20:1$) увеличивает износ ($ZrO_2 < 0,01$ мас.%) и слишком низкое ($<5:1$) увеличивает время измельчения (>12 часов). Требуемые частоты вращения 400–600 об/мин, слишком высокая (>800 об/мин) вызовет вибрацию (амплитуда >2 мм) и тепловыделение, слишком низкая (<300 об/мин) приведет к низкой эффективности шлифования ($<70\%$). Этанол (чистота $>99,5\%$) позволяет снизить агломерацию (дисперсию частиц $>90\%$), но стоимость выше (около \$2/л); Водяные мельницы стоят недорого ($< 0,1$ доллара США/л), но pH 6–8 необходимо контролировать, чтобы избежать растворения вольфрановой кислоты. Время измельчения зависит от целевого размера частиц, достигая $D_{50} = 5$ мкм за 6 часов и $D_{50} = 1$ мкм за 12 часов, но слишком долгое время (> 24 часа) может привести к появлению примесей ($Zr < 20$ ppm). Материал шлифовального ясла должен быть высокоустойчивым к истиранию (коэффициент износа $ZrO_2 < 0,005$ г/ч) для обеспечения чистоты WO_3 ($>99,9\%$).

Преимуществами шаровой мельницы являются эффективное измельчение сырья, точный контроль размера частиц 1–10 мкм, высокая однородность ($D_{90}/D_{10} < 3$) и высокие требования к реакции при высоких температурах (удельная площадь поверхности 10–20 м²/г). Оборудование является гибким, с планетарными шаровыми мельницами, подходящими для небольших партий высокоточного помола (0,1–100 кг/партия) и горизонтальными шаровыми мельницами, поддерживающими высокую производительность (1–10 т/партия). Стабильная работа и простое обслуживание (годовая стоимость около 2000 долларов США/единица). Однако к недостаткам можно отнести более высокое энергопотребление (100–200 кВт·ч/т) и дополнительные этапы сушки (50 кВт·ч/т) при мокром измельчении. Истирание может привести к образованию следовых примесей (около 5–20 ppm Zr, Fe) и должно быть удалено путем магнитной сепарации (магнитное поле $> 1,5$ Тл) или травления (0,05 моль/л HNO_3). Длительное время помола (4–12 часов) делает его непригодным для быстрого производства. Шум (70–90 дБ) требует акустических ограждений.

7.1.2 Формовочное оборудование

При производстве триоксида желтого вольфрама формовочное оборудование отвечает за переработку рафинированного порошкового сырья в сырое тело с определенной прочностью и формой, обеспечивающее стабильную физическую форму для высокотемпературной реакции. Метод высокотемпературной твердофазной реакции требует, чтобы тело сырья имело соответствующую плотность (2–4 г/см³) и пористость (20–40%) для обеспечения плавного выделения газов (например, водяного пара, аммиака) и предотвращения растрескивания сырого тела при прокаливании. Формовочное оборудование включает в себя таблеточные прессы, грануляторы и экструдеры, среди которых таблеточные прессы стали широко использоваться

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

формовочным оборудованием при производстве желтого триоксида вольфрама из-за их простоты в эксплуатации, высокой точности формования и сильной технологичности, особенно подходящих для приготовления хлопьев или небольших блоков.

7.1.2.1 Таблеточные прессы

Таблеточный пресс представляет собой разновидность оборудования, которое прессует порошковое сырье в хлопья или блоки посредством механического или гидравлического давления, которое используется для образования порошка вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) или паравольфрамата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{WO}_4, \text{APT})$ в обычные заготовки при производстве триоксида желтого вольфрама, который удобен для загрузки в высокотемпературную печь для твердофазной реакции. Производительность таблеточного пресса напрямую влияет на плотность, прочность и эффективность реакции сырого тела, и является незаменимым оборудованием при высокотемпературном твердофазном реакционном методе.

Принцип работы таблеточного пресса основан на пластической деформации порошка под высоким давлением и восстановлении частиц. При производстве желтого триоксида вольфрама часто используется одиночный пресс, одиночный пресс подходит для лабораторного и мелкосерийного производства (< 100 кг/партия), а ротационный пресс подходит для промышленного производства (>1 т/партия). В случае одиночного пресса (например, TDP-5) конструкция состоит из бункера, матрицы (пуансонной и полый, изготовленной из высокопрочной стали, HRC 55–60), системы давления (гидравлической или механической, давление 10–100 МПа) и приводного двигателя (мощность 1–5 кВт). Порошок поступает в полость формы через бункер, и пуансон прикладывает давление (20–50 МПа) для сжатия порошка в корпус, а толщина (2–10 мм) и диаметр (5–50 мм) корпуса определяются размерами формы. После формования сырое тело выбрасывается через толкатель и поступает в систему сбора. Во избежание загрязнения примесями поверхность формы часто хромируют (покрытие Cr, толщина 10–20 мкм, твердость HRC 65) или нержавеющей сталь (316L, выделение Fe < 10 ppm) для обеспечения чистоты WO_3 ($>99,9\%$).

Процесс начинается с подготовки сырья. После измельчения вольфрамовая кислота или порошок APT ($D_{50} = 1\text{--}10$ мкм, влажность $<2\%$) пропускают через вибрационное сито (отверстие сита 20–50 мкм) для удаления агломерированных частиц и обеспечения текучести (угол откоса $< 40^\circ$). Небольшое количество связующего (например, поливиниловый спирт ПВА, 0,5–2 мас.%) может быть добавлено в порошок для повышения прочности сырого тела (прочность на сжатие > 5 МПа), но необходимо обеспечить его полную летучесть ($<400^\circ\text{C}$) при термической обработке. Порошок равномерно подается в бункер с помощью шнекового питателя (скорость 0,1–0,5 кг/мин), а внутренняя стенка бункера покрывается политетрафторэтиленом (ПТФЭ, коэффициент трения $< 0,1$) для предотвращения прилипания. Пресс-форму таблеточного пресса предварительно очищали (протирали этанолом, остаточным < 1 мг/см²), давление регулировали до 20–40 МПа, время прессования 0,5–2 сек/шт., а плотность сырого тела контролировали на уровне 2,5–3,5 г/см³. Сформированный корпус собирается на конвейерную ленту и проверяется на внешний вид

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(отсутствие трещин, коэффициент целостности крошки $>95\%$) и размеры (отклонение $< 0,1$ мм). Неквалифицированное сырое тело (плотность < 2 г/см³) возвращается на дробление и повторно прессуется. Процесс прессования должен быть оборудован системой вентиляции (объем воздуха 500–1000 м³/ч) для контроля концентрации пыли (<5 мг/м³) и предотвращения потерь вольфрама ($<0,2\%$).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества сырого тела. Давление прессования должно составлять 20–50 МПа, а слишком низкое (<10 МПа) приведет к тому, что сырое тело будет рыхлым (пористость $>50\%$) и легко фрагментируется при прокаливании (выход $< 90\%$); Слишком высокая концентрация (>60 МПа) снижает пористость ($<10\%$), препятствует газовой выделению, приводит к расширению или растрескиванию сырого тела (процент брака $>5\%$). Размер частиц порошка контролируется на уровне 1–10 мкм, слишком крупные (>20 мкм) приведут к неравномерному формованию (отклонение плотности $>10\%$), а слишком мелкие ($<0,5$ мкм) увеличат полет пыли (потеря $>1\%$). Размер формы должен соответствовать назначению зеленого корпуса, диаметром 10–30 мм и толщиной 3–8 мм. Диаметр >50 мм используется в качестве сырья для вольфрамового порошка. Дозировка связующего контролируется на уровне 0,5–1 мас.%, а слишком высокая (>3 мас.%) оставит углерод ($>0,1$ мас.%) в термической обработке, что повлияет на чистоту WO_3 ($<99,9\%$). Скорость прессования (10–60 шт./мин) должна соответствовать эффективности и качеству, слишком высокая скорость (>100 шт./мин) может привести к износу (срок службы < 6 месяцев). Материал формы должен обладать высокой стойкостью к истиранию (например, сталь GCr15, скорость износа $<0,01$ мм/1000 ч) для обеспечения чистоты поверхности сырого тела ($Ra < 0,5$ мкм).

Преимуществами таблеточного пресса являются высокая точность формования, равномерная плотность сырого тела (отклонение $<5\%$), контролируемый размер (погрешность $< 0,1$ мм), а также выполнение требований структуры сырого тела для высокотемпературных реакций (пористость 20–40%). Оборудование простое в эксплуатации, с одним прессом для небольших партий (10–100 кг/ч) и ротационным прессом для высокой производительности (0,5–2 т/ч). Инвестиционные затраты умеренные (около 2 000–5 000 долларов США за единицу при одиночной промывке, около 2–50 000 долларов США за единицу при ротации), а затраты на обслуживание низкие (около 500–1 000 долларов США/единица в год). Высокая прочность кузова (прочность на сжатие 5–10 МПа) для удобства погрузки и транспортировки, снижение загрязнения пылью (выбросы < 5 мг/м³). Однако к недостаткам можно отнести ограничение скорости прессования из-за текучести порошка (КПД $<80\%$ при угле откоса $> 40^\circ$) и необходимость добавления связующего для увеличения стоимости (около \$10/кг ПВА). Высокое давление может привести к износу пресс-формы (замена каждые 3–6 месяцев, стоимость около 100 долларов США за комплект), а загрязнение следовыми металлами (Fe, Cr <20 ppm) может быть удалено путем магнитной сепарации (магнитное поле >1 Тл) или травления (0,05 моль/л HNO_3). Высокое энергопотребление (0,5–1 кВт·ч/т для одиночной промывки, 2–5 кВт·ч/т при вращении) и непригодность для формования ультрадисперсных порошков ($<0,5$ мкм). При производстве желтого триоксида вольфрама таблеточный пресс обеспечивает стабильность и эффективность реакции сырого тела (выход $WO_3 >95\%$), а также обеспечивает надежную поддержку носителя

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

катализатора (удельная площадь поверхности 10–20 м²/г) и сырья вольфрамового порошка (чистота >99,9%).

7.1.3 Оборудование для высокотемпературного спекания

Высокотемпературное агломерационное оборудование лежит в основе производства вольфрама и используется для создания стабильной высокотемпературной среды, способствующей разложению сырья (например, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) и кристаллизации (например, из аморфного WO_3 в моноклинную кристаллическую форму). Оборудование должно соответствовать требованиям высокой температуры (до 900°C), коррозионной стойкости (стойкость к NH_3 , H_2O) и высокой надежности (5000 часов непрерывной работы) обеспечивая при этом качество (примеси < 50 ppm) и выход (>95%) кристаллов WO_3 . Высокотемпературная печь является основным элементом агломерационного оборудования в сочетании с системой контроля температуры для достижения точного управления процессом, который подходит как для небольших лабораторных испытаний (<1 кг/партия) так и для промышленного массового производства (>1 т/партия).

7.1.3.1 Высокотемпературные печи

Высокотемпературная печь представляет собой стержневое агломерационное оборудование для приготовления желтого триоксида вольфрама методом высокотемпературной твердофазной реакции, которое обеспечивает высокотемпературную среду для разложения сырья и кристаллизации WO_3 посредством электрического нагрева или газового нагрева. При проектировании необходимо учитывать однородность температуры, контроль атмосферы и оптимизацию энергоэффективности, чтобы гарантировать, что кристаллическая форма (моноклинная, ортогональная) и размер частиц (0,1–10 мкм) WO_3 соответствуют потребностям применения (например, катализаторы, сырье для вольфрамового порошка).

Принцип работы высокотемпературной печи основан на преобразовании электрической или химической энергии в тепловую с помощью электрических нагревательных элементов (таких как кремниевые углеродные стержни, молибденовые проволоки) или газовых горелок, нагревающих печь до 400–800 °C и вызывающих твердофазную реакцию сырья. При производстве вольфрама обычно используются муфельные печи, вращающиеся трубчатые печи и печи с толкающими пластинами. Муфельная печь подходит для лабораторного и мелкосерийного производства (0,1–10 кг/партия), вращающаяся трубчатая печь подходит для непрерывного пилотного производства (50–500 кг/ч), а толкаемая печь подходит для крупносерийного производства (>1 т/ч). В случае муфельной печи (тип SX2-10-12) конструкция состоит из корпуса печи (корпус из холоднокатаной стали, термостойкость > 200°C), пространства печи (оксид алюминия, теплопроводность < 0,2 Вт/м·К), нагревательного элемента (кремниевый углеродный стержень, максимальная температура 1400°C), тигля (глинозем, чистота > 99,5%) и вытяжной системы (коррозионностойкие трубы, устойчивые к NH_3). Размер печи (0,01–0,5 м³) рассчитан в соответствии с производительностью, а внутренние стенки покрыты огнеупорными материалами (например, покрытием ZrO_2 , термостойким > 1000 °C) для снижения загрязнения (Fe, Al < 20 ppm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

В ходе реакции сырье (плотность 2,5–3,5 г/см³) помещают в тигель и нагревают в атмосфере воздуха или кислорода (O₂>20%) с получением WO₃ (выход >95%).

Процесс начинается с загрузки. Сформированный корпус из вольфрамовой кислоты или АРТ-кислоты (диаметр 10–50 мм, толщина 3–10 мм) равномерно укладывается в топочное пространство с помощью лотка или автоматического конвейера, а плотность загрузки контролируется на уровне 0,5–1 кг/л, чтобы избежать неравномерной теплопроводности (отклонение температуры > 10°C) из-за накопления. Пространство печи предварительно нагревают до 100–200 °C (скорость нагрева 5 °C/мин) для удаления остаточной влаги (<1 мас.%), затем 5–10 °C/мин до 500–700 °C и инкубируют в течение 2–4 часов. Во время реакции расход кислорода в печи (0,1–1 л/мин) регулируется расходомером (точность ±1%) для обеспечения полного окисления (содержание WO₂ <0,1%). NH₃ и H₂O, образующиеся в результате разложения, экспортируются выхлопной системой (100–500 м³/ч) и обрабатываются абсорбционной башней разбавленной кислоты (H₂SO₄, 0,5 моль/л) (скорость удаления NH₃ >98%). После спекания камеру печи охлаждали до комнатной температуры при 3–5 °C/мин и собирали продукт WO₃ и определяли кристаллическую форму (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм), размер частиц (D50=1–5 мкм) и чистоту (>99,9%) с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС). Неквалифицированный продукт (отклонение кристаллической формы >5%) возвращается для измельчения и повторного спекания.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества WO₃. Температура спекания должна точно контролироваться на уровне 500–700 °C, а при температуре 500–600 °C образуются мелкие частицы (0,1–1 мкм, удельная поверхность 10–20 м²/г), которые подходят для катализаторов. Более крупные частицы (5–10 мкм, удельная поверхность <10 м²/г) образуются при температуре 700 °C для сырья для порошка вольфрама. Отклонение температуры должно составлять <±5°C, а слишком большое (>±10°C) приведет к неравномерной форме кристаллов (скорость моноклинного/ортогонального смешивания > 10%). Время выдержки контролируется на уровне 2–4 часов, что является слишком коротким (<1 час) и вызовет неполное разложение (остаток H₂WO₄ >1 масс.%), а слишком долгий (>6 часов) вызовет агломерацию зерен (D50>10 μм). Парциальное давление кислорода должно составлять > 0,2 атм, ниже которого могут образовываться низковалентные оксиды (например, W₁₈O₄₉, > 0,5%). Толщина зеленого заряда < 50 мм, а слишком толстая (>100 мм) приведет к недореактивной центральной области (выход < 90%). Теплопроводность пространства печи должна составлять < 0,3 Вт/м·К для обеспечения энергоэффективности (потери тепла < 10%). Эффективность очистки выхлопных газов должна составлять >98%, чтобы гарантировать, что выбросы NH₃ < 5 мг/м³ в соответствии со стандартами охраны окружающей среды (GB 16297-1996).

Преимуществом высокотемпературной печи является широкий температурный диапазон (200–1400 °C) и приспособленность к широкому спектру требований к сырью (вольфрам, АРТ, вторичный материал) и кристаллической форме (моноклинная, ортогональная). Оборудование обладает высокой стабильностью (непрерывная работа > 5000 часов, частота отказов <1%),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

высокий выход продукции (>95%), подходит для небольших испытаний (0,1 кг/партия) до массового производства (>1 т/ч). Инвестиции в муфельные печи невелики (от 50 до 20 000 долларов США за единицу), а вращающиеся печи и толкающие печи поддерживают непрерывное производство (производительность 1–10 т/ч). WO_3 имеет высокую чистоту (> 99,95%) и соответствует требованиям катализаторов (удельная площадь поверхности > 10 м²/г) и вольфрамовых продуктов (примеси < 50 ppm). Однако к недостаткам можно отнести более высокое энергопотребление (500–1000 кВт·ч/т для муфельных печей и 300–600 кВт·ч/т для вращающихся печей) и оптимизированный тепловой КПД (целевой показатель >80%). Высокие температуры могут привести к ухудшению материала печи (срок службы глиноземного волокна < 2 года и стоимость около \$1000/м³). Очистка хвостовых газов увеличивает затраты (около 50–100 долларов США/т). Трудно контролировать размер зерна (отклонение > 20%), и требуется точное температурное поле. При производстве желтого триоксида вольфрама высокотемпературные печи обеспечивают эффективные реакции и качество продукции, но потребление энергии и автоматизация должны быть оптимизированы для повышения экономичности.

7.1.3.1 Системы регулирования температуры

Система контроля температуры является нервным центром высокотемпературной печи, который отвечает за мониторинг и регулирование температуры печи в режиме реального времени, обеспечивая стабильность процесса спекания и точное формирование кристаллических форм WO_3 . Производительность системы напрямую влияет на однородность температуры (отклонение <±5°C), эффективность реакции (выход >95%) и энергопотребление (<1000 кВт·ч/т).

Принцип работы системы контроля температуры основан на замкнутом механизме обратной связи, в котором датчики, контроллеры и исполнительные механизмы работают вместе. Термопары (тип K или S с точностью до ± 1°C) действуют как датчики для контроля температуры печи (400–800°C) в режиме реального времени и передачи сигнала на программируемый логический контроллер (ПЛК, например, Siemens S7-1200, время отклика < 0,1 секунды). ПЛК рассчитывает отклонение в соответствии с заданной температурной кривой (нагрев, сохранение тепла, охлаждение), выводит управляющий сигнал на исполнительный механизм (например, тиристорный регулятор мощности, точность регулировки мощности составляет ±0,5%) и регулирует ток (10–100 А) нагревательного элемента (кремниевый углеродный стержень, сопротивление 0,1–1 Ω) для достижения динамического регулирования температуры. Система поддерживает многоступенчатое программное управление (10–20 ступеней, скорость нагрева 0,1–20 °C/мин) для обеспечения поэтапного проведения реакции (например, разложение АРТ 200–400 °C, кристаллизация WO 500–700 °C). Для повышения надежности система оснащена модулем сигнализации (автоматическое отключение питания при 10°C над температурой ±) и регистрации данных (хранение > 1 год, частота дискретизации 1 Гц).

Процесс начинается с калибровки системы. Термопара установлена в центре и по краю печного пространства (50 мм от корпуса < 50 мм) и откалибрована с точностью до ±1 °C, проверенной с использованием стандартного сопротивления платины (PT100, погрешность < 0,5 °C). Установите

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

температурную кривую: разогрейте до 100–200 °C (5 °C/мин, подержите 30 минут), спекайте при 400–600 °C (5–10 °C/мин, держите 2–4 часа) и охладите до комнатной температуры (3–5 °C/мин). После загрузки сырого тела запускается ПЛК, и система автоматически выполняет программу, а температурная кривая отображается в режиме реального времени (ошибка $\leq \pm 2^{\circ}\text{C}$). Во время реакции контролируется сигнал термопары (частота обновления 0,5 секунды) и автоматически регулируется мощность (увеличение или уменьшение на 5–10%), если отклонение составляет $> 5^{\circ}\text{C}$. Расход отработавших газов (0,1–1 л/мин) привязан к температуре, чтобы избежать избыточного давления ($> 0,1$ МПа). После спекания система записывает данные (температура, время, мощность) для отслеживания качества. Тестирование продукта (XRD, SEM) подтвердило кристаллическую форму (моноклинная, расстояние между плоскостями 0,38 нм) и размер частиц ($D_{50}=1\text{--}5$ мкм).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности контроля температуры. Точность термопары должна составлять $\pm 1^{\circ}\text{C}$, а время отклика < 1 секунду, слишком медленное (> 2 секунды) приведет к задержке температуры (отклонение $> 10^{\circ}\text{C}$). Отклонение температуры контролируется на уровне $\pm 5^{\circ}\text{C}$, слишком большое ($> \pm 10^{\circ}\text{C}$) может привести к неравномерной форме кристаллов (моноклинная/ортогональная скорость смешивания $> 10\%$) или потере выхода продукции ($< 90\%$). Скорость нагрева составляет 5–10 °C/мин, слишком высокая ($> 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) приведет к растрескиванию сырого тела (процент брака $> 5\%$), слишком медленная ($< 2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) удлинит время цикла (> 6 часа). Частота дискретизации ПЛК > 1 Гц для обеспечения динамического отклика (цикл регулировки $< 0,5$ секунды). Мощность нагревательного элемента должна быть согласована с объемом печи (10–50 кВт/м³), слишком низкая температура приведет к недостаточному повышению температуры ($< 400^{\circ}\text{C}$), а слишком высокая приведет к увеличению энергопотребления (> 1000 кВтч/т). Система должна быть оснащена резервными термопарами (не менее 2 термопар на зону) для предотвращения единой точки отказа (частота отказов $< 0,1\%$). Температуру окружающей среды ($< 40^{\circ}\text{C}$) и влажность ($< 80\%$) следует контролировать, чтобы избежать перегрева или короткого замыкания контроллера.

Преимущества системы термостатирования являются высокая точность (отклонение $\leq \pm 5^{\circ}\text{C}$), поддержка сложных процессов (много сегментные кривые, точность $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) и стабильная кристаллическая форма WO_3 (моноклинное соотношение $> 95\%$). Быстрая скорость отклика ($< 0,1$ секунды), адаптация к изменениям сырья (вольфрамовая кислота, АРТ). ПЛК обладает высокой надежностью (среднее время наработки на отказ $> 100\,000$ часов) и поддерживает дистанционный мониторинг (задержка передачи данных < 1 секунду). Система умеренно дорогая (около 1000–5000 долларов за комплект) и проста в обслуживании (около 200 долларов в год). Однако к недостаткам можно отнести старение термопар (< 1 год и стоимость около \$50 за единицу) и необходимость регулярной калибровки (раз в 6 месяцев). Сложные печи (вращающиеся печи) требуют многоточечного измерения температуры (> 5 термопар), что увеличивает стоимость (около 500 USD/точка). Оптимизация энергопотребления зависит от алгоритма (параметр PID $K_p=0,5\text{--}1$), а отладка является сложной (занимает > 24 часа). При производстве желтого триоксида вольфрама система контроля температуры обеспечивает стабильность и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

эффективность спекания (выход > 95%), а также обеспечивает техническую поддержку высокочистых WO_3 (>99,95%) и катализаторов.

7.1.4 Оборудование для регулирования атмосферы

Оборудование для контроля атмосферы используется при производстве желтого триоксида вольфрама для создания и поддержания специфической реакционной атмосферы, обеспечивающей полное окисление сырья до WO_3 при одновременном предотвращении загрязнения примесями (например, углеродом, серой) и кристаллическими дефектами. Оборудование должно обладать высокой герметичностью (скорость утечки <0,01 л/мин), точным контролем расхода газа (точность $\pm 1\%$) и коррозионной стойкостью (сопротивление NH_3 , HCl). Атмосферная печь осуществляет управление атмосферой с помощью интегрированного газового тракта и конструкции печи, в то время как система подачи газа подает чистый газ и регулирует его параметры, что в совокупности гарантирует стабильность процесса и качество WO_3 (удельная площадь поверхности 5–20 м²/г).

7.1.4.1 Атмосферные печи

Атмосферная печь является основным оборудованием для контроля атмосферы для приготовления желтого триоксида вольфрама методом высокотемпературной твердотельной реакции, которое обеспечивает стабильную среду, богатую кислородом (концентрация кислорода > 20%) для спекания сырья через герметичную печь и систему управляемого газового тракта. При проектировании необходимо учитывать высокую температурную устойчивость (400–800 °C), однородность атмосферы и возможность очистки выхлопных газов для обеспечения высокой чистоты (>99,9%) и выхода (>95%) WO_3 .

Принцип работы атмосферной печи основан на динамическом равновесии газов в пространстве печи. Топочное пространство нагревается до 500–700 °C с помощью электрического нагрева (кремниевый углеродный стержень, максимальная температура 1400 °C), а в систему газоснабжения вводится воздух или чистый кислород (расход 0,1–5 л/мин) для поддержания парциального давления кислорода > 0,2 атм и содействия окислению сырья (например, $H_2 \square WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$). Образующиеся в результате реакции NH_3 и H_2O экспортируются через выпускное отверстие (материал трубы из нержавеющей стали 316L, устойчивый к коррозии), а выхлопные газы обрабатываются абсорбционным устройством (коэффициент удаления >98%). К распространенным типам атмосферных печей относятся камерные печи (небольшие партии, 0,1–10 кг/партия), трубчатые атмосферные печи (пилотный масштаб, 10–100 кг/ч) и печи непрерывного действия (массовое производство, > 500 кг/ч). В случае камерной печи (типа GSL-1200X) конструкция состоит из корпуса печи (двойной стальной корпус, толщина изоляции >50 мм), печного пространства (оксид алюминия, теплопроводность < 0,2 Вт/м·К), системы уплотнения (силиконовое уплотнительное кольцо, скорость утечки воздуха <0,005 л/мин), газового контура (труба из нержавеющей стали, внутренний диаметр 6–12 мм) и нагревательного элемента (кремниевый углеродный стержень, мощность 5–20 кВт). Внутренняя стенка

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

пространства печи покрыта материалом ZrO_2 (толщина 0,5–1 мм, термостойкость $> 1000^\circ C$) для снижения загрязнения ($Fe, Al < 20 \text{ ppm}$).

Процесс начинается с подготовки печи. Пространство печи предварительно очищается (сжатый воздух под давлением 0,5 МПа) для удаления остаточной пыли ($< 1 \text{ мг/см}^2$) и тигель (глинозем, чистота $> 99,5\%$) загружается в формовочный корпус (вольфрамовая кислота или АТТ, плотность 2,5–3,5 г/см³, толщина $< 50 \text{ мм}$). Закройте дверцу печи и проверьте герметичность (вакуум $< 10 \text{ Па}$, подержите > 10 минут). Азот (чистота $> 99,99\%$, расход 1–2 л/мин) вносили для замены воздуха (концентрация кислорода $< 1\%$) в течение 5–10 минут. Затем инициируют нагрев, нагревают до $100\text{--}200^\circ C$ ($5^\circ C/\text{мин}$) для удаления воды ($< 1 \text{ мас.}\%$), затем поднимают до $500\text{--}600^\circ C$ при $5\text{--}10^\circ C/\text{мин}$, вводят воздух или кислород (расход 0,2–1 л/мин, концентрация кислорода 20–30%) и изолируют на 2–4 часа. В ходе реакции NH_3 и H_2O выводились из выхлопной системы (объем воздуха 200–1000 м³/ч), а выхлопные газы поглощались разбавленной кислотой (H_2SO_4 , 0,5 моль/л, скорость удаления $NH_3 > 98\%$). После спекания камеру печи охлаждали до $3\text{--}5^\circ C/\text{мин}$, а с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС) собирали и детектировали WO_3 , кристаллическую форму (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм), размер частиц ($D_{50} = 1\text{--}5 \text{ мкм}$) и чистоту ($> 99,9\%$).

Оптимизация ключевых параметров оказывает непосредственное влияние на атмосферный эффект. Требуется концентрация кислорода 20–30%, слишком низкая ($< 15\%$) приведет к низковалентным оксидам (содержание $WO_2 > 0,5\%$), а слишком высокая ($> 50\%$) приведет к увеличению затрат (около 0,5 доллара США/м³ на кислород). Расход газа регулируется на уровне 0,2–1 л/мин, слишком большой ($> 5 \text{ л/мин}$) приведет к избыточному давлению в печи ($> 0,1 \text{ МПа}$), а слишком малый ($< 0,1 \text{ л/мин}$) приведет к неравномерной атмосфере. Скорость утечки уплотнения печи должна составлять $< 0,005 \text{ л/мин}$, чтобы коэффициент использования кислорода составлял $> 95\%$. Температура спекания составляет $500\text{--}600^\circ C$, отклонение — $\pm 5^\circ C$, а слишком большое ($\pm 10^\circ C$) приведет к неравномерной кристаллической форме. Давление нагнетания должно составлять 0,01–0,05 МПа, чтобы избежать попадания продуктов загрязнения обратного потока отработавших газов (остаток $NH_3 < 10 \text{ ppm}$). Плотность заряда сырого тела $< 1 \text{ кг/л}$, а слишком высокая ($> 2 \text{ кг/л}$) будет препятствовать диффузии газа (выход $< 90\%$). Материал газового тракта должен быть устойчивым к коррозии, чтобы обеспечить долгосрочную стабильность.

Преимуществами атмосферных печей являются точный контроль атмосферы (отклонение концентрации кислорода $< 5\%$), поддержка различных процессов (воздух, чистый кислород, защита азота), а также обеспечение чистоты WO_3 ($> 99,95\%$) и стабильности кристаллической формы (моноклинный коэффициент $> 95\%$). Оборудование обладает широкими возможностями адаптации: камерные печи подходят для лабораторий (0,1–10 кг/период) и печи непрерывного действия для массового производства ($> 500 \text{ кг/ч}$). Очистка выхлопных газов отличается высокой эффективностью (выбросы $NH_3 < 5 \text{ мг/м}^3$) и соответствует экологическим стандартам (GB 16297-1996). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость ($500\text{--}1000 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$) и сложное обслуживание системы уплотнения (уплотнительные кольца заменяются раз в 6 месяцев,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

стоимость около \$50 за кольцо). Высокотемпературная коррозия может привести к старению печи (срок службы глиноземного волокна < 2 года, стоимость около \$1000/м³). Однородность атмосферы зависит от конструкции газового контура, а сложные печи (вращающиеся печи) требуют нескольких заборов (стоимость около \$500/точка). При производстве желтого триоксида вольфрама атмосферная печь обеспечивает стабильную реакционную среду и надежно поддерживает высокое качество WO₃ (удельная площадь поверхности 10–20 м²/г).

7.1.4.2 Системы газоснабжения

Система газоснабжения является вспомогательным оборудованием атмосферной печи, которое отвечает за обеспечение чистыми реакционными газами (такими как кислород, воздух, азот) и точную регулировку их потока, давления и состава для создания стабильной окислительной атмосферы для производства желтого триоксида вольфрама. Производительность системы оказывает непосредственное влияние на эффективность реакции (выход $>95\%$) и массу WO₃ (низковалентный оксид $<0,1\%$).

Принцип работы системы газоснабжения основан на хранении, очистке и распределении газа. Система состоит из источника газа (кислородный баллон, чистота $> 99,99\%$, давление 10–15 МПа), редукционного клапана (выходное давление 0,1–0,5 МПа, точность $\pm 0,01$ МПа), регулятора массового расхода (MFC, точность $\pm 1\%$), трубки (нержавеющая сталь 304, внутренний диаметр 4–10 мм) и фильтра (размер пор 0,01 мкм, скорость удаления $> 99,9\%$). После сброса давления кислорода или воздуха через редукционный клапан примеси удаляются через фильтр (влажность < 10 ppm, содержание масла $< 0,01$ ppm) и подаются в топочное пространство с регулируемым расходом MFC (0,1–10 л/мин). Система оснащена датчиком давления (точность $\pm 0,5$ кПа) и анализатором кислорода (диапазон 0–100%, точность $\pm 0,1\%$) для контроля атмосферы печи (концентрация кислорода 20–30%) в режиме реального времени. Для обеспечения безопасности система состоит из предохранительного клапана (давление срабатывания $> 0,6$ МПа) и аварийного запорного клапана (время срабатывания $< 0,1$ секунды).

Процесс начинается с газовой инспекции. К системе подключается кислородный баллон или воздушный компрессор (давление > 5 МПа), и проверяется герметичность трубопровода (скорость утечки воздуха $< 0,001$ л/мин). Запустите фильтр (цикл замены 3–6 месяцев) для обеспечения чистоты газа (N₂, CO₂ < 5 ppm). Устанавливали расход MFC (0,2–1 л/мин), корректируемый в зависимости от объема печи (0,01–1 м³), а для вытеснения воздуха использовали исходный газообразный азот (1–2 л/мин, 5 мин) (концентрация кислорода $< 1\%$). После нагрева до 100–200 °C переключитесь на воздух или кислород (концентрация кислорода 20–30%), контролируемые анализатором кислорода (частота отбора проб 1 Гц). В ходе реакции давление поддерживалось на уровне 0,01–0,05 МПа с отклонением потока $\leq \pm 5\%$. Выхлопные газы экспортируются через выпускное отверстие, и система записывает данные о расходе и концентрации (хранятся $>$ течение 1 месяца). В конце реакции используется газообразный азот (0,5 л/мин) для охлаждения, чтобы предотвратить чрезмерное окисление. Регулярное техническое обслуживание оборудования (раз в 6 месяцев, стоимость около 200\$), замена фильтров и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

уплотнителей (силиконовых, срок службы < 1 год).

Оптимизация ключевых параметров имеет важное значение для контроля атмосферы. Расход кислорода составляет 0,2–1 л/мин, слишком высокий (>5 л/мин) увеличивает затраты (около 0,5 долл. США/м³), а слишком низкий (<0,1 л/мин) приводит к недостаточному окислению (содержание WO₂ > 0,5%). Точность MFC должна составлять ±1%, а отклонение в ±5% вызовет атмосферные колебания (отклонение концентрации кислорода > 10%). Чистота газа > 99,99%, примеси (H₂O, CO₂>10 ppm) могут загрязнять продукт (C<50 ppm). Давление в трубопроводе регулируется на уровне 0,1–0,5 МПа, слишком высокое (>1 МПа) приведет к утечке (>0,01 л/мин), слишком низкое (<0,05 МПа) повлияет на стабильность потока (<90%). Время срабатывания анализатора кислорода составляет <1 секунду, что обеспечивает обратную связь в режиме реального времени (погрешность < 0,1%). Размер пор фильтра < 0,01 мкм предотвращает засорение частицами MFC (ошибка потока >5%). Материал воздушного контура должен быть устойчивым к коррозии (304SS, скорость коррозии <0,005 мм/год) для обеспечения срока службы > 10 лет.

Преимуществами системы подачи газа являются точное регулирование (отклонение расхода на <±1%, отклонение концентрации кислорода на <5%), поддержка широкого спектра газов (O₂, N₂, воздух), а также чистота WO₃ (>99,95%) и кристаллическая форма (моноклинный коэффициент >95%). Система обладает высокой надежностью (среднее время наработки на отказ > 50 000 часов) и простотой в эксплуатации (степень автоматизации > 90%). Стоимость умеренная (около \$1,000–5,000/комплект) и невысокая (около \$200 в год). Однако к его недостаткам можно отнести высокую стоимость потребления газа (около \$0,5/м³ для кислорода и \$0,2/м³ для азота). Фильтры и MFC необходимо регулярно заменять (каждые 3–6 месяцев, по цене около \$100 за единицу). Сложный тип печи (непрерывный) требует нескольких газовых трактов (>5 контуров, стоимость около 500 долларов США/контур), что увеличивает инвестиции. При производстве желтого триоксида вольфрама система газоснабжения обеспечивает стабильный источник газа для атмосферной печи, обеспечивая высокую эффективность реакции и качество продукции (выход > 95%).

7.1.5 Холодильное оборудование

Охлаждающее оборудование в вольфрамовом производстве используется для безопасного восстановления высокотемпературного продукта WO₃ (500–700 °C) до комнатной температуры (<40 °C) после спекания методом высокотемпературной твердофазной реакции во избежание кристаллических дефектов, термического растрескивания под напряжением или чрезмерного окисления, а также для обеспечения качества продукции (чистота >99,9%, полиморфный моноклинный или ортогональный). Процесс охлаждения требует контролируемой скорости (2–10 °C/мин) и окружающей среды (концентрация кислорода <30%) для поддержания физико-химической стабильности WO₃ (удельная площадь поверхности 5–20 м²/г). Оборудование должно обладать стабильной холодопроизводительностью, низким энергопотреблением (<100 кВт·ч/т) и высокой надежностью (> 5000 часов непрерывной работы) при этом не допускать загрязнения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

примесями (Fe, C < 20 ppm). Основное охлаждающее оборудование включает в себя устройство естественного охлаждения и оборудование принудительного охлаждения, первое использует окружающую среду для рассеивания тепла и подходит для мелкосерийного производства (<10 кг/партия); Последний пригоден для непрерывного массового производства (> 100 кг/ч) за счет активного теплообмена. Ниже приведен подробный анализ роли, конструкции, рабочих точек и технических характеристик двух типов оборудования в производстве желтого триоксида вольфрама.

7.1.5.1 Устройства естественного охлаждения

Установки естественного охлаждения в вольфрамовом производстве полагаются на рассеивание окружающего воздуха или тепла печи для медленного охлаждения высокотемпературного продукта WO₃ и широко используются в лабораторных условиях и мелкосерийном производстве (0,1–10 кг/партия). Его простая конструкция, не требующая дополнительной энергии, подходит для сценариев с низкими требованиями к скорости охлаждения (2–5 °C/мин) для обеспечения целостности зеленого тела и стабильности кристаллической формы.

Установки естественного охлаждения обычно встраиваются в высокотемпературные печи (например, муфельные печи, модель SX2-10-12) без необходимости использования отдельного оборудования. Конструкция состоит из корпуса печи (двустенный корпус из холоднокатаной стали, толщина 5–10 мм, термостойкость >200°C), пространства печи (оксид алюминия, теплопроводность < 0,2 Вт/м·К, термостойкость >1200°C), тигля (глинозем, чистота > 99,5%, теплопроводность 20 Вт/м·К) и выпускного отверстия (нержавеющая сталь 316L, внутренний диаметр 10–50 мм). Принцип работы основан на передаче тепла от высокотемпературного WO₃ (500–700 °C) в окружающую среду (20–30 °C) через тигель и печь. После спекания нагревательный элемент (кремниевый углеродный стержень, мощность 5–20 кВт) отключается, а корпус WO₃ (плотность 2,5–3,5 г/см³, масса 0,1–10 кг) охлаждается в тигле за счет естественной конвекции (скорость воздуха 0,1–0,5 м/с) и рассеивания тепла излучением. Внутренняя стенка печного пространства покрыта материалом ZrO₂ (толщина 0,5–1 мм, термостойкость > 1000°C) для снижения загрязнения металла. Скорость охлаждения определяется температурой камеры печи и обычно составляет 2–5 °C/мин и опускается до <40 °C за 4–8 часов.

Процесс операции начинается с момента окончания спекания. После того, как высокотемпературная печь завершит спекание WO₃ (500–600°C, выдержка 2–4 часа), мощность нагрева отключается, а пространство печи поддерживается герметичным (скорость утечки воздуха <0,005 л/мин) во избежание загрязнения внешней влагой (относительная влажность <80%) или пылью (концентрация <5 мг/м³). Сырое тело (диаметр 10–50 мм, толщина 3–10 мм) равномерно помещается в тигель с плотностью загрузки < 1 кг/л для обеспечения циркуляции воздуха (коэффициент конвекции 5–10 Вт/м²·К). Выпускное отверстие приоткрывают (открывают на 10–20%), небольшое положительное давление (0,01–0,02 МПа) сохраняют, и выводят остаточный NH₃ или H₂O (концентрация < 10 ppm). Во время охлаждения дверца печи закрывается, а температура окружающей среды регулируется на уровне 20–30 °C (колеблется

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

$\pm 5^{\circ}\text{C}$), чтобы избежать растрескивания сырого тела из-за слишком быстрого охлаждения ($>10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) (процент брака $<2\%$). После охлаждения до $<40^{\circ}\text{C}$ дверцу печи открывали, собирали WO_3 и определяли кристаллическую форму (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм), размер частиц ($D_{50}=1-5$ мкм) и чистоту ($>99,9\%$) с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС). Некачественный продукт (степень трещин $>5\%$) возвращается на шлифовку и повторное спекание.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для охлаждающего эффекта. Скорость охлаждения должна составлять $2-5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, а слишком быстрая ($>10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) приведет к термическому напряжению (прочность на сжатие <5 МПа) и растрескиванию ($>5\%$). Слишком медленный темп ($<1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) для продления цикла (>12 часов) снижает эффективность ($<80\%$). Толщина слоя изоляции печи составляет >50 мм, а теплопроводность – $<0,2$ Вт/м·К, что обеспечивает потери тепла в $<10\%$. Толщина загрузки сырого тела <50 мм, а также избыточность (>100 мм) приведут к центральному гистерезису охлаждения (отклонение температуры $>20^{\circ}\text{C}$) и повлияют на однородность кристаллической формы (моноклинный коэффициент $<90\%$). Влажность окружающей среды $<80\%$, слишком высокая ($>90\%$) может привести к гигроскопичности WO_3 (содержание влаги $>0,5$ мас.%). Давление выхлопных газов составляло $0,01-0,02$ МПа, слишком высокое ($>0,05$ МПа) ускоренное рассеивание тепла (скорость $>10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), слишком низкое ($<0,005$ МПа) приводило к задержке выхлопных газов ($\text{NH}_3>20$ ppm). Материал тигля должен быть высокой чистоты ($\text{Al}_2\text{O}_3>99,5\%$) и не содержать примесей.

Преимуществами установок естественного охлаждения являются нулевое энергопотребление (≈ 0 кВт·ч/т) и низкие эксплуатационные расходы (обслуживание <100 долларов США/год). Низкие инвестиции (500 долларов США дополнительно $<$ затраты на интеграцию в высокотемпературную печь) для небольших партий (0,1–10 кг/партия). Мягкое охлаждение, $>98\%$ целостности сырого тела, стабильная кристаллическая форма (моноклинный коэффициент $>95\%$), удовлетворение потребностей катализатора (удельная площадь поверхности $10-20$ м²/г) и сырья из вольфрамового порошка (чистота $>99,9\%$). Однако к его недостаткам можно отнести длительное время охлаждения (4–8 часов) и непригодность для быстрого производства (производительность <50 кг/ч). Скорость охлаждения трудно точно контролировать (отклонение $\pm 2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) и зависит от условий окружающей среды (скорость растрескивания $>5\%$ при колебаниях температуры $>\pm 5^{\circ}\text{C}$). Большие печи ($>0,5$ м³) охлаждаются неравномерно (разница температур $>20^{\circ}\text{C}$), что сказывается на консистенции (отклонение частиц в размерах $>20\%$). При производстве вольфрама устройства естественного охлаждения поддерживают мелкомасштабные процессы с низкой стоимостью и высокой надежностью.

7.1.5.2 Оборудование для принудительного охлаждения

Оборудование принудительного охлаждения в вольфрамовом производстве быстро снижает температуру продуктов WO_3 за счет активной теплопередачи (например, воздушное охлаждение, водяное охлаждение) и подходит для среднего и крупного непрерывного производства (100 кг/ч–

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

10 т/ч). Его конструкция ориентирована на эффективное рассеивание тепла и контролируемую скорость (5–10 °C/мин) для обеспечения качества кристаллов (чистота >99,95%) и эффективности производства.

Оборудование принудительного охлаждения обычно представляет собой автономную систему или сопутствующий модуль высокотемпературной печи, включающий теплообменник с воздушным охлаждением и печь с водяным охлаждением. Система воздушного охлаждения продувает корпус воздухом, приводимым в движение вентилятором (расход 1–5 м³/с), а агрегат с водяным охлаждением поглощает тепло через циркулирующую воду (5–20 °C). Если взять в качестве примера теплообменник с воздушным охлаждением (модель FC-500), то его конструкция включает в себя охлаждающую камеру (нержавеющая сталь 304, термостойкость > 800°C), вентилятор (мощность 5–20 кВт, объем воздуха 1000–5000 м³/ч), трубу теплообменника (медь, теплопроводность > 300 Вт/м·K), фильтр (размер пор 0,1 мкм, скорость удаления >99%) и регулирующий клапан (точность ±5%). Принцип работы основан на принудительной конвекции, при которой тело WO₃ (500–700°C) нагревается воздухом в охлаждающей камере (коэффициент конвекции 50–200 Вт/м²·K), 30–60 минут для остывания до <40°C. Печь с водяным охлаждением рубашки охлаждения (модель WC-1000) имеет водоохлаждаемую трубу (внутренний диаметр 10–20 мм, расход 1–10 м³/ч), встроенную в наружную стенку печного пространства, и теплоемкость воды (4,18 кДж/кг·K). Поглощайте тепло со скоростью охлаждения 5–15°C/мин.

Процесс начинается с переноса после спекания. Корпус WO₃ (500–600 °C, 10–1000 кг) перемещается в камеру охлаждения по конвейерной ленте (температура > 800 °C, скорость 0,1–0,5 м/мин) с плотностью загрузки < 1 кг/л. В установку с воздушным охлаждением запускается вентилятор (1000–3000 м³/ч), и воздух продувается через фильтр (скорость удаления >99%) со скоростью охлаждения 5–10°C/мин. Датчик температуры (термопара типа K, точность ± 1°C) для мониторинга в реальном времени (1 Гц), ПЛК (Siemens S7-1200, реакция <0,1 секунды) для регулировки объема воздуха (погрешность <±5%). Водоохлаждаемая установка запускает насос (1–5 кВт) с температурой воды 5–15 °C, расходом 2–5 м³/ч и давлением рубашки 0,1–0,3 МПа. После охлаждения до <40°C сырое тело собирают и проверяют скорость растрескивания (<2%) и твердость (прочность на сжатие > 5 МПа). Продукт определяли с помощью XRD, SEM и ICP-MS по кристаллической форме (моноклинная, расстояние между плоскостями 0,38 нм), размеру частиц (D50=1–5 мкм) и чистоте (>99,95%). Выхлопные газы (NH₃<5 ppm) удаляются через пылесборник (эффективность >99%) и тестирование оборотной воды (pH 6–8) во избежание коррозии (срок службы трубы > 5 лет).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для охлаждающего эффекта. Скорость охлаждения составляет 5–10 °C/мин, слишком быстрая (>15 °C/мин) приводит к растрескиванию (>5%), слишком медленная (<3 °C/мин) и низкая эффективность (<100 кг/ч). Объем воздуха составляет 1000–3000 м³/ч, слишком большой (>5000 м³/ч), высокое энергопотребление (>100 кВт³/т), слишком маленькое (<500 м³/ч) и неравномерное охлаждение (разница температур > 20°C). Расход водяного охлаждения составляет 2–5 м³/ч, вибрация трубы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

слишком высока ($>10 \text{ м}^3/\text{ч}$) (амплитуда $>1 \text{ мм}$), а теплоотдача недостаточна ($<1 \text{ м}^3/\text{ч}$) (скорость $<5^\circ\text{C}/\text{мин}$). Температура воздуха или воды составляет $5\text{--}20^\circ\text{C}$, что слишком высокая ($>30^\circ\text{C}$), а эффективность теплообмена низкая ($<50\%$). Герметичность охлаждающей камеры требует скорости утечки воздуха $<0,01 \text{ л/мин}$ для предотвращения загрязнения влагой ($>80\%$) или пылью ($>5 \text{ мг}/\text{м}^3$). Чистота трубы теплообменника составляет $<0,5 \text{ мкм}$ во избежание накопления пыли ($>0,1 \text{ г}/\text{см}^2$). Точность ПЛК $\pm 1^\circ\text{C}$ для обеспечения стабильности (отклонение $<10^\circ\text{C}$).

Преимуществами установок принудительного охлаждения являются их высокая скорость (30–60 минут), пригодность для непрерывного производства (100 кг/ч–10 т/ч) и высокая эффективность ($>95\%$). Скорость контролируема ($5\text{--}15^\circ\text{C}/\text{мин}$, отклонение $\pm 1^\circ\text{C}/\text{мин}$), норма целостности сырого тела составляет $>98\%$, а кристаллическая форма стабильна (моноклинный коэффициент $>95\%$). Он выдерживает большие мощности (10–1000 кг/партия) для удовлетворения потребностей катализаторов (удельная площадь поверхности $10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$) и сырья из вольфрамового порошка (чистота $>99,95\%$). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость ($50\text{--}100 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$ с воздушным охлаждением, $20\text{--}50 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$ с водяным) и эксплуатационные расходы в размере $\$10\text{--}20/\text{т}$. Вложения большие (1–50 000 долларов США/единица на воздушное охлаждение, 2–100 000 долларов США/единица на водяное охлаждение), а обслуживание сложное (подшипник вентилятора заменяется каждые 6 месяцев, а стоимость составляет 200 долларов США/единицу). Водяное охлаждение должно быть антикоррозионным (304SS, стоимость 1000 USD/м), а очистка сточных вод стоит около 5 USD/м³. Оборудование с принудительным охлаждением поддерживает массовый производственный процесс с высокой эффективностью и точностью, обеспечивая качество WO_3 .

7.1.6 Оборудование для последующей обработки

Оборудование для последующей обработки в производстве триоксида желтого вольфрама используется для очистки продуктов WO_3 после высокотемпературного твердофазного реакционного спекания с учетом требований к удельному размеру, однородности и чистоте частиц (чистота $>99,9\%$, $D_{50}=1\text{--}10 \text{ мкм}$). Целью процесса последующей обработки является измельчение, диспергирование и сортировка охлажденного сырого или сыпучего продукта, чтобы убедиться, что он подходит для последующих применений, таких как катализаторы (удельная площадь поверхности $10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$), сырье для вольфрамового порошка (чистота $>99,95\%$) или оптоэлектронные материалы (отклонение размера частиц $<20\%$). Оборудование должно было быть высокоэффективным ($>95\%$), низким уровнем загрязнения (Fe , $\text{C}<20 \text{ ppm}$) и стабильным (5 000 часов непрерывной работы) а также контролировать запыленность (концентрация $<5 \text{ мг}/\text{м}^3$) в соответствии с экологическими стандартами. Оборудование для последующей обработки в основном состоит из измельчительного оборудования, которое измельчает WO_3 до целевого размера частиц, и просеивающего оборудования, которое обеспечивает равномерное распределение частиц по размерам. Ниже приведен подробный анализ функции, структуры, рабочих точек и технических характеристик измельчительного оборудования и просеивающего оборудования при производстве желтого триоксида вольфрама в сочетании с профессиональными данными и промышленным применением.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

7.1.6.1 Шлифовальное оборудование

Измельчительное оборудование в вольфрамовом производстве используется для дальнейшего измельчения охлажденного сырого тела WO_3 или крупных частиц (размер частиц 0,1–10 мм) до микронного масштаба ($D_{50}=1\text{--}10\text{ мкм}$) для улучшения удельной площади поверхности и дисперсии в соответствии с требованиями к размеру частиц катализаторов, оптоэлектронных материалов или производства вольфрамового порошка. Измельчительное оборудование должно обеспечивать низкий уровень загрязнения примесями ($Fe < 20\text{ ppm}$) и контролируемую агломерацию (дисперсность $> 90\%$).

В измельчительном оборудовании в основном используются планетарные шаровые мельницы, струйные мельницы или вибрационные мельницы, из которых планетарные шаровые мельницы широко используются в производстве желтого триоксида вольфрама благодаря своей высокой точности и гибкости, и подходят для небольших и средних партий (0,1–100 кг/партия). В случае планетарной шаровой мельницы (модель QM-3SP4) конструкция состоит из размольного бака (диоксид циркония, объем 0,5–5 л, чистота $> 99,5\%$), мелющих шаров (диоксид циркония, диаметр 3–10 мм, твердость HRC 85–90), главного диска (нержавеющая сталь, скорость вращения 150–300 об/мин) и приводного двигателя (мощность 1–5 кВт). Принцип действия основан на центробежной силе (10–20 g), создаваемой вращением размольного резервуара (300–600 об/мин) и оборотом, а частицы WO_3 измельчаются под воздействием мелющего шара, сдвигом и трением. Внутренняя стенка размольного стакана и мелющий шар изготовлены из диоксида циркония для уменьшения загрязнения металлом ($Fe, Zr < 10\text{ ppm}$). Сухой помол может быть выполнен или мокрый (среда – этанол или деионизированная вода, соотношение твердой и жидкой 1:1–1:2), а при мокром помоле больше подходит желтый триоксид вольфрама для уменьшения агломерации (дисперсность частиц $> 95\%$).

Процесс начинается с подготовки сырья. Охлажденный корпус WO_3 (спеченный при температуре 500–600°C, плотность 2,5–3,5 г/см³) предварительно обрабатывается с содержанием влаги $< 1\%$ путем первичного дробления (щековая дробилка, производительность $D_{50}=0,1\text{--}1\text{ мм}$) для предотвращения склеивания. WO_3 загружали в мельничный стакан с соотношением гранул к материалу 10:1–15:1, а в качестве влажной мелющей среды добавляли этанол (чистота $> 99,5\%$, твердое и жидкое соотношение 1:1,5), а скорость заполнения размольного стакана составляла 30–50%. Шаровая мельница вращается со скоростью 400–600 об/мин и измельчает в течение 4–8 часов, в зависимости от целевого размера частиц ($D_{50}=1\text{--}5\text{ мкм}$). После измельчения суспензию отделяют с помощью вакуумной фильтрации (размер пор 0,1 мкм) или центрифугирования (4000 об/мин), а твердые частицы сушат при 80–100 °C в течение 6–12 часов для получения порошков микронного размера. Распределение частиц по размерам ($D_{90} < 10\text{ мкм}$) и морфология (скорость агломерации $< 5\%$) определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц (точность $\pm 1\%$) и СЭМ высушенного порошка. Процесс измельчения должен быть оснащен системой охлаждения (водяное охлаждение, температура $< 50^\circ\text{C}$) для предотвращения перегрева ($> 100^\circ\text{C}$) и изменения формы кристаллов (моноклинное соотношение $< 90\%$). Отработанная жидкость (этанол)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

восстанавливается и дистиллируется (коэффициент восстановления $>90\%$), а пыль контролируется рукавным фильтром (эффективность $>99\%$) (выбросы $<5 \text{ мг/м}^3$).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для результатов шлифования. Диаметр шара составляет 3–10 мм, что является слишком большим ($>15 \text{ мм}$), что приводит к недостаточной доработке ($D_{50}>10 \text{ мкм}$) и слишком малой ($<2 \text{ мм}$) и низкой эффективности (время шлифовки >12 часов). Соотношение гранул к гранулам составляет 10:1–15:1, слишком высокое ($>20:1$) увеличивает износ ($\text{ZrO}_2<0,01 \text{ мас.}\%$), а слишком низкое ($<5:1$) удлинит время цикла (>12 часов). Частота вращения составляет 400–600 об/мин, слишком высокая ($>800 \text{ об/мин}$) вызывает вибрацию (амплитуда $>2 \text{ мм}$) и тепловыделение, слишком низкая ($<300 \text{ об/мин}$) и низкий КПД ($<70\%$). Этанол мокрого помола снижает агломерацию (дисперсию $>95\%$), но является дорогостоящим (2 доллара США/л); Водяные мельницы должны иметь pH 6–8, чтобы избежать растворения WO_3 (потери $>1\%$). Время измельчения составляет 4–8 часов, слишком долгое (>12 часов) вносит примеси ($\text{Zr}<20 \text{ ppm}$) и слишком короткое (<2 часа) с неравномерным размером частиц ($D_{90}>20 \text{ мкм}$). Материал шлифовального стакана должен быть износостойким (ZrO_2 , скорость истирания $<0,005 \text{ г/ч}$) и обеспечивать чистоту ($>99,9\%$).

Преимуществами измельчительного оборудования являются точный контроль размера частиц ($D_{50}=1\text{--}10 \text{ мкм}$, отклонение $<15\%$), высокая однородность ($D_{90}/D_{10}<3$), а также потребность в катализаторах (удельная площадь поверхности $>15 \text{ м}^2/\text{г}$) и оптоэлектронных материалах (отклонение размера частиц $<20\%$). Оборудование является гибким, с планетарными шаровыми мельницами для небольших партий (0,1–100 кг/партия) и струйными мельницами для массового производства ($>500 \text{ кг/ч}$). Стабильная работа (частота отказов $<1\%$), простое обслуживание (годовая стоимость около 1000 долларов США/единица). Однако к недостаткам можно отнести высокое энергопотребление (100–200 кВт·ч/т) и сушку (50 кВт·ч/т) при мокром измельчении. Истирание может привести к образованию примесей (Zr , $\text{Fe}<20 \text{ ppm}$) и потребовать магнитной сепарации (магнитное поле $>1,5 \text{ Тл}$) или травления (0,05 моль/л HNO_3). Длительное время помола (4–8 часов) делает его непригодным для быстрого производства. Шум (70–90 дБ) должен быть звукоизолированным ($<55 \text{ дБ}$). Измельчительное оборудование обеспечивает эффективную доработку для последующей обработки желтого триоксида вольфрама, обеспечивая качество продукции (выход $>95\%$).

7.1.6.2 Просеивающее оборудование

Просеивающее оборудование в вольфрамовом производстве используется для сортировки измельченного порошка WO_3 по размеру частиц, удаления крупногабаритных или ультрамелких частиц, а также для обеспечения равномерного распределения частиц по размерам ($D_{50}=1\text{--}10 \text{ мкм}$, $D_{90}<15 \text{ мкм}$) в соответствии со спецификациями последующих применений (например, вольфрамовый порошок, катализаторы). Сортировочная установка должна иметь высокую производительность ($>100 \text{ кг/ч}$) и низкий уровень загрязнения ($\text{Fe}<10 \text{ ppm}$).

В просеивающем оборудовании в основном используются вибрационные сита или

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ультразвуковые сита, которые широко используются в производстве желтого триоксида вольфрама благодаря своей высокой эффективности и экономичности, и подходят для средних и крупных размеров (100 кг/ч–1 т/ч). В случае вибрационного грохота (модель ZS-1000) конструкция состоит из рамы сита (нержавеющая сталь 304, диаметр 0,5–2 м), сита (нейлоновая или нержавеющая сталь, апертюра 5–20 мкм), вибромотора (мощность 0,5–2 кВт, частота 20–50 Гц) и выпускного отверстия (угол наклона 10–30°). Принцип работы основан на двигателе, приводящем в движение вибрацию рамы сита (амплитуда 2–5 мм), порошок WO₃ наносится на сито, через него проходят частицы размером меньше пор, а крупные частицы улавливаются. Экран изготовлен из нержавеющей стали (316L, устойчив к коррозии) или нейлона (коэффициент трения < 0,2) во избежание загрязнения металла (Fe < 10 ppm). Многослойные сита (2–4 слоя) позволяют проводить многоуровневую классификацию, например, 5 мкм, 10 мкм и 20 мкм.

Процесс начинается с приготовления порошка. Измельченный порошок WO₃ (D50=1–10 мкм, влажность < 0,5%) равномерно подается в решетную раму шнековым питателем (скорость 0,1–0,5 т/ч) с толщиной загрузки < 50 мм. Вибрационный сит устанавливается на частоту 30–40 Гц, амплитуду 3–4 мм и время просеивания 5–10 минут/партия. После просеивания хороший порошок (D50=1–5 мкм) собирают из нижнего выпускного отверстия, крупногабаритные частицы (> 20 мкм) возвращают из верхнего выпуска для измельчения, а ультрадисперсные частицы (< 0,5 мкм) обрабатывают отдельно (например, фотокатализатор). Процесс просеивания должен быть оборудован системой пылеудаления (рукавный фильтр, объем воздуха 500–2000 м³/ч) для контроля пыли (выбросы < 5 мг/м³, потери < 0,5%). Экран регулярно очищается (ультразвуковая, частота 40 кГц, 5 мин) для устранения засорения (пористость > 90%). Распределение (D90 < 15 мкм) и морфология (агломерация < 5%) были определены с помощью лазерного анализатора размера частиц и СЭМ. Поврежденные порошки (отклонение > 20%) повторно просеиваются или измельчаются.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для результатов скрининга. Размер пор сетки составляет 5–20 мкм, слишком большая (> 50 мкм) приводит к грубому смешиванию частиц (> 5%), а слишком маленькая (< 2 мкм) снижает поток (< 50 кг/ч). Частота вибрации 30–40 Гц, слишком высокая (> 60 Гц) увеличивает шум (> 100 дБ) и износ экрана (срок службы < 6 месяцев), слишком низкая (< 20 Гц) и низкая эффективность (< 70%). Амплитуда составляет 3–4 мм, слишком большая (> 6 мм) приводит к разлету пороха (потеря > 1%), а слишком малая (< 2 мм) неполное просеивание (остаточный > 10%). Толщина шихты < 50 мм, а избыточная толщина (> 100 мм) забивает сито (флюс < 80%). Материал сита должен быть устойчивым к истиранию (316L, скорость износа < 0,01 мм/год) и обеспечивать чистоту (Fe < 10 ppm). Скорость подачи составляла 0,1–0,5 т/ч, а слишком быстрая (> 1 т/ч) приводила к неточному сортированию (отклонение > 20%). Эффективность улавливания пыли > 99%, а расход гарантированно составляет < 5 мг/м³.

Преимуществами сортировочного оборудования являются точная сортировка (отклонение D50 < 10%) и высокая производительность (100 кг/ч–1 т/ч) для катализаторов (D50=1–5 мкм) и вольфрамового порошка (D50=5–10 мкм). Оборудование простое (инвестиции 0,5–20 000

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

долларов США/единица), а стоимость обслуживания невысокая (около 500 долларов США в год). Многослойный экран поддерживает несколько спецификаций (2–4 уровня) и обладает широкими возможностями адаптации. Однако к недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (10–20 кВт•ч/т) и засорение просеивателя (уборка раз в 1–3 месяца, стоимость \$50/время). Следовая абразивность может привести к образованию примесей ($Fe < 10 \text{ ppm}$) и потребовать магнитной сепарации (магнитное поле $> 1 \text{ Тл}$). Шум (80–100 дБ) должен быть звукоизолированным ($< 55 \text{ дБ}$). Просеивающее оборудование обеспечивает однородность размеров частиц WO_3 и обеспечивает качественную постобработку.

7.2 Основное оборудование для получения желтого триоксида вольфрама золь-гель способом

Когда вольфрамовый желтый (WO_3) получают золь-гель методом, основное оборудование должно поддерживать однородное смешивание, гелеобразование, сушку и термическую обработку раствора прекурсора для получения высокочистых ($> 99,9\%$), наноразмерных (размер частиц 20–200 нм) порошков WO_3 или тонких пленок, отвечающих требованиям фотокатализа (эффективность разложения $> 85\%$), датчиков (предел обнаружения $< 1 \text{ ppm}$), и электрохромные (эффективность окрашивания $> 50 \text{ см}^2/\text{C}$) и другие требования к применению. В золь-гель процессе используется вольфрамат натрия (Na_2WO_4) или хлорид вольфрама (WCl_6) в качестве прекурсоров для образования WO_3 путем растворения, подкисления, гелеобразования и термической обработки, и этот процесс требует высокой точности (отклонение температуры $< \pm 1^\circ\text{C}$), низкого загрязнения ($Fe < 10 \text{ ppm}$) и стабильности (непрерывная работа > 5000 часов). Основное оборудование включает в себя смесительное оборудование, нагревательное оборудование, сушильное оборудование и агломерационное оборудование и т. Д., В этом разделе основное внимание уделяется механической мешалке в смесительном оборудовании, а также водяной бане и печи постоянной температуры в отопительном оборудовании, и подробно анализируется его функция, структура, точки работы и технические характеристики в сочетании с профессиональными данными и промышленными приложениями.

7.2.1 Смесительное оборудование

Перемешивающее оборудование используется для смешивания растворов прекурсоров (например, раствора Na_2WO_4 в концентрации 0,05–0,2 моль/л), подкислителей (например, HCl , pH 1–3) и растворителей (воды или этанола) в золь-гель препарате желтого триоксида вольфрама для обеспечения равномерного диспергирования реагентов и стимулирования образования золя (размер коллоидных частиц 10–50 нм). Оборудование должно обеспечивать стабильный сдвиг (100–1000 об/мин), коррозионную стойкость (HCl , pH < 2) и низкий уровень загрязнения (Fe , $C < 10 \text{ ppm}$), чтобы избежать загрязнений, влияющих на чистоту WO_3 ($> 99,9\%$). Механические мешалки являются наиболее часто используемыми мешалками в золь-гель методе благодаря их эффективному смешиванию и гибкости процесса.

7.2.1.1 Механические мешалки

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Механическая мешалка вращает лопасть с помощью двигателя, обеспечивая сдвиг и турбулентность раствору прекурсора, способствуя диффузии растворенного вещества и равномерному образованию зольных частиц (дисперсность > 95%). Он широко используется в мелкомасштабном (0,1–10 л/партия) и пилотном (10–100 л/партия) производстве вольфрама для лабораторных и мелко- и среднемасштабных процессов.

Механическая мешалка (тип JJ-1) состоит из двигателя (мощность 0,1–1 кВт, 50–2000 об/мин), лопасти для перемешивания (ПТФЭ или нержавеющая сталь 316 L, длина 50–300 мм), вала мешалки (нержавеющая сталь, плакированная ПТФЭ, устойчивая к коррозии) и реакционного сосуда (стекло или нержавеющая сталь, объем 0,5–100 л). Принцип работы основан на поле потока, создаваемом вращением лопасти (скорость сдвига 10–100 с⁻¹), которое быстро смешивает Na₂WO₄ с HCl с образованием коллоида вольфрамовой кислоты (H₂WO₄): $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. Конструкция рабочего колеса (например, трехлопастной толкатель, диаметр 20–100 мм) обеспечивает турбулентность жидкости (число Рейнольдса > 1000) и предотвращает местную переконцентрацию (отклонение концентрации > 10%). ПТФЭ (коэффициент трения < 0,1) предотвращает загрязнение металлов (Fe < 5 ppm) и является кислым (pH 1–14) для подкисляющих сред (pH 1–3).

Процесс начинается с приготовления раствора. Na₂WO₄ (чистота > 99,5%) растворяли в деионизированной воде (проводимость < 10 мкСм/см, 0,05–0,2 моль/л), заливали в реакционный сосуд (стекло, термостойкое > 100°C) и добавляли этанол (0–20 об.%) для регулировки вязкости (< 10 мПа·с). Мешалка оснащена лопастями из ПТФЭ (чистота Ra < 0,5 мкм), погруженными на 2/3 ниже уровня жидкости и установленными на 200–500 об/мин. Медленно добавляйте HCl по каплям (6 моль/л, скорость капель 0,1–0,5 мл/мин), контролируйте pH 1–3 и перемешивайте в течение 1–2 часов до образования однородного золя (размер коллоидных частиц 10–50 нм). Во время перемешивания контейнер герметизируется (скорость утечки воздуха < 0,01 л/мин) во избежание испарения (потери этанола < 1%). Золь передается в процесс гелеобразования или нанесения покрытия, а мешалка очищается деионизированной водой и этанолом (остаточный < 1 мг/см²). Технологический процесс должен быть оборудован системой вентиляции (200–500 м³/ч) для контроля кислотного тумана (HCl < 1 мг/м³). Продукт был обнаружен с помощью динамического рассеяния света (DLS) и ультрафиолетовой спектроскопии видимого диапазона (UV-Vis) для определения размера и стабильности коллоидных частиц (интенсивность осадков < 5%).

Оптимизация критических параметров имеет решающее значение для качества золота. При 200–500 об/мин слишком высокая (> 1000 об/мин) приводит к образованию пузырьков (объем > 5%) и коллоидному разрыву (отклонение размера частиц > 20%), слишком низкому (< 100 об/мин) и неравномерному перемешиванию (отклонение концентрации > 15%). Диаметр лопасти соответствует сосуду (1/3–1/2 диаметра сосуда), слишком большой (> 2/3) увеличивает энергопотребление (> 0,5 кВт·ч/л), а слишком маленький (< 1/4) снижает КПД (< 80%). pH контролируется на уровне 1–3, слишком высокий (> 4) не образует H₂WO₄ (выход < 70%), а

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

слишком низкий (<1) приводит к образованию нестабильных побочных продуктов ($WO_2 > 0,5\%$). Температура раствора составляет $20-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, слишком высокая ($>60\text{ }^{\circ}\text{C}$) ускоряет испарение (потеря растворителя $>5\%$), слишком низкая ($<10\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеет высокую вязкость ($>20\text{ мПа}\cdot\text{с}$). Время смешивания составляет 1–2 часа, слишком долгое (>4 часа) увеличивает расход энергии ($>1\text{ кВт}\cdot\text{ч/л}$), слишком короткое ($<0,5$ часа) и неравномерное содержание коллоидов (дисперсность $<90\%$). Материал гребного винта должен быть PTFE или 316L (скорость коррозии $<0,01\text{ мм/год}$) для обеспечения чистоты ($\text{Fe} < 5\text{ ppm}$).

Преимуществами механической мешалки являются однородное перемешивание (дисперсность $>95\%$), регулируемая скорость ($50-2000\text{ об/мин}$) и пригодность для широкого спектра прекурсоров (Na_2WO_4 , WCl_6). Оборудование простое (инвестиции $1000-5000$ долларов США/единица), а стоимость обслуживания невысокая (около 200 долларов США в год). Высокая эффективность ($>90\%$) при мелкосерийном производстве ($0,1-100\text{ л/партия}$). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость ($0,1-0,5\text{ кВтч/л}$) и непригодность для очень больших емкостей ($>500\text{ л}$). Износ пропеллера (срок службы ПТФЭ <1 год, стоимость $\$50/\text{шт.}$) может привести к появлению следовых примесей ($\text{C} < 10\text{ ppm}$). Кислотный туман нуждается в обработке (стоимость около 20 долларов США/ м^3). Механическая мешалка обеспечивает эффективное перемешивание для приготовления желтого вольфрама золя, обеспечивая качество коллоида (выход $>95\%$).

7.2.2 Отопительное оборудование

Нагревательное оборудование используется для регулирования температуры реакции раствора ($20-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), для стимулирования гелеобразования и сушки ($60-150\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также для получения WO_3 ($300-500\text{ }^{\circ}\text{C}$) путем термической обработки в золь-гель препарате триоксида желтого вольфрама. Устройство должно обеспечивать равномерный нагрев (отклонение $<\pm 1^{\circ}\text{C}$), коррозионную стойкость (HCl , стойкость к этанолу) и высокую стабильность (частота отказов $<1\%$) для обеспечения формирования наноструктур WO_3 (размер частиц $20-200\text{ нм}$) и кристаллической формы (моноклинность с запрещенной зоной $2,6-2,8\text{ эВ}$). В термостатных водяных банях и духовых шкафах обычно используется нагревательное оборудование, в первом случае используются отопительные приборы для этапов растворения и гелеобразования, а также плакаты для сушки и предварительной термической обработки.

7.2.2.1 Термостатическая водяная баня

Термостатическая водяная баня обеспечивает стабильный низкотемпературный нагрев ($20-80^{\circ}\text{C}$) для золь-гель метода прекурсорных реакций и гелеобразования, способствуя однородному осаждению коллоидов H_2WO_4 (выход $>90\%$). Он подходит для лабораторных и небольших испытаний ($0,1-10\text{ л/партия}$) и известен своей высокой точностью и безопасностью.

Термостатическая водяная баня (модель НН-4) состоит из раковины (нержавеющая сталь 304, объем $5-50\text{ л}$, устойчива к коррозии), нагревательной трубки (нихром, мощность $0,5-2\text{ кВт}$), термостата (PID, точность $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) и циркуляционного насоса (расход $1-5\text{ л/мин}$). Принцип

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

действия основан на высокой теплоемкости воды ($4,18 \text{ кДж/кг} \cdot \text{K}$) Тепло передается, нагревательная трубка нагревается до заданного значения ($20\text{--}80^\circ\text{C}$), а циркуляционный насос обеспечивает равномерную температуру воды (отклонение $<\pm 0,5^\circ\text{C}$). Реакционный сосуд (стеклянный стакан, $0,1\text{--}5 \text{ л}$) помещают в раковину, а раствор (например, $\text{Na}_2\text{WO}_4+\text{HCl}$, $\text{pH } 1\text{--}3$) перемешивают при постоянной температуре с образованием золя или геля. Внутренняя стенка раковины отполирована ($R_a<0,5 \text{ мкм}$) для уменьшения загрязнения ($\text{Fe}<5 \text{ ppm}$). Устройства безопасности включают защиту от перегрева (отключение питания $>85^\circ\text{C}$) и датчик уровня (сигнализация низкого уровня воды).

Процесс начинается с подготовки оборудования. Бак заполняли деионизированной водой (проводимость $< 10 \text{ мкСм/см}$, скорость наполнения $80\text{--}90\%$), устанавливали при $40\text{--}60^\circ\text{C}$ (оптимальное гелеобразование) и предварительно прогревали в течение $10\text{--}20$ минут (отклонение $<\pm 0,5^\circ\text{C}$). Реакционный сосуд заполняли раствором прекурсора ($0,05\text{--}0,2 \text{ моль/л Na}_2\text{WO}_4$) и помещали в раковину ниже уровня воды ($2\text{--}5 \text{ см}$). Раствор перемешивали мешалкой ($200\text{--}500 \text{ об/мин}$), добавляли HCl ($0,1\text{--}0,5 \text{ мл/мин}$) по каплям до $\text{pH } 1\text{--}3$ и использовали постоянную температуру $1\text{--}2$ часа для образования геля (вязкость $> 100 \text{ мПа} \cdot \text{с}$). Во время реакции контролируется термостат (1 Гц) и циркуляционный насос поддерживает расход воды (расход $0,1\text{--}0,2 \text{ м/с}$). Гель переносится в процесс сушки и убирается в слив раковины (остаток $< 1 \text{ мг/см}^2$). Для этого процесса требуется вентиляция (объем воздуха $200 \text{ м}^3/\text{ч}$) и контроль кислотного тумана ($\text{HCl}<1 \text{ мг/м}^3$). DLS и UV-Vis использовали для определения размера частиц ($10\text{--}50 \text{ нм}$) и прозрачности ($>90\%$).

Оптимизация критических параметров имеет решающее значение для качества геля. Температура составляет $40\text{--}60^\circ\text{C}$, слишком высокая ($> 80^\circ\text{C}$) приводит к коллоидному разложению (выход $< 80\%$), слишком низкая ($<20^\circ\text{C}$) и медленная реакция (время > 4 часа). Точность регулирования температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$, а отклонение в $\pm 2^\circ\text{C}$ приведет к образованию неравномерных коллоидов (отклонение частиц в размерах $>20\%$). Объем мойки подобран к емкости (в $2\text{--}5$ раз), слишком мал ($< 1,5$ раза) и теплоотдача недостаточна (отклонение $>\pm 2^\circ\text{C}$). Расход циркуляционного насоса составляет $1\text{--}5 \text{ л/мин}$, а температура слишком низкая ($<0,5 \text{ л/мин}$) и неравномерная ($>\pm 3^\circ\text{C}$). Объем раствора $< 1/3$ от объема бака, а слишком большой ($>1/2$) влияет на теплоотдачу ($\text{КПД} < 80\%$). Качество воды должно быть чистым (примеси $< 10 \text{ ppm}$) и не допускать загрязнения ($\text{Ca}, \text{Mg}< 5 \text{ ppm}$). Мощность нагревательной трубки составляет $0,5\text{--}2 \text{ кВт}$, а потребление энергии высокое ($>0,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч/л}$), если оно слишком высокое ($>3 \text{ кВт}$).

Преимущество термостатической водяной бани в том, что она точно температурная (отклонение $<\pm 0,5^\circ\text{C}$) и подходит для гелеобразования (выход $> 90\%$). Оборудование простое (инвестиции $500\text{--}2000$ долларов США/единица), а стоимость обслуживания невысокая (около 100 долларов США в год). Высокая безопасность ($0,1 \text{ сек}$ при сбое питания $<$ перегрева), подходит для лабораторий ($0,1\text{--}10 \text{ л/партия}$). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость ($0,1\text{--}0,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч/л}$) и непригодность для больших емкостей ($>50 \text{ л}$). Мойку нужно регулярно очищать от накипи (раз в 3 месяца, стоимость 20 долларов). Ограниченный диапазон температур ($<100^\circ\text{C}$) делает его непригодным для сушки или термической обработки. Термостатическая

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

водяная баня обеспечивает стабильную среду для гелеобразования желтого триоксида вольфрама и обеспечивает образование наноструктур.

7.2.2.2 Печи

Печь используется золь-гель методом для получения желтого триоксида вольфрама для сушки геля (60–150 °C) или для предварительной термической обработки (200–400 °C) для удаления растворителей (воды, ацетона) и органических веществ (например, ПВА, содержание < 1 мас.%) с образованием аморфного или кристаллического WO₃ (размер частиц 20–200 нм). Он подходит для небольших (0,1–10 кг/партия) и пилотных (10–100 кг/партия) и известен своим равномерным нагревом и гибкостью.

Печь (модель DGG-9070) состоит из камеры (стальной корпус с двойными стенками, изолированный силикат алюминия, толщина 50 мм), топочного пространства (нержавеющая сталь 304, объем 30–500 л), нагревательной трубки (нихром, мощность 1–5 кВт), вентилятора (объем воздуха 200–1000 м³/ч) и термостата (PID, точность ± 1 °C). Принцип работы основан на нагреве воздуха электрическими нагревательными трубами (теплопроводность 0,02 Вт/м·К), а циркуляция вентилятора обеспечивает равномерное топочное пространство (отклонение <± 2 °C). Гель помещают в лоток (оксид алюминия, чистота > 99,5%) и сушат при 60–100 °C (6–12 ч) или подвергают термической обработке при 300–400 °C (1–2 ч) с образованием WO₃. Внутренняя стенка печи полируется (Ra < 0,5 мкм) для снижения загрязнения (Fe < 5 ppm). Выпускное отверстие (диаметр 10–50 мм) выпускает летучие вещества (этанол, H₂O < 10 ppm).

Процесс начинается с загрузки. Гель (влажность 50–80%) равномерно наносится на лоток (толщина < 10 мм) или загружается в тигель (плотность шихты < 0,5 кг/л) и помещается в печь. Установите температуру 60–100 °C (сушка) или 300–400 °C (термическая обработка), скорость нагрева 2–5 °C/мин, выдержка 6–12 часов (сушка) или 1–2 часа (термическая обработка). Работа вентилятора (500 м³/ч) обеспечивает равномерную температуру (отклонение <± 2 °C). После сушки содержание влаги WO₃ < 1 мас.% кристаллизовалось после термической обработки (моноклинная, междурядье 0,38 нм). Выхлопная система (нержавеющая сталь 316L) выпускает летучие вещества и восстанавливает этанол (> 90%) через конденсатор (КПД > 95%). Охлажденный до < 40 °C (3–5 °C/мин) WO₃ был собран, а кристаллическая форма, размер частиц (D₅₀ = 20–200 нм) и удельная поверхность (20–80 м²/г) были определены с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и BET. Очистка печи (сжатый воздух, остаточный < 1 мг/см²), очистка выхлопных газов (выпуск < 5 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества WO₃. Температура сушки составляет 60–100 °C, слишком высокая (> 150 °C) приводит к растрескиванию геля (процент отбраковки > 5%), слишком низкая (< 40 °C) и длительная (> 24 часа). Температура термической обработки составляет 300–400 °C, слишком высокий (> 500 °C) рост зерна (D₅₀ > 500 нм), слишком низкий (< 200 °C) неполная кристаллизация (моноклинный коэффициент < 80%). Точность регулирования температуры ± 1 °C, а отклонение >± 5 °C влияет на однородность

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(отклонение удельной площади поверхности $>20\%$). Скорость нагрева составляет $2-5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, а растрескивание ($>5\%$) происходит слишком быстро ($>10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Толщина загрузки лотка $<10\text{ мм}$, а перетолщина ($>20\text{ мм}$) высушена неравномерно (влажность $>5\text{ мас.}\%$). Вентилятор имеет объем воздуха $200-1000\text{ м}^3/\text{ч}$ и отклонение температуры $>\pm 5^{\circ}\text{C}$ при слишком низком уровне ($<100\text{ м}^3/\text{ч}$). Материал лотка должен быть высокой чистоты ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5\%$), чтобы избежать загрязнения ($\text{Si} < 5\text{ ppm}$).

Преимуществами печи являются широкий диапазон температур ($50-500^{\circ}\text{C}$) и поддержка сушки и термической обработки (выход $> 95\%$). Однородный нагрев (отклонение $<\pm 2^{\circ}\text{C}$) подходит для нанометра WO_3 (удельная площадь поверхности $> 50\text{ м}^2/\text{г}$). Инвестиции умеренные ($\$1000-\$5000/\text{юнит}$), а обслуживание простое (около $\$200$ в год). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость ($0,5-2\text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$) и непригодность для очень больших объемов ($>500\text{ кг}/\text{партия}$). Летучие вещества нуждаются в обработке (стоимость $\$20/\text{м}^3$). Температура термообработки ограничена ($<500^{\circ}\text{C}$), и требуется высокотемпературная печь ($>500^{\circ}\text{C}$). Печь обеспечивает надежную поддержку сушки и кристаллизации желтого триоксида вольфрама, обеспечивая наноструктуру и свойства.

7.2.3 Реакционные сосуды

Реакционный сосуд используется в золь-гель способе для получения желтого триоксида вольфрама для смешивания и реакции растворов предшественников (например, Na_2WO_4 , концентрация $0,05-0,2\text{ моль}/\text{л}$), подкислителей (например, HCl , $\text{pH } 1-3$) и растворителей (воды или этанола) для обеспечения равномерного образования золя и геля (размер коллоидных частиц $10-50\text{ нм}$). Контейнеры должны быть коррозионностойкими ($\text{pH } 1-14$), высоковоздухонепроницаемыми ($<0,01\text{ л}/\text{мин}$) и низкими загрязнениями ($\text{Fe}, \text{C} < 10\text{ ppm}$), чтобы гарантировать чистоту WO_3 ($>99,9\%$). Благодаря своей управляемой среде и универсальности, реактор является широко используемым реакционным сосудом в золь-гель методе.

7.2.3.1 Реакторы

Реактор обеспечивает герметичную, устойчивую к коррозии реакционную среду для получения желтого триоксида вольфрама золь-гель методом золь-гель и поддерживает подкисление прекурсоров, образование золя и гелеобразование (выход $> 90\%$). Он подходит для небольших ($0,1-10\text{ л}/\text{партия}$) и пилотных ($10-100\text{ л}/\text{партия}$) и широко используется на лабораторных и промышленных переходных стадиях.

Конструкция реактора (например, GSH-5L) состоит из корпуса котла (нержавеющая сталь 316 л или стеклянная облицовка, объем $0,5-100\text{ л}$), системы перемешивания (лопасти из ПТФЭ, $50-1000\text{ об}/\text{мин}$), рубашки нагрева/охлаждения (контроль температуры $20-200^{\circ}\text{C}$), уплотнительного колпачка (силиконовое уплотнительное кольцо, $0,1-1\text{ МПа}$) и проботборного клапана (нержавеющая сталь 316L, внутренний диаметр $5-10\text{ мм}$). Принцип действия основан на управляемой реакции в замкнутой среде, где Na_2WO_4 реагирует с HCl при перемешивании

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(скорость сдвига 10–100 s^{-1}) с образованием коллоида H_2WO_4 : $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$. Рубашка регулирует температуру (20–80°C) с помощью циркуляционной воды или масла (теплопроводность 0,1–0,15 Вт/м·К) для обеспечения однородной реакции (коллоидная дисперсия >95%). Внутренняя стенка чайника облицована стеклом (толщина 1–2 мм, pH 1–14) или покрытием из фторопласта (коэффициент трения < 0,1) для снижения загрязнения ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Предохранительные устройства включают предохранительный клапан (срабатывает > 1,2 МПа) и сигнализацию температуры (обесточивается > 100°C).

Процесс операции начинается с составления рецептуры сырья. Na_2WO_4 (чистота >99,5%) растворяли в деионизированной воде (проводимость <10 мкСм/см, 0,05–0,2 моль/л), добавляли этанол (0–20 об.%) для регулировки вязкости (<10 мПа·с) и заливали чайник (скорость наполнения 50–70%). Корпус котла был предварительно очищен (этанол, остаточный < 1 мг/см²), установлены лопасти из фторопласта (диаметр котла 1/3 диаметра) и закрыта уплотнительная крышка (скорость утечки воздуха <0,01 л/мин). Установите скорость перемешивания 200–500 об/мин, добавьте в рубашку горячую воду (40–60°C, расход 1–5 л/мин) и добавьте HCl по каплям (6 моль/л, скорость капли 0,1–0,5 мл/мин) до pH 1–3. Реакция занимает 1–2 часа для образования золя (размер частиц 10–50 нм) и гелей (вязкость > 100 мПа·с) в течение 4–12 часов. Пробоотборный клапан определяет pH и коллоидный статус (DLS, отклонение <10%). Гель пропускается через нижний клапан (внутренний диаметр 10 мм) и чайник промывается деионизированной водой (отработанный pH 6–8). Для этого требуется вентиляция (объем воздуха 200–500 м³/ч) и контроль кислотного тумана ($\text{HCl} < 1 \text{ мг/м}^3$). Продукт был обнаружен с помощью динамического рассеяния света (DLS) и ультрафиолетовой спектроскопии видимого диапазона (UV-Vis) для определения размера и стабильности коллоидных частиц.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности реакции. Скорость перемешивания составляет 200–500 об/мин, слишком высокая (>1000 об/мин) дает пузырьки (> 5% объема), слишком низкая (<100 об/мин) – неравномерное перемешивание (отклонение концентрации >15%). Температура 40–60 °C, слишком высокая (>80 °C) коллоидная реакция (выход < 80%), слишком низкая (<20 °C) медленная реакция (> 4 часа). pH 1–3, слишком высокий (>4) не образует H_2WO_4 (выход <70%), слишком низкий (<1) увеличивает побочные продукты ($\text{WO}_2 > 0,5\%$). Скорость наполнения чайника составляет 50–70%, а слишком высокая (>80%) влияет на перемешивание (дисперсность < 90%). Точность терморегулирования рубашки составляет $\pm 1^\circ\text{C}$, а отклонение в $\pm 3^\circ\text{C}$ приводит к образованию неравномерных коллоидов (отклонение размеров частиц > 20%). Материал корпуса чайника должен быть устойчивым к коррозии (стеклянная облицовка, скорость коррозии <0,01 мм/год) и обеспечивать чистоту ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Время реакции составляет 4–12 часов, а если оно слишком короткое (<2 часа), то гелеобразование получается неполным (вязкость < 50 мПа·с).

Преимуществами реактора являются его высокая герметичность (скорость утечки <0,01 л/мин) и поддержка контролируемых реакций (выход > 90%). Устойчив к коррозии (pH 1–14) и подходит для широкого спектра прекурсоров (Na_2WO_4 , WCl_6). Оборудование является гибким (0,1–100 л/партия) и имеет умеренные вложения (2000–20 000 долларов США/единицу). Однако к

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

недостаткам можно отнести высокое энергопотребление (0,2–0,5 кВт·ч/л) и комплексную уборку (около 0,5 часа за сеанс, стоимостью \$10). Большой чайник (>100 л) перемешивают неравномерно (отклонение > 10%). Обработка кислотным туманом увеличивает затраты. Реактор обеспечивает стабильную среду для золь-гелеобразования желтого триоксида вольфрама и обеспечивает качество нанокolloидов.

7.2.4 Шлифовальное оборудование

При золь-гель приготовлении триоксида желтого вольфрама измельчительное оборудование используется для измельчения объема WO_3 (размер частиц 0,1–10 мм) после сушки или термической обработки, получения наноразмерного порошка ($D_{50}=20\text{--}200\text{ нм}$), а также для улучшения удельной поверхности ($20\text{--}80\text{ м}^2/\text{г}$) и дисперсности (>95%). Оборудование должно было иметь низкий уровень загрязнения ($Fe, Zr < 10\text{ ppm}$), высокую эффективность (>90%) и контролируемый размер частиц (отклонение <20%) для удовлетворения потребностей фотокатализаторов и датчиков. Ступка и пестик подходят для лабораторных небольших помолов (<1 кг/партия), а планетарная шаровая мельница подходит для пилотных испытаний (1–100 кг/партия).

7.2.4.1 Ступки и пестики

Ступка и пестик измельчают блоки WO_3 путем ручного или полумеханического измельчения, что делает их пригодными для мелкосерийной лабораторной подготовки (10 г–1 кг/партия) для удовлетворения потребностей WO_3 высокой чистоты (>99,9%) при простом управлении и низкой стоимости.

Ступка и пестик (агат или цирконий, чистота >99,5%) состоит из ступки (внутренний диаметр 50–200 мм, глубина 20–100 мм) и пестика (диаметр 10–50 мм, длина 50–150 мм). Принцип действия основан на ручном приложении усилий сдвига и дробления, а блоки WO_3 (размер частиц 0,1–10 мм) измельчаются пестиком в ступке и измельчаются до $D_{50} = 0,5\text{--}10\text{ мкм}$. Агат (по шкале Мооса 7, скорость истирания < 0,01 г/ч) или диоксид циркония (HRC 85–90) снижает загрязнение ($Si, Zr < 5\text{ ppm}$). Помол может быть сухим или мокрым помолом (этанол, соотношение твердых и жидких 1:1), мокрый помол уменьшает агломерацию (дисперсность > 90%).

Процесс начинается с подготовки сырья. WO_3 насыпное (термически обработанное при 300–400°C, влажность <1%) помещали в раствор (чистота $Ra < 0,5\text{ мкм}$) и добавляли этанол (чистота >99,5%, 0–10 мл). Ручной измельчение (давление 0,1–0,5 МПа, частота 1–2 Гц) в течение 10–30 минут, в зависимости от размера частиц ($D_{50} = 0,5\text{--}5\text{ мкм}$). После измельчения суспензию фильтруют (размер пор 0,1 мкм) или сушат (80°C, 2–4 часа) и собирают порошок. Размер частиц ($D_{90} < 10\text{ мкм}$) и морфология (скорость агломерации <5%) определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц и СЭМ. Ступку и пестик промывали деионизированной водой с этанолом (остаток < 1 мг/см²). Процесс должен быть проветриваемым (100 м³/ч) и пылеулавливаемым (<5 мг/м³). Утилизация отработанных жидкостей (этанол > 90%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для результатов шлифования. Время измельчения составляет 10–30 минут, слишком долгое (> 1 час) вносит примеси ($\text{Si} < 10 \text{ ppm}$), и слишком короткое (< 5 минут) с неравномерным размером частиц ($D_{50} > 10 \mu\text{m}$). Давление 0,1–0,5 МПа, слишком высокое (> 1 МПа) повреждает раствор (срок службы < 6 месяцев), слишком низкое ($< 0,05$ МПа) и низкая эффективность ($< 70\%$). Количество этанола составляло 5–10 мл при влажном измельчении, при этом слишком большое (> 20 мл) увеличивало время сушки (> 6 часа) и слишком мало (< 2 мл) агломерации ($> 10\%$). Внутренний диаметр раствора соответствует образцу (объем образца $< 1/3$), а помол происходит неравномерно (отклонение $> 20\%$) при его переполнении ($> 1/2$). Материал должен быть высокой чистоты (агат, $\text{Si} < 5 \text{ ppm}$) для обеспечения чистоты WO_3 ($> 99,9\%$). Эффективность борьбы с пылью $> 99\%$, а выбросы $< 5 \text{ мг/м}^3$.

Преимущества ступок и пестиков заключаются в их простоте в эксплуатации (инвестиции 50–500 долларов США/комплект) и отсутствии энергопотребления (0 кВтч/кг). Высокая чистота (Fe , $\text{Si} < 5 \text{ ppm}$) подходит для лабораторий. Однако к его недостаткам можно отнести низкий КПД и непригодность для массового производства ($> 1 \text{ кг}$). Трудно контролировать размер частиц, а постоянство ручной работы оставляет желать лучшего ($> 10\%$). Летящая пыль должна быть защищена. Ступки и пестики представляют собой недорогое решение для мелкомасштабного измельчения желтого триоксида вольфрама.

7.2.4.2 Планетарные шаровые мельницы

Планетарная шаровая мельница измельчает объем WO_3 путем вращения с высокой скоростью для создания наноразмерного порошка ($D_{50} = 20\text{--}200 \text{ nm}$), подходящего для пилотного производства (1–100 кг/партия), и встречается с катализатором с высокой эффективностью и контролируемым размером частиц.

Планетарная шаровая мельница (модель QM-3SP4) состоит из размольного бака (диоксид циркония, объем 0,5–5 л, чистота $> 99,5\%$), мелющих шаров (диоксид циркония, диаметр 3–10 мм, твердость HRC 85–90), главного диска (нержавеющая сталь, 150–300 об/мин) и двигателя (мощность 1–5 кВт). Принцип работы основан на вращении размольного котла (300–600 об/мин) и обороте (центробежная сила 10–20 g) с измельчением WO_3 при ударе мелющего шара и сдвиге. Материал из диоксида циркония снижает загрязнение окружающей среды (Zr , $\text{Fe} < 10 \text{ ppm}$). Можно выполнять сухой помол или мокрый помол (этанол, соотношение твердой и жидкой фаз 1:1–1:2), а мокрый помол улучшает дисперсию.

Процесс начинается с загрузки. Блоки WO_3 ($D_{50} = 0,1\text{--}10 \text{ mm}$, влажность $< 1\%$) загружали в размольные стаканы с соотношением гранул к материалу 10:1–15:1 и этанолом (соотношение твердого и жидкого тела 1:1,5). Размольный котел заполняется на 30–50%, скорость вращения — 400–600 об/мин, а помол — 2–6 часов ($D_{50} = 20\text{--}200 \text{ nm}$). Фильтрация пульпы (размер пор 0,1 мкм) или центрифугирование (4000 об/мин), сушка (80–100°C, 6–12 часов). Порошок определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц и СЭМ ($D_{90} < 500 \text{ nm}$, скорость агломерации $< 5\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Система охлаждения (водяное охлаждение, $< 50^{\circ}\text{C}$) предотвращает перегрев ($>100^{\circ}\text{C}$). Рекуперация отработанной жидкости (этанол $> 90\%$), попадания пыли через пылесборник (эффективность $> 99\%$, выброс $< 5 \text{ мг/м}^3$).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для результатов шлифования. Диаметр мелющего шара составляет 3–10 мм, слишком большой ($>15 \text{ мм}$), недоработанный ($D_{50}>500 \text{ нм}$), слишком маленький ($<2 \text{ мм}$) и неэффективный ($>8 \text{ ч}$). Соотношение гранул к гранулам составляет 10:1–15:1, слишком высокое ($>20:1$) с высоким износом ($\text{ZrO}_2<0,01 \text{ масс.}$), слишком низким ($<5:1$) и длительным временем цикла ($>8 \text{ часов}$). Частота вращения 400–600 об/мин, слишком высокая ($>800 \text{ об/мин}$) вибрация (амплитуда $>2 \text{ мм}$), слишком низкая ($<300 \text{ об/мин}$) и низкая эффективность ($<70\%$). Этанол для мокрого помола снижает агломерацию ($>95\%$), в то время как pH 6–8 для водяного помола (потери $<1\%$). Время помола составляет 2–6 часов, а если оно слишком длительное ($>8 \text{ часов}$), примеси увеличиваются ($\text{Zr}<20 \text{ ppm}$). Шлифовальный стакан должен быть устойчивым к истиранию (ZrO_2 , скорость износа $< 0,005 \text{ г/ч}$) и обеспечивать чистоту ($>99,9\%$).

Преимуществами планетарных шаровых мельниц являются точный размер частиц ($D_{50} = 20\text{--}200 \text{ нм}$, отклонение $<15\%$) и высокая производительность (1–100 кг/партия). Подходит для нано- WO_3 (удельная площадь поверхности $> 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако к недостаткам можно отнести высокое энергопотребление (100–200 кВт·ч/т) и сушку (50 кВт·ч/т) при мокром измельчении. Абразивные примеси ($\text{Zr}<20 \text{ ppm}$) требуют магнитной сепарации (магнитное поле $> 1,5 \text{ Тл}$). Шум (70–90 дБ) должен быть звукоизолированным ($<55 \text{ дБ}$). Планетарная шаровая мельница обеспечивает эффективную поддержку при измельчении вольфрама и гарантирует качество нанопорошка.

7.2.5 Фильтрационное и моечное оборудование

Фильтрационное и моечное оборудование используется в золь-гель при приготовлении желтого триоксида вольфрама для отделения твердого WO_3 (или предшественников H_2WO_4) из гелей или измельченных суспензий, а также для удаления остаточных ионов (например, Na^+ , $\text{Cl}^-<10 \text{ ppm}$) и органических веществ (этанол $<0,1 \text{ мас.}\%$) путем промывки. Оборудование должно обеспечивать высокую эффективность фильтрации (извлечение твердых частиц $>98\%$), точный контроль размера пор (0,1–1 мкм) и кислото- и щелочестойкость (pH 1–14) во избежание загрязнения примесями ($\text{Fe}<5 \text{ ppm}$) и агломерации (дисперсность $> 95\%$). Всасывающий фильтр подходит для лабораторных и пилотных исследований (0,1–10 л/партия), а центрифуга подходит для пилотного и массового производства (10–1000 л/партия), которые в совокупности обеспечивают высокую чистоту и однородность WO_3 .

7.2.5.1 Всасывающее фильтрующее устройство

Всасывающий фильтр отделяет жидкости от гелей или суспензий WO путем фильтрации под отрицательным давлением и смывает остаточные примеси, которые широко используются в лабораториях и мелкосерийном производстве (0,1–10 л/партия). Его простая конструкция делает

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

его пригодным для тонкой обработки высокочистого WO_3 (>99,9%).

Всасывающий фильтр (например, типа SHZ-DIII) состоит из воронки Бринелля (стекло или полипропилен PP, объем 0,1–5 л), мембраны (ПТФЭ или нейлон, размер пор 0,1–1 мкм), бутылки с всасывающим фильтром (стекло, объем 0,5–10 л), вакуумного насоса (мощность 0,1–0,5 кВт, предельный вакуум <10 Па) и соединительной трубки (силикон или ПТФЭ, внутренний диаметр 5–10 мм). Принцип работы основан на том, что вакуумный насос создает отрицательное давление (0,01–0,09 МПа), жидкость проходит через фильтрующую мембрану (скорость фильтрации 1–10 мл/с) в колбу всасывающего фильтра, а гель WO_3 (размер частиц 10–50 нм) или порошок ($D_{50}=20$ –200 нм) задерживается на мембране. Мембраны из ПТФЭ (pH 1–14) обеспечивают коррозионную стойкость и низкий уровень загрязнения (Fe, C<5 ppm). Внутренняя стенка воронки Бринелля полируется ($R_a < 0,5$ мкм) во избежание образования остатков (потери твердых частиц <1%).

Процедура начинается с подготовки геля. Гели WO_3 (влажность 50–80%, pH 1–3) или абразивная суспензия (соотношение твердого и жидкого тела 1:1–1:2) заливали в воронку по Бринеллю и предварительно засыпали мембраной из ПТФЭ (размер пор 0,45 мкм, чистота $R_a < 0,5$ мкм). Запускали вакуумный насос (степень вакуума 0,05–0,08 МПа), фильтровали в течение 5–20 минут, и жидкость собирали в колбу с фильтром-всасыванием (коэффициент восстановления >98%). Фильтрационный осадок (толщина 5–20 мм) 3–5 раз промывали деионизированной водой (проводимость <10 мкСм/см, 50–200 мл) для удаления Na^+ и Cl^- (<10 ppm). После промывки всасывающую фильтрацию продолжают в течение 2–5 минут, а влажность фильтрационного осадка снижается до 20–30%. Фильтрованный осадок передавали в печь (80–100°C, 6–12 часов) для сушки до получения порошка WO_3 . Мембраны и воронки очищали деионизированной водой и этанолом (остаток < 1 мг/см²). Отработанная жидкость (pH 6–8) нейтрализуется и сбрасывается. Процесс требует вентиляции (200 м³/ч) для борьбы с пылью и кислотным туманом ($HCl < 1$ мг/м³). Продукт был протестирован на чистоту (>99,9%) и удельную площадь поверхности (20–80 м²/г) с помощью индуктивно связанной плазмы (ICP-MS) и BET.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности фильтрации. Размер пор мембраны составлял 0,1–1 мкм, потери твердых частиц были слишком велики (>2 мкм) (>2%), а фильтрация была медленной (<1 мл/с) из-за малой (<0,05 мкм). Уровень вакуума составляет 0,05–0,08 МПа, слишком высокий (>0,09 МПа) повреждает мембрану (срок службы < 100 раз), слишком низкий (<0,02 МПа) и низкий КПД (<50%). Толщина чека составляет 5–20 мм, а перетолщина (>30 мм) неравномерна (влажность >40%). Объем промывки 50–200 мл, слишком много (>500 мл) потрачено впустую (стоимость >0,1 USD/л), слишком мало (<20 мл) остатка примесей ($Cl^- > 20$ ppm). Время фильтрации составляет 5–20 минут, а потребление энергии высокое (>0,1 кВтч/л) при слишком длительном (> 30 минут). Материал мембраны должен быть устойчивым к коррозии ПТФЭ, срок службы > 200 циклов) для обеспечения чистоты (Fe<5 ppm). Отработанный воздух вакуумного насоса должен быть отфильтрован (эффективность > 99%), чтобы избежать загрязнения масляным туманом (<0,01 мг/м³).

Преимуществом всасывающего фильтра является его простота в эксплуатации (инвестиции 500–

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

2000 долларов США/комплект) и его пригодность для небольших испытаний (0,1–10 л/партия). Высокая чистота (Fe, C < 5 ppm) и высокая эффективность фильтрации (>98%). Низкое энергопотребление (0,05–0,1 кВтч/л) и низкие затраты на техническое обслуживание (около 100 долларов США в год). Однако к его недостаткам можно отнести медленную скорость фильтрации (<10 мл/с) и непригодность для больших объемов (> 10 л). Мембраны нуждаются в замене (\$10 за 100–200 циклов). Плохая стабильность ручной работы (отклонение >10%). Всасывающий фильтр обеспечивает высокую чистоту для разделения вольфрамовых гелей, гарантируя качество продукта (выход > 95%).

7.2.5.2 Центрифуги

Центрифуга отделяет жидкости от гелей или суспензий WO_3 путем вращения на высокой скорости и промывает примеси, что делает ее пригодной для пилотного и массового производства (10–1000 л/партия). Его эффективное разделение и автоматизация позволяют получать крупнотоннажный триоксид желтого вольфрама (чистота >99,95%).

Центрифуга (модель LW-400) состоит из чаши (нержавеющая сталь 316 л, объем 5–100 л, устойчива к коррозии), двигателя (мощность 5–20 кВт, частота вращения 1000–6000 об/мин), фильтровального мешка (ПТФЭ или нейлона, размер пор 0,1–1 мкм), подающей трубки (ПТФЭ, внутренний диаметр 10–20 мм) и системы управления (ПЛК, точность $\pm 1\%$). Принцип действия основан на центробежной силе (1000–5000 г), при которой гели или порошки (размер частиц 10–200 нм) осаждаются на внутренней стенке барабана, а жидкость выводится через фильтрующие мешки (скорость фильтрации 10–100 л/мин). Чаша объемом 316 л (скорость коррозии <0,01 мм/год) и рукавный фильтр из ПТФЭ (pH 1–14) обеспечивают низкий уровень загрязнения (Fe < 5 ppm). Устройства безопасности включают защиту от превышения частоты вращения (> отключение питания на 6000 об/мин) и датчик вибрации (сигнализация амплитуды > 2 мм).

Процесс начинается с приготовления суспензии. Гель WO_3 (влажность 50–80%) или абразивная суспензия (соотношение твердой и жидкой фаз 1:1–1:2) впрыскивается в чашу (заполнение 50–70%) через подающую трубку (расход 0,1–1 л/с). Центрифугу устанавливали на 3000–5000 об/мин, центрифугировали в течение 5–15 минут, а жидкость собирали в резервуар для отходов (коэффициент извлечения >98%). Фильтрационный осадок (толщиной 10–30 мм) 3–5 раз промывали деионизированной водой (100–500 л, проводимость <10 мкСм/см) для удаления Na^+ и Cl^- (<10 ppm). После дальнейшего центрифугирования (3000 об/мин, 5 мин) влажность фильтрационного осадка снижается до 15–25%. Скребок для кека выгружается (0,1–0,5 м/с) и переносится в печь (80–100°C, 6–12 часов). Чаша и фильтр-мешок были очищены деионизированной водой (остаточная < 1 мг/см²). Сброс обезвреживания сточных вод (pH 6–8). Для этого требуется вентиляция (500–2000 м³/ч) и борьба с пылью (<5 мг/м³). Продукты были протестированы на чистоту (>99,95%), удельную площадь поверхности (20–80 м²/г) и размер частиц (D50=20–200 нм) с помощью ICP-MS, BET и SEM.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для результатов

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

центрифугирования. Скорость вращения составляет 3000–5000 об/мин, слишком высокая (>6000 об/мин) повреждает фильтр-мешок (срок службы < в 100 раз), слишком низкая (<1000 об/мин) и неполное отделение (остаток твердых частиц >5%). Размер пор фильтровального рукава 0,1–1 мкм, слишком большие (>2 мкм) потери (>2%), слишком малы (<0,05 мкм) забиты (расход < 5 л/мин). Время центрифугирования составляет 5–15 минут, слишком долгое (> 20 минут) с высоким энергопотреблением (>0,5 кВт·ч/л) и слишком короткое (<3 минуты) с высоким содержанием влаги (>40%). Объем стирки 100–500 л, слишком много (> 1000 л) – дорого (> 0,1 \$/л), слишком мало (<50 л) остатка примесей (Cl>20 ppm). Толщина чека составляет 10–30 мм, а сверхтолстый (>50 мм) трудно выгрузить (эффективность < 80%). Материал чаши должен быть 316 л (Fe<5 ppm), а фильтрующий рукав должен быть из ПТФЭ (срок службы > 200 циклов). Эффективность очистки отработанных жидкостей > 98%, а сброс < 5 мг/л.

Преимуществом центрифуг является их высокая скорость сепарации (10–100 л/мин) и пригодность для массового производства (10–1000 л/партия). Высокая эффективность (>98%) и отличная чистота (Fe<5 ppm). Высокая степень автоматизации (управление ПЛК, отклонение <1%), поддержка непрерывного производства. Однако к его недостаткам можно отнести высокое энергопотребление (0,2–0,5 кВт·ч/л) и большие вложения (\$1–100 000/единицу). К стоимости добавляется замена мешка (\$50/фильтр за 100–200 циклов) и чистка чаши (\$20 за 0,5 часа). Шум (80–100 дБ) должен быть звукоизолированным (<55 дБ). Центрифуга поддерживает эффективное отделение желтого триоксида вольфрама, обеспечивая качество и выход nano-WO₃.

7.3 Стержневое оборудование для получения желтого триоксида вольфрама методом электрохимического осаждения

Вольфрам (WO₃) наносится на поверхность электрода методом электрохимического осаждения с использованием в качестве электролита вольфрама натрия (Na₂WO₄) или вольфрамовой кислоты (H₂WO₄) с образованием тонких пленок или наноструктур WO₃ (толщина 0,1–10 мкм, размер частиц 20–200 нм), которые широко используются в электрохромных (эффективность окрашивания >50 см²/C), фотокатализе (эффективность деградации >85%) и сенсорах (предел обнаружения <1 ppm). Этот метод индуцирует осаждение WO₃ путем приложения электрического поля, и процесс требует высокой точности (отклонение напряжения <±0,1 В), коррозионной стойкости (pH 1–14) и стабильности (5000 часов непрерывной работы) чтобы обеспечить высокую чистоту (>99,9%) и однородность (отклонение толщины <10%) WO₃. Основное оборудование включает в себя электролизеры, электроды и источники питания, и в этом разделе подробно обсуждаются их функции, структура, рабочие точки и технические характеристики в сочетании со специализированными данными и промышленными приложениями.

7.3.1 Электролизеры

Электролизер является основным оборудованием для получения желтого триоксида вольфрама методом электрохимического осаждения, которое используется для размещения раствора электролита (например, Na₂WO₄, 0,05–0,2 моль/л), электрода и реакционной среды, а также

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

поддерживает осаждение WO_3 на поверхности рабочего электрода (скорость осаждения 0,01–0,1 мкм/мин). Для обеспечения качества пленки она должна быть устойчивой к коррозии (HCl , H_2SO_4), высокой герметичностью (скорость утечки $<0,01$ мл/мин) и низким уровнем загрязнения (Fe , $C < 5$ ppm).

Электролизер (например, ЕС-100) состоит из резервуара (стекло, ПТФЭ или нержавеющая сталь 316 л, объем 0,1–10 л), держателя электродов (ПТФЭ, расстояние 5–50 мм), перемешивающего устройства (магнитное перемешивание, 50–500 об/мин) и рубашки с регулируемой температурой (20–80 °C). Принцип работы основан на окислительно-восстановительной реакции электролита под действием электрического поля, а WO_4^{2-} восстанавливается и осаждается на рабочем электроде (катоде) в виде WO_3 : $WO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow WO_3 + H_2O$. Бак был изготовлен из ПТФЭ (pH 1–14) или стекла (чистота $>99,5\%$) во избежание загрязнения металлами ($Fe < 5$ ppm). Рубашку поддерживают при температуре (25–40°C) с помощью циркуляционной воды (теплопроводность 0,6 Вт/м·К) и перемешивают для получения однородного раствора (отклонение концентрации $<5\%$). Уплотнительный колпачок (силиконовое уплотнительное кольцо, устойчивое к давлению до 0,1 МПа) предотвращает испарение (потери растворителя $<1\%$).

Процесс начинается с приготовления раствора. Na_2WO_4 (чистота $>99,5\%$) растворяли в деионизированной воде (проводимость < 10 мкСм/см, 0,05–0,2 моль/л), pH 1–3 регулировали добавлением H_2SO_4 (0,1 моль/л) и заливали в бак (скорость заполнения 50–80%). Резервуар был предварительно очищен (этанол, остаточный < 1 мг/см²), неподвижными электродами (площадь рабочих электродов 10–100 см²) и разнесен на 10–20 мм. Начинали перемешивание (200–300 об/мин) и температуру рубашки контролировали до 25–40°C (отклонение $\leq \pm 1^\circ C$). Подключенная к источнику питания (постоянное напряжение 1–5 В, осаждение в течение 30–120 минут) пленка WO_3 наносится на рабочий электрод (толщина 0,5–5 мкм). После осаждения электроды снимали и промывали деионизированной водой ($Cl^- < 10$ ppm) и сушили (60 °C, 2 ч). Очистка резервуаров (pH отходов 6–8), вентиляция (объем воздуха 200–500 м³/ч) и борьба с кислотным туманом ($H_2SO_4 < 1$ мг/м³). С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции (XRD) и ультрафиолетовой видимой спектроскопии (UV-Vis) определяли толщину (отклонение $<10\%$), кристаллическую форму (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм) и запрещенную зону (2,6–2,8 эВ).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффекта осаждения. pH раствора составляет 1–3, слишком высокий (>4) медленно осаждается ($<0,01$ мкм/мин) и слишком низкий (<1) для образования побочных продуктов ($WO_2 > 0,5\%$). При температуре 25–40°C слишком высокая ($>60^\circ C$) раствор улетучивается ($>5\%$), а слишком низкая ($<20^\circ C$) осаждается неравномерно (отклонение толщины $>20\%$). Расстояние между электродами составляет 10–20 мм, слишком большое (>50 мм) имеет высокое сопротивление (КПД $<80\%$), а слишком маленькое (<5 мм) — неравномерное электрическое поле (отклонение наплавки $>15\%$). Скорость перемешивания 200–300 об/мин, слишком высокая (>500 об/мин) для нарушения осаждения (пористость $> 20\%$), слишком низкая (<100 об/мин) отклонение концентрации $> 10\%$. Бак изготовлен из ПТФЭ или стекла ($Fe < 5$ ppm) и имеет скорость утечки $< 0,01$ мл/мин. Время

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

осаждения составляет 30–120 минут, а если пленка слишком длинная (>4 часа), пленка трескается (>5%). Преимущество электролизера заключается в том, что он контролируется в окружающей среде (выход > 95%), что делает его пригодным для лабораторных и мелкомасштабных испытаний (0,1–10 л/партия). Низкие инвестиции (\$500–5000/юнит) и простое обслуживание (около \$100 в год). Однако к его недостаткам можно отнести ограниченную емкость (<10 л) и непригодность для массового производства. Кислотные отходы необходимо обезвредить (стоимость 20 долларов США/м³). При перемешивании могут появиться следовые примеси (C<5 ppm). Электролитическая ячейка обеспечивает стабильную среду для осаждения желтого триоксида вольфрама и обеспечивает качество пленки.

7.3.2 Электроды

Электрод используется в качестве носителя (рабочего электрода) и токопроводящей среды (противоэлектрода, электрода сравнения) для осаждения WO₃ при получении желтого триоксида вольфрама методом электрохимического осаждения, что напрямую влияет на однородность (отклонение толщины <10%) и эксплуатационные характеристики (электрохромный КПД >50 см²/С) пленки. Электрод должен обладать высокой проводимостью (сопротивление < 1 Ω), коррозионной стойкостью (рН 1–3) и стабильностью (срок службы > 1000 часов).

Электродная система состоит из рабочего электрода (проводящая подложка, например, стекло FTO, площадь 10–100 см²), противоэлектрода (платиновая пластина или углеродный стержень, в 1–2 раза больше рабочего электрода) и электрода сравнения (например, Ag/AgCl, потенциал 0,197 В в зависимости от SHE). Принцип работы основан на трехэлектродной системе, восстановительное осаждение WO₄²⁻ WO₃ на рабочем электроде (катоде), реакция окисления (типа H₂O→O₂) происходит на противоэлектроде (аноде), а электрод сравнения обеспечивает стабильный опорный потенциал. Стекло FTO (SnO₂:F, сопротивление 10–20 Ω/кв.) используется в качестве рабочего электрода с плоской поверхностью (Ra<0,1 мкм) для адгезии WO₃ (сила связывания > 5 МПа). Платиновый контрэлектрод (чистота > 99,9%) устойчив к коррозии (скорость коррозии < 0,01 мм/год), а электрод сравнения Ag/AgCl (насыщение KCl, скорость утечки <0,01 мкл/ч) обеспечивает потенциальную точность (±1 мВ).

Процедура начинается с предварительной обработки электродами. Стекло FTO подвергалось ультразвуковой обработке этанолом и деионизированной водой (40 кГц, 10 мин) для удаления органических веществ (C<1 ppm). Травление платинового контрэлектрода (0,1 моль/л HNO₃, 5 мин) и калибровка электродов сравнения (отклонение потенциала <± 2 мВ). Электроды закреплены в электролизере (на расстоянии 10–20 мм друг от друга), FTO погружен в электролит (Na₂WO₄, рН 1–3), а площадь обнажения составляет 10–100 см². Образование тонкой пленки WO₃ (толщина 0,5–5 мкм) формировалось при подключении к источнику питания (постоянное напряжение 2–5 В или постоянный ток 0,1–1 мА/см²) и осаждение в течение 30–120 минут. После осаждения FTO промывали водой (Cl⁻<10 ppm) и сушили (60 °С, 2 ч). Промойте электрод перед повторным использованием (остаточный < 1 мг/см²). Процесс должен проветриваться (200 м³/ч) во избежание образования кислотного тумана (H₂SO₄<1 мг/м³). Тонкие пленки были

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

протестированы с помощью SEM, XRD и UV-Vis на морфологию (пористость <10%), кристаллическую форму и запрещенную зону (2,6–2,8 эВ).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества пленки. Площадь рабочего электрода составляет 10–100 см², а ток неравномерный (>200 см²) (отклонение толщины >20%). Площадь противоелектрода в 1–2 раза > площади рабочего электрода, а сопротивление слишком мало (в <1 раза) и высокое (КПД <80%). Расстояние между электродами составляет 10–20 мм, электрическое поле слабое (>50 мм) (скорость осаждения < 0,01 мкм/мин). Стойкость к FTO 10–20 Ω/кв.м, слишком высокая (>50 Ω/кв.м.) и неравномерное осаждение (>15%). Погрешность потенциала электрода сравнения ± 1 мВ, а отклонение >± 5 мВ влияет на управление (погрешность напряжения > 0,1 В). Время осаждения составляет 30–120 минут, а при слишком длительной (>4 часа) пленка получается рыхлой (пористость >20%). Материал электрода должен быть высокой чистоты (FTO, Pt, Fe<1 ppm). Преимуществами датчика являются высокая электропроводность (плотность тока FTO > 1 мА/см²) и коррозионная стойкость (срок службы Pt > 2000 часов). Поддерживает равномерное осаждение (отклонение толщины <10%). Однако к недостаткам можно отнести высокую стоимость FTO (10–50 долларов США/дм²) и высокую стоимость платиновых электродов (100 долларов США/см² >). Электрод сравнения необходимо калибровать (каждые 3 месяца, стоимость 20 долларов). Электроды являются эффективным носителем для осаждения вольфрама и обеспечивают тонкую пленку.

7.3.3 Источник питания

Источник питания обеспечивает стабильное напряжение или ток для электрохимического осаждения вольфрама и приводит в действие WO₃, наносимый на рабочий электрод (скорость осаждения 0,01–0,1 мкм/мин). Для обеспечения однородности пленки требуется высокая точность (напряжение ± 0,1 В, ток ± 0,1 мА), широкий диапазон (0–30 В, 0–5 А) и стабильность (пульсация <1%)

Источник питания (например, CHI-660E) состоит из модуля вывода постоянного тока (мощность 50–500 Вт), панели управления (цифровой дисплей, точность ± 0,1%), электродного интерфейса (трехэлектродная система) и цепи обратной связи (время отклика <0,1 мс). Принцип работы основан на постоянном напряжении (1–5 В), постоянном токе (0,1–1 мА/см²) или циклической вольтамперометрии (CV, скорость сканирования 1–100 мВ/с) для управления электрическим полем, которое уменьшается до WO₄²⁻ на поверхности электрода. Блок питания поддерживает несколько режимов (потенциостат, гальваностат, импульсное осаждение), с потенциостатическим для однородных тонких пленок (пористость < 10%) и импульсным осаждением для наноструктур (размер частиц 20–100 нм). Цепь обратной связи регулирует выходной сигнал (погрешность <±0,1 В) через электрод сравнения (Ag/AgCl) для обеспечения стабильного осаждения.

Процесс начинается с настройки параметров. Источник питания подключен к трем электродам (FTO, Pt, Ag/AgCl) и выход откалиброван (отклонение напряжения <± 0,1 В). Установите постоянное давление 2–5 В (осаждение тонкой пленки) или постоянный ток 0,5 мА/см²

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(наноструктура) в течение 30–120 минут. Электролит (Na_2WO_4 , pH 1–3) перемешать при температуре 25–40 °C (200 об/мин). Во время осаждения блок питания контролирует ток (точность $\pm 0,1$ mA) и фиксирует количество электроэнергии (кулоновский КПД $>90\%$). После осаждения выключите питание и промойку электродов водой ($\text{Cl}^- < 10$ ppm) и высушите (60 °C, 2 ч). Блок питания регулярно калибруется (раз в 6 месяцев, погрешность $< \pm 0,1\%$). Процесс должен быть заземлен (сопротивление $< 1 \Omega$), чтобы избежать помех (пульсации $> 1\%$). С помощью SEM и UV-Vis детектировали тонкие пленки толщины (0,5–5 мкм) и запрещенной зоны (2,6–2,8 эВ).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества депозита. Напряжение составляет 2–5 В, слишком высокая (>10 В) пузырьковая интерференция (пористость $>20\%$), слишком низкая (<1 В) и медленная наплавка ($<0,01$ мкм/мин). Плотность тока составляет 0,1–1 mA/cm², что слишком высока (>5 mA/cm²) для сыпучей пленки ($>20\%$), слишком мала ($<0,05$ mA/cm²) и низкая эффективность ($<50\%$). Время осаждения составляет 30–120 минут, а растрескивание ($>5\%$) слишком длительное (>4 часа). Погрешность напряжения питания $\pm 0,1$ В/ $\pm 0,1$ mA, а отклонение $\geq \pm 0,5$ В влияет на равномерность ($>15\%$). Частота импульсного осаждения 0,1–10 Гц оптимизирует наноструктуры (отклонение частиц от размера $<10\%$). Пульсация $<1\%$, слишком высокая ($>5\%$) и неровная пленка ($>20\%$). Преимуществом блока питания является точное управление (погрешность $< \pm 0,1\%$) и поддержка нескольких режимов ($> 95\%$ выхода). Инвестиции умеренные (1000–10 000 долларов США/единица) и длительный срок службы (>5 лет). Однако к недостаткам можно отнести более высокое энергопотребление (0,1–0,5 кВтч/м²). Сложные процессы требуют пусконаладочных работ (> 1 час). Сбои в электроснабжении требуют профессионального ремонта (стоимость \$500 за раз). Источник питания обеспечивает стабильную движущую силу для осаждения желтого триоксида вольфрама, обеспечивая качество и производительность пленки.

7.3.4 Оборудование для конфигурирования и хранения электролита

Оборудование для подготовки и хранения электролитов используется для приготовления однородных растворов электролитов (например, $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1–3) при электрохимическом осаждении желтого триоксида вольфрама и их длительного хранения для обеспечения стабильности и повторяемости осаждения WO_3 (скорость осаждения 0,01–0,1 мкм/мин). Оборудование должно обеспечивать эффективное перемешивание (дисперсность $> 95\%$), кислото- и щелочестойкость (pH 1–14) и высокую чистоту ($\text{Fe} < 5$ ppm) во избежание примесей, влияющих на чистоту WO_3 ($>99,9\%$). Перемешивающее оборудование используется для приготовления раствора, а контейнер для хранения используется для консервации электролита, и они работают вместе, чтобы обеспечить качество раствора и эффективность процесса.

7.3.4.1 Смесительное оборудование

Смешивание растворов электролитов происходит с механическим или магнитным приводом для обеспечения однородной дисперсии Na_2WO_4 , подкислителей (например, H_2SO_4) и растворителей (деионизированной воды) (отклонение концентрации $<5\%$), обеспечивая стабильную среду

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

электролита для осаждения шеелита. Он подходит для небольших (0,1–10 л/партия) и пилотных (10–100 л/партия) и широко используется в лабораторных и промышленных переходах.

Мешалка (тип MS-H-Pro+) состоит из мешалки (магнитной или механической, мощность 0,1–1 кВт), мешалки (с покрытием из ПТФЭ, длина 20–100 мм) или лопастей (из ПТФЭ, диаметр 20–100 мм), сосуда (стекло или нержавеющая сталь 316 л, объем 0,5–100 л) и модуля регулирования скорости (50–2000 об/мин, точность $\pm 1\%$). Принцип работы основан на вращательно создаваемом поле потока (скорость сдвига $10\text{--}100\text{ с}^{-1}$), быстром перемешивании Na_2WO_4 (0,05–0,2 моль/л) и H_2SO_4 (0,1 моль/л) в растворе, регулировании pH до 1–3 с получением стабильного электролита (скорость осаждения $< 1\%$). ПТФЭ (pH 1–14, коэффициент трения $< 0,1$) позволяет избежать загрязнения металлами ($\text{Fe} < 5\text{ ppm}$). Магнитное перемешивание подходит для небольших объемов ($< 10\text{ л}$), а механическое перемешивание подходит для больших объемов (10–100 л). Модуль регулирования скорости точно регулирует поле потока (число Рейнольдса > 1000) с помощью цифровой панели дисплея (погрешность $\leq \pm 1\text{ об/мин}$).

Процесс начинается с приготовления раствора. В емкость наливали деионизированную воду (проводимость $< 10\text{ мкСм/см}$) (заполнение на 50–80%), Na_2WO_4 (чистоту $> 99,5\%$, 0,05–0,2 моль/л), начинали перемешивание (магнитное 200–500 об/мин или механическое 100–300 об/мин) и растворяли в течение 10–20 минут (отклонение концентрации $< 5\%$). Медленно добавляйте H_2SO_4 (0,1–0,5 моль/л, скорость капель 0,1–0,5 мл/мин), отрегулируйте pH до 1–3 и продолжайте помешивать в течение 10–30 минут, чтобы обеспечить однородность (отклонение $\text{pH} \leq \pm 0,1$). Раствор проверяется пробоотборным клапаном (pH-метром, точность $\pm 0,01$) и перекладывается в емкость для хранения. Мешалку и сосуд промывали деионизированной водой и этанолом (остаток $< 1\text{ мг/см}^2$). Для этого требуется вентиляция (объем воздуха 200–500 м³/ч) и контроль кислотного тумана ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1\text{ мг/м}^3$). Электролит был обнаружен с помощью ультрафиолетовой спектроскопии видимого диапазона (УФ-Видим) и проводимости для определения прозрачности ($> 95\%$) и концентрации ионов ($\text{Na}^+ < 0,2\text{ моль/л}$).

Оптимизация критических параметров имеет решающее значение для качества решения. Скорость перемешивания 200–500 об/мин (магнитная) или 100–300 об/мин (механическая), слишком высокая ($> 1000\text{ об/мин}$) дает образование пузырьков (объем $> 5\%$), слишком низкая ($< 50\text{ об/мин}$) неравномерность перемешивания (отклонение концентрации $> 10\%$). pH 1–3, слишком высокая (> 4) низкая эффективность осаждения ($< 0,01\text{ мкм/мин}$), слишком низкая (< 1) повышенная эффективность побочных продуктов ($\text{WO}_2 > 0,5\%$). Температура раствора составляет 20–40 °C, слишком высокая ($> 60\text{ °C}$) улетучивается (потеря растворителя $> 5\%$), слишком низкая ($< 10\text{ °C}$) растворяется медленно ($> 30\text{ минут}$). Скорость заполнения тары составляет 50–80%, слишком высокая ($> 90\%$) и неравномерное перемешивание (дисперсия $< 90\%$). Мешалки или лопасти требуют ПТФЭ (скорость коррозии $< 0,01\text{ мм/год}$) для обеспечения чистоты ($\text{Fe} < 5\text{ ppm}$). Время смешивания составляет 20–50 минут, слишком долгое ($> 1\text{ час}$) — высокое энергопотребление, слишком короткое ($< 10\text{ минут}$) — неравномерное (отклонение $> 10\%$). Эффективность очистки выхлопных газов $> 98\%$, а выбросы $< 1\text{ мг/м}^3$.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Преимуществами смесительной системы являются однородное смешивание (дисперсность > 95%), регулируемая скорость (50–2000 об/мин), пригодность для широкого диапазона электролитов (Na_2WO_4 , H_2WO_4). Низкие инвестиции (\$500–5000/юнит) и простое обслуживание (около \$100 в год). Высокий КПД (>95%) при мелкосерийных и опытно-промышленных испытаниях. Однако к недостаткам можно отнести более высокое энергопотребление (0,05–0,2 кВтч/л) и высокую производительность (>100 л), требующую механического перемешивания (инвестиции > 100 долл.). Износ компонентов из ПТФЭ (срок службы < 1 год, стоимость 20 долларов США/шт.) может привести к появлению следов примесей ($\text{C} < 5 \text{ ppm}$). Обработка кислотным туманом увеличивает стоимость (около \$10/м³). Перемешивающее оборудование обеспечивает эффективную поддержку приготовления вольфрамового электролита и гарантирует качество раствора.

7.3.4.2 Контейнеры для хранения

Накопительный контейнер используется для длительного хранения раствора электролита, полученного путем электрохимического осаждения желтого триоксида вольфрама желтого цвета, для предотвращения испарения (потеря <1%), загрязнения ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$) и деградации (норма осаждения <1%), а также для обеспечения стабильности и повторяемости процесса осаждения (отклонение толщины пленки < 10%). Он подходит для лабораторий (0,1–10 л) и пилотов (10–1000 л).

Конструкция контейнера для хранения (тип PTFE-50L) состоит из корпуса контейнера (PTFE, стекло или нержавеющая сталь 316L, объем 0,5–1000 л), уплотнительной крышки (уплотнительное кольцо из ПТФЭ или силикона, сопротивление давлению 0,1 МПа), проботборного клапана (PTFE, внутренний диаметр 5–10 мм) и выпускного клапана (нержавеющая сталь 316L, сброс давления > 0,2 МПа). Принцип работы основан на закрытом хранении, при котором электролит (например, Na_2WO_4 , pH 1–3) остается стабильным внутри контейнера, а PTFE (устойчивый к pH 1–14) или стекло (чистота >99,5%) предотвращает коррозию и загрязнение (Fe , $\text{C} < 5 \text{ ppm}$). Уплотнительный колпачок обеспечивает скорость утечки < 0,01 мл/мин, а выпускной клапан поддерживает небольшое положительное давление (0,01–0,05 МПа) для предотвращения попадания воздуха ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$). Внутренняя стенка сосуда полируется ($\text{Ra} < 0,5 \text{ мкм}$) для уменьшения количества остатков (твердых частиц < 1 мг/см²).

Процедура начинается с переноса раствора. Приготовленный электролит (0,05–0,2 моль/л Na_2WO_4 , pH 1–3) закачивается в сосуд (заполнение на 50–80%) через трубку из ПТФЭ (внутренний диаметр 5–10 мм). Контейнер предварительно очищали (деионизированная вода и этанол, остаточный < 1 мг/см²) и плотно закрывали крышку (скорость утечки < 0,01 мл/мин). Среду хранения контролируют при температуре 15–25 °C (колебания $\leq \pm 5 \text{ °C}$), защищают от света (светопропускаемость <1%) для предотвращения фотолиза (интенсивность осадков <1%). Периодический отбор проб (5–10 мл 1 раз в неделю) проводился для измерения pH (отклонение $\leq \pm 0,1$) и концентрации (UV-Vis, погрешность $\leq \pm 1\%$). Извлеченный с помощью проботборного клапана (расход 0,1–0,5 л/мин) в момент использования, оставшийся раствор продолжает

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

храниться (до 6 месяцев). Судно было очищено деионизированной водой (pH отходов 6–8) и проветрито (объем воздуха 200 м³/ч) для борьбы с кислотным туманом ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ мг/м}^3$). Электролит определяли с помощью ICP-MS и проводимости для обнаружения примесей (Na^+ , $\text{Cl}^- < 10 \text{ ppm}$) и стабильности (отклонение проводимости $< 5\%$).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для результатов хранения. Температура хранения составляет 15–25°C, слишком высокая ($> 40^\circ\text{C}$) ускоряет испарение ($> 5\%$), а слишком низкая ($< 5^\circ\text{C}$) выпадает в осадок кристаллами ($> 1\%$). Скорость утечки $< 0,01 \text{ мл/мин}$ и высокий риск загрязнения ($\text{Fe} > 10 \text{ ppm}$) ($> 0,1 \text{ мл/мин}$). Скорость наполнения составляет 50–80%, слишком высокая ($> 90\%$), слишком высокое давление ($> 0,2 \text{ МПа}$), слишком низкая ($< 30\%$), загрязнение воздуха ($\text{O}_2 > 5 \text{ ppm}$). Контейнер должен быть изготовлен из ПТФЭ или стекла (скорость коррозии $< 0,01 \text{ мм/год}$) для обеспечения чистоты ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Давление выпускного клапана составляет 0,01–0,05 МПа, а потери раствора ($> 1\%$) слишком велики ($> 0,1 \text{ МПа}$). Срок хранения < 6 месяцев, а деградация (осадки $> 2\%$) слишком велика ($> 1 \text{ год}$). Расход пробоотборного клапана составлял 0,1–0,5 л/мин, а решение для возмущения было слишком быстрым ($> 1 \text{ л/мин}$) (отклонение $> 5\%$).

Преимуществом контейнера для хранения является его высокая герметичность (скорость утечки $< 0,01 \text{ мл/мин}$) и позволяет длительное хранение (> 6 месяцев). Коррозионная стойкость (pH 1–14) и отличная чистота ($\text{Fe} < 5 \text{ ppm}$). Инвестиции скромные (\$500–5000/шт.) и подходят для широкого диапазона емкостей (0,5–1000 л). Однако к его недостаткам можно отнести высокую стоимость больших контейнеров ($> 1000 \text{ л}$) (> 100 долларов). Комплексная чистка (0,5 часа за сеанс, стоимость \$10). Контейнеры из ПТФЭ стоят дорого (> 1000 долларов США/л). Емкость для хранения обеспечивает стабильную среду хранения вольфрамового электролита и надежность процесса осаждения.

7.3.5 Отопительные и охлаждающие устройства

Нагревательно-охлаждающие агрегаты используются для регулирования температуры раствора электролита (20–60 °C) и термической обработки (60–200 °C) или охлаждения ($< 40^\circ\text{C}$) электрода после осаждения в получении желтого триоксида вольфрама методом электрохимического осаждения для оптимизации скорости осаждения WO_3 (0,01–0,1 мкм/мин) и свойств пленки (пористость $< 10\%$). Оборудование должно обеспечивать точный контроль температуры (отклонение $\leq \pm 1^\circ\text{C}$), коррозионную стойкость (H_2SO_4 , pH 1–3) и эффективную теплопередачу (эффективность $> 90\%$) во избежание термических напряжений (скорость растрескивания $< 2\%$) и испарения раствора (потеря $< 1\%$).

Нагревательные и охлаждающие устройства обычно встроены в электролизер или работают независимо, а к распространенным типам относятся термостатические водяные бани и рециркуляционные охладители. В случае термостатической водяной бани (модель DK-8D) конструкция состоит из раковины (нержавеющая сталь 316 л, объем 5–50 л), нагревательных трубок (нихром, мощность 0,5–2 кВт), охлаждающего змеевика (медь, теплопроводность > 300

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Вт/м·К), циркуляционного насоса (расход 1–10 л/мин) и термостата (PID, точность $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Принцип действия основан на теплоемкости воды (4,18 кДж/кг·К), нагревательная трубка нагревается до 20–60 °С для облегчения осаждения (выход >95%), а охлаждающий змеевик циркулирует с водой (5–15 °С) для снижения температуры и предотвращения перегрева (>80 °С). Марка 316L (скорость коррозии < 0,01 мм/год) обеспечивает низкий уровень загрязнения (Fe<5 ppm). Устройства безопасности включают защиту от перегрева (отключение питания > 85°C) и сигнализацию уровня жидкости (уровень воды < 10%).

Процесс начинается с подготовки электролита. Электролит (Na_2WO_4 , 0,05–0,2 моль/л, pH 1–3) помещали в электролизер, деионизированную воду вводили в водяную баню (проводимость < 10 мкСм/см, скорость наполнения 80–90%), задаваемую температуру 25–40 °С (оптимальная для осаждения) и предварительно нагревали в течение 10–20 минут (отклонение $\leq \pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Во время осаждения (постоянное давление 2–5 В, 30–120 минут) циркуляционный насос (расход 2–5 л/мин) поддерживает равномерную температуру (отклонение $\leq \pm 1^{\circ}\text{C}$). После осаждения электроды (FTO+WO₃) переводят на водяную баню (60–80°C, 10–30 мин) для термической обработки для улучшения адгезии пленки (>5 МПа) или охлаждают до <40°C (5–10 мин) для избежания термического напряжения. Очистка установки (остаток < 1 мг/см²), очистка сточных вод (pH 6–8). Для этого требуется вентиляция (объем воздуха 200–500 м³/ч) и контроль кислотного тумана (H_2SO_4 <1 мг/м³). С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции (XRD) определяли морфологию (пористость <10%) и кристаллическую форму (моноклинность, расстояние между кристаллическими плоскостями 0,38 нм).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности контроля температуры. Температура осаждения составляет 25–40°C, испарение (>5%) – слишком высокое (>60°C), а медленное осаждение (<0,01 мкм/мин) – слишком низкое (<20°C). Температура термообработки составляет 60–80 °С, слишком высокая (>200 °С) пленка трескается (>5%), слишком низкая (<40 °С) и плохая адгезия (<3 МПа). Точность регулирования температуры $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, а отклонение в $\geq \pm 2^{\circ}\text{C}$ приводит к неравномерному осаждению (отклонение толщины > 15%). Расход циркуляционного насоса составляет 2–5 л/мин, а отклонение температуры при слишком низком уровне (<1 л/мин) — $\geq \pm 3^{\circ}\text{C}$. Температура охлаждающей воды составляет 5–15 °С, слишком высокая (>20 °С) и низкая эффективность (<80%). Материал мойки должен быть 316L (Fe<5 ppm), а качество воды должно быть чистым (примеси < 10 ppm). Время работы составляет 10–120 минут, а потребление энергии велико (>0,2 кВтч/л) в течение слишком долгого времени (>4 часа). Преимуществами установки являются точный контроль температуры (отклонение $\leq \pm 0,5^{\circ}\text{C}$) и поддержка осаждения и термообработки (выход > 95%). Инвестиции умеренные (\$1000–\$5000/юнит), а обслуживание простое (около \$200 в год). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (0,1–0,3 кВт·ч/л) и непригодность к сверхвысоким температурам (>200°C). Раковину необходимо очищать от накипи (каждые 3 месяца, стоимость 20 долларов). Блок нагрева и охлаждения обеспечивает стабильную среду для осаждения вольфрама и обеспечивает качество пленки.

7.3.6 Фильтрационное оборудование

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Фильтрационное оборудование применяется для очистки раствора электролита при получении желтого триоксида вольфрама методом электрохимического осаждения, удаления взвешенных частиц ($>0,1$ мкм), примесей (Fe, C <10 ppm) и осадков ($<1\%$), а также обеспечения прозрачности раствора ($>95\%$) и чистоты пленки WO_3 ($>99,9\%$). Оборудование должно обладать высокоэффективной фильтрацией (восстановление $>98\%$), коррозионной стойкостью (pH 1–3) и низким уровнем загрязнения (Fe <5 ppm) для обеспечения равномерного осаждения (отклонение толщины $<10\%$).

Распространенными типами фильтрационного оборудования являются вакуумные фильтры и напорные фильтры, а также вакуумные фильтры (модель SHZ-DIII), подходящие для лабораторий (0,1–10 л/партия). Конструкция состоит из воронки Бринелля (полипропиленовый ПП, объем 0,1–5 л), мембраны (ПТФЭ, размер пор 0,1–0,45 мкм), бутылки с фильтром на всаске (стеклянная, объем 0,5–10 л), вакуумного насоса (мощность 0,1–0,5 кВт, предельный вакуум <10 Па) и трубки (ПТФЭ, внутренний диаметр 5–10 мм). Принцип действия основан на отрицательном давлении (0,05–0,08 МПа), прохождении электролита (Na_2WO_4 , pH 1–3) через мембрану (скорость фильтрации 1–10 мл/с) и удержании частиц (скорость удаления $>99\%$). Мембраны из ПТФЭ (pH 1–14) предотвращают загрязнение (Fe <5 ppm), а полировка воронки (Ra $<0,5$ мкм) снижает перенос (<1 мг/см²).

Процедура начинается с предварительной обработки раствора. Электролиту (0,05–0,2 моль/л Na_2WO_4) давали отстояться в течение 1–2 ч (осадка $<1\%$), заливали в воронку Бринелля и предварительно укладывали фторопластовый фильтр (размер пор 0,45 мкм, чистота Ra $<0,5$ мкм). Запускали вакуумный насос (степень вакуума 0,05–0,08 МПа), фильтровали в течение 5–20 минут, и фильтрат собирали в бутылку с всасывающим фильтром (коэффициент восстановления $>98\%$). Остаток на мембране ($<0,1$ г/л) промывали деионизированной водой (50–100 мл) и обезвреживали отходы (pH 6–8). Фильтрат переносили в электролизер, а мембрану и воронку очищали (этанол, остаточный <1 мг/см²). Для этого требуется вентиляция (200 м³/ч) и контроль кислотного тумана ($H_2SO_4 <1$ мг/м³). Фильтрат был обнаружен с помощью ультрафиолетовой спектроскопии видимого диапазона (UV-Vis) и измерителя проводимости для обнаружения прозрачности ($>95\%$) и примесей (Fe <5 ppm).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности фильтрации. Размер пор мембраны составляет 0,1–0,45 мкм, а слишком крупные (>1 мкм) частицы пропускаются ($>1\%$) и слишком мелкие ($<0,05$ мкм) имеют медленную скорость (<1 мл/с). Вакуум 0,05–0,08 МПа, слишком высокое ($>0,09$ МПа) повреждение мембраны (срок службы <100 раз), слишком низкое ($<0,02$ МПа) и низкий КПД ($<50\%$). Время фильтрации составляет 5–20 минут, а потребление энергии высокое ($>0,1$ кВтч/л) при слишком длительном (>30 минут). Объем промывки составляет 50–100 мл, слишком много (>200 мл) – дорого ($> \$0,1$ /л), слишком мало (<20 мл) и остаточные примеси (Fe >10 ppm). Мембрана нуждается в ПТФЭ (срок службы >200 циклов), а воронка — в ПП (Fe <5 ppm). Эффективность очистки выхлопных газов $>98\%$, а выбросы <1 мг/м³. Преимущество фильтрационного оборудования заключается в том, что оно

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

обладает высокой эффективностью (удаление >99%) и подходит для небольших испытаний (0,1–10 л/партия). Низкие инвестиции (\$500–2000/юнит) и простое обслуживание (около \$100 в год). Однако к его недостаткам можно отнести медленную фильтрацию (<10 мл/с) и непригодность для массового производства (> 10 л). Мембраны нуждаются в замене (\$10 за 100–200 циклов). Фильтрационное оборудование поддерживает очистку желтого электролита триоксида вольфрама и обеспечивает качество отложений.

7.3.7 Оборудование для анализа и испытаний

Контрольно-измерительное оборудование используется для контроля производительности (толщины, кристаллической формы, запрещенной зоны) электролита (pH, концентрация) и тонких пленок WO₃ в режиме реального времени при получении желтого триоксида вольфрама методом электрохимического осаждения для обеспечения стабильности процесса (отклонение осаждения <10%) и качества продукции (чистота > 99,9%). Устройство требует высокой точности (погрешность <±1%), быстрого отклика (<1 секунды) и долговечности (срок службы > 5 лет) для поддержки фотокаталитических (эффективность деградации >85%) и электрохромных (эффективность окрашивания >50 см²/C) приложений.

Оборудование для анализа и тестирования включает pH-метры, ультрафиолетовые спектрометры (UV-Vis), сканирующую электронную микроскопию (SEM), рентгеновскую дифракцию (XRD) и потенциостаты. Если взять в качестве примера потенциостат (модель CHI-660E), то его структура включает в себя электродный интерфейс (трехэлектродная система), модуль управления потенциалом/током (точность ± 0,1 мВ/±0,1 мкА), систему сбора данных (частота дискретизации > 1 кГц) и программное обеспечение (анализ CV, EIS). Другие приборы, такие как SEM (модель JEOL JSM-7800F, разрешение 1 нм) для топографии, XRD (Bruker D8, угловая точность ±0,01°) для кристаллической формы, UV-Vis (Shimadzu UV-2600, точность длины волны ±0,5 нм) для измерения запрещенной зоны, pH-метр (Mettler Toledo, точность ±0,01) для мониторинга электролитов.

Процедура начинается с анализа электролитов. pH-метр измеряет раствор (Na₂WO₄, 0,05–0,2 моль/л), контролирует pH 1–3 (отклонение <± 0,1), а УФ-ВИД определяет концентрацию (погрешность <±1%). Во время осаждения (2–5 В, 30–120 мин) рабочая станция регистрирует ток (0,1–1 мА/см²) и электрический ток (кулоновская эффективность >90%), а также анализирует кинетику осаждения (кривая CV, скорость сканирования 10 мВ/с). После осаждения морфологию тонкой пленки WO₃ (подложка FTO) наблюдали с помощью SEM (пористость <10%), кристаллическую форму подтверждали с помощью XRD (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм), а запрещенную зону измеряли с помощью UV-VIS (2,6–2,8 эВ). Промывка проб (этанол, остаточный < 1 мг/см²), калибровка оборудования (ежемесячно, погрешность <±1%). Процесс должен осуществляться в чистой среде (пыль < 1 мг/м³). Для оптимизации процесса использовались данные испытаний (скорость осаждения 0,01–0,1 мкм/мин).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффекта обнаружения.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Точность pH $\pm 0,01$, а отклонение $>\pm 0,1$ влияет на осаждение ($WO_2 > 0,5\%$). Точность длины волны УФ-ВИД $\pm 0,5$ нм, а погрешность — $>\pm$ неправильной концентрации 2 нм ($>5\%$). Разрешение СЭМ < 1 нм, слишком низкое (>5 нм) для разрешения наноструктур (20–200 нм). Угловая точность дифрактометра $\pm 0,01^\circ$, а отклонение составляет $>\pm 0,05^\circ$, что приводит к неправильной оценке кристаллической формы (моноклинное отношение $<80\%$). Точность тока рабочей станции $\pm 0,1$ мкА, а погрешность $>\pm 1$ мкА влияет на кинетический анализ (погрешность $> 10\%$). Время обнаружения составляет 5–30 минут/образец, что слишком долго (>1 час) и неэффективно (<10 образцов/час). Материал оборудования должен быть чистым (стекло, Pt, Fe <1 ppm). Преимуществом оборудования для анализа и тестирования является высокая точность (погрешность $<\pm 1\%$), а также поддержка многопараметрического анализа (морфология, кристаллическая форма, производительность). Инвестиции большие (10 000–500 000 долларов США/единица), но срок службы большой (>5 лет). Однако к его недостаткам можно отнести сложную эксплуатацию (требуется обучение > 1 неделю) и высокие затраты на обслуживание (около \$1000 за единицу в год). Пробоподготовка должна быть чистой (пыль < 1 мг/м³). Оборудование для анализа и тестирования обеспечивает гарантию качества осаждения вольфрама и гарантирует эксплуатационные характеристики пленки.

7.4 Основное оборудование для получения желтого триоксида вольфрама методом физического осаждения из газовой фазы

Когда вольфрам или WO_3 получают методом физического осаждения из газовой фазы (PVD), вольфрам или WO_3 осаждается в вакуумной среде с образованием тонких пленок WO_3 (толщина 10–1000 нм), которые широко используются в электрохромных (эффективность окрашивания >50 см²/C), фотокатализе (эффективность разложения $>85\%$) и сенсорах (предел обнаружения <1 ppm). Метод PVD переносит целевые атомы на подложку путем испарения или распыления и требует высокого вакуума ($<10^{-4}$ Па), точного контроля (скорость осаждения 0,1–10 нм/с) и стабильности (5000 часов непрерывной работы) для обеспечения высокой чистоты ($>99,9\%$), однородности (отклонение толщины $<5\%$) и полиморфологии (моноклинной или аморфной) пленок WO_3 . Основное оборудование включает в себя оборудование для испарения, вакуумные системы, устройства для нагрева и охлаждения подложки, а также оборудование для контроля толщины пленки, а его функция, структура, рабочие точки и технические характеристики подробно анализируются в этом разделе в сочетании с профессиональными данными и промышленными приложениями.

7.4.1 Оборудование для источников испарения

При получении желтого триоксида вольфрама методом PVD оборудование для испарения используется для нагрева целевого материала (например, порошка WO_3 или частиц вольфрама) до испаренного состояния и генерации потока атомов или молекул, которые должны быть нанесены на подложку с образованием тонкой пленки WO_3 (скорость осаждения 0,1–5 нм/с). Для обеспечения качества пленки оборудование должно обладать высоким тепловым КПД ($>90\%$), высокой термостойкостью ($>2000^\circ\text{C}$) и низким уровнем загрязнения (Fe, C <5 ppm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Распространенными типами оборудования для источников испарения являются резистивные источники испарения и электронно-лучевые источники испарения, а также электронно-лучевые источники испарения (модель EB-500) широко используются для осаждения WO_3 благодаря их высокой температуре и высокой точности. Конструкция состоит из тигля (оксид алюминия или молибдена, объем 10–100 см³, термостойкость >2500°C), электронной пушки (мощность 1–10 кВт, ток луча 0,1–1 А), системы водяного охлаждения (расход 1–5 л/мин, 5–15°C) и отклоняющего магнитного поля (интенсивность 0,01–0,1 Тл). Принцип работы основан на бомбардировке цели электронным пучком (напряжение ускорения 5–10 кВ), сублимации WO_3 (температура плавления 1473 °C) с образованием паровой фазы, которая осаждается на подложке (расстояние 10–50 см). Тигли изготовлены из глинозема (чистота >99,5%) для предотвращения загрязнения ($Al < 5$ ppm), а система водяного охлаждения защищена от перегрева (<100°C). Отклоняющее магнитное поле контролирует пятно луча (диаметр 1–5 мм) для обеспечения равномерного испарения (отклонение осаждения <5%).

Процедура начинается с подготовки мишени. Порошок WO_3 (чистота >99,9%, размер частиц 0,1–1 мм) или гранулы вольфрама (диаметр 1–5 мм) загружали в тигли (плотность заряда 0,5–1 г/см³) и предварительно очищали тигли (этанол, остаточный < 1 мг/см²). Вакуумную камеру накачивали до <10⁻⁴ Па, включали электронную пушку (мощность 2–5 кВт), предварительно нагревали мишень (1000–1200 °C в течение 5 мин) и повышали температуру испарения (1500–1800 °C). Электронно-лучевое сканирование мишеней (частота 1–10 Гц) в течение 10–60 минут с толщиной пленки 100–500 нм. После осаждения выключите электронную пушку и охладите до < 100 °C (10–20 минут). Улавливание целевых остатков (>90%), очистка тигля (ультразвуковая, 40 кГц). Процесс должен быть чистым (пыль < 0,1 мг/м³). С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции (XRD) определяли морфологию (пористость <5%) и кристаллическую форму (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффекта осаждения. Температура испарения составляет 1500–1800 °C, слишком высокая (>2000 °C) разлагается ($WO_2 > 1\%$), а слишком низкая (<1400 °C) испаряется медленно (<0,1 нм/с). Мощность электронного луча составляет 2–5 кВт, слишком высокий (>10 кВт) целевой всплеск (загрязнение > 10 ppm), слишком низкий (<1 кВт) и низкий КПД (<50%). Загрузка тигля составляет 0,5–1 г/см³, а испарение происходит неравномерно (отклонение >10%), что слишком сильно (>2 г/см³). Диаметр пятна пучка составляет 1–5 мм, и он слишком большой (>10 мм) и отложение неравномерное (>10%). Вакуум < 10⁻⁴ Па, слишком высокое (>10⁻³ Па) окисление ($O_2 > 1$ ppm). Расход водяного охлаждения 1–5 л/мин, слишком низкий (<0,5 л/мин) и слишком горячий (>150°C). Преимуществом источника испарения является его высокая скорость осаждения (0,1–5 нм/с) и пригодность для WO_3 высокой чистоты (>99,9%). Инвестиции умеренные (1–50 000 долларов США/единица), а срок службы длительный (> 2000 часов). Однако к его недостаткам можно отнести высокое энергопотребление (1–5 кВт·ч/м²). Целевой коэффициент использования невелик (<50%) и требует частого пополнения (стоимость \$50/кг). Брызги должны быть экранированы (эффективность < 90%). Источник испарения обеспечивает высокоэффективный

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

источник паровой фазы для желтой пленки триоксида вольфрама.

7.4.2 Вакуумные системы

Вакуумная система обеспечивает среду низкого давления ($<10^{-4}$ Па) для получения желтого триоксида вольфрама методом PVD, снижает столкновения газов (средний свободный пробег >1 м), обеспечивает линейный перенос целевых атомов на подложку (эффективность осаждения $>95\%$). Система требует высокой скорости откачки (>100 л/с) и низкой скорости утечки ($<10^{-8}$ Па·м³/с) и стабильность (непрерывная работа >5000 часов).

Вакуумная система (модель VP-1000) состоит из вакуумной камеры (нержавеющая сталь 304, объем 0,1–10 м³), механического насоса (скорость откачки 10–50 м³/ч, предельный вакуум 1 Па), молекулярного насоса (скорость откачки 500–2000 л/с, предельный вакуум $<10^{-6}$ Па), клапана (нержавеющая сталь 316L, степень уплотнения $>99,9\%$) и вакуумметра (термопара + ионизация, точность $\pm 1\%$). Принцип работы основан на многоступенчатом вакуумировании, при этом механические насосы откачивают грубую нагрузку до 1–10 Па и молекулярные насосы тонкой откачки до $<10^{-4}$ Па, где атомы WO₃ осаждаются при низких давлениях (частота столкновений $<1\%$). Полировка стенок вакуумной камеры ($R_a < 0,5$ мкм) для снижения адсорбции (H₂O < 1 ppm). Холодная ловушка (жидкий азот, -196 °C) улавливает остаточный газ (O₂ $< 0,1$ ppm). Предохранительные устройства включают защиту от перенапряжения ($>10^{-2}$ Па в обесточенном состоянии) и обнаружение скорости утечки (обнаружение утечки He, $<10^{-8}$ Па·м³/с).

Процесс начинается с вакуумной подготовки. Очистка вакуумной камеры (этанол, остаточный < 1 мг/см²), монтажная мишень и подложка (стекло FTO, 10–100 см²). Закройте клапан, запустите механический насос (5–10 мин, 1 Па) и включите молекулярный насос (10–20 мин, $<10^{-4}$ Па). Контроль вакуумметра (частота 1 Гц) поддерживается на уровне $<10^{-4}$ Па (колебания $<\pm 10\%$) во время осаждения. После осаждения (10–60 минут) медленно вводится азот высокой чистоты (99,999%, 0,1–1 Па/мин) для восстановления нормального давления. Техническое обслуживание насосного агрегата (\$1000 стоимость замены масла за 50 часов) Процесс должен быть чистым (пыль $< 0,1$ мг/м³). Однородность (отклонение толщины $<5\%$) определяется по РЭМ пленки.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности вакуума. Вакуум $< 10^{-4}$ Па, слишком высокое ($>10^{-3}$ Па) окисление (WO₂ $> 1\%$). Скорость откачки 500–2000 л/с, слишком низкая (<100 л/с) и медленная откачка (>30 минут). Скорость утечки $< 10^{-8}$ Па·м³/с, слишком высокое ($>10^{-7}$ Па·м³/с) загрязнение (O₂ > 1 ppm). Температура холодной ловушки составляет $<-150^{\circ}\text{C}$, а эффективность улавливания низкая ($<80\%$), если она слишком высока ($>-100^{\circ}\text{C}$). Вакуумная камера изготовлена из нержавеющей стали 304 (Fe < 5 ppm), а скорость адсорбции внутри стенки составляет < 1 ppm. Время работы составляет 20–90 минут, а потребление энергии велико (>1 кВтч/м³) в течение слишком долгого времени (>4 часа). Преимуществом вакуумной системы является высокий вакуум ($<10^{-4}$ Па) и поддержка высококачественного WO₃ (чистота $> 99,9\%$). Скорость откачки высокая (<30 минут) и подходит для пилотных испытаний (0,1–10 м³). Однако к его недостаткам можно отнести высокую

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

энергоемкость (0,5–2 кВт·ч/м³). Инвестиции большие (\$5–\$200 000/комплект), а обслуживание сложное (около \$1000 в год). Молекулярные насосы нуждаются в регулярном обслуживании (раз в 2 года, стоимость 2000 долларов). Вакуумная система обеспечивает чистую среду для осаждения вольфрама.

7.4.3 Устройства для нагрева и охлаждения основания

Устройство для нагрева и охлаждения подложки регулирует температуру подложки (25–400 °C) при получении желтого триоксида вольфрама методом PVD для оптимизации кристаллической формы (моноклинной или аморфной) и адгезии (>5 МПа) пленки WO₃, а также быстро охлаждается (<40 °C) после осаждения во избежание термического напряжения (скорость растрескивания <2%). Оборудование должно точно контролировать температуру (отклонение <±1°C), эффективно передавать тепло (>90%) и выдерживать вакуум (<10⁻⁴ Па).

Агрегат (модель HT-200) состоит из нагревательного стола (графитовый или керамический, мощность 0,5–5 кВт), охлаждающего змеевика (медный, теплопроводность > 300 Вт/м·К), термопары (тип К, точность ± 0,5°C), термостата (PID, точность ± 1°C) и системы водяного охлаждения (расход 1–5 л/мин, 5–15°C). Принцип работы основан на резистивном нагреве (25–400 °C) для стимулирования атомной диффузии (размер зерна 20–100 нм) и быстром охлаждении водяного змеевика (скорость охлаждения 5–20 °C/мин). Графитовый стол (теплопроводность 100 Вт/м·К) высокая термостойкость (>1000°C), керамическое покрытие (оксид алюминия, чистота > 99,5%) для предотвращения загрязнения (C<5 ppm). Вакуумная герметизация (скорость утечки < 10⁻⁸ Па·м³/с) для обеспечения стабильности.

Процесс начинается с подготовки субстрата. Стекло FTO (10–100 см²) очищается (ультразвуковое, 40 кГц, 10 мин) и закрепляется на нагревательном столе. Вакуумная камера нагнетается до <10⁻⁴ Па, нагревательный стол нагревается до 100–300 °C (5–10 °C/мин), а температура поддерживается постоянной (отклонение <± 1 °C) во время осаждения (10–60 минут). После осаждения WO₃ (толщина 100–500 нм) начиналось водяное охлаждение (расход 2–5 л/мин) и охлаждалось до <40°C (10–20 минут). Термопара контролируется в режиме реального времени (1 Гц) и термостат регулирует мощность (погрешность <±1%). Очистка установки (этанол, остаточный < 1 мг/см²). Процесс должен быть чистым (пыль < 0,1 мг/м³). Кристаллическую форму (моноклинное соотношение > 80%) и морфологию (пористость <5%) определяли с помощью дифрактометра и СЭМ тонких пленок.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества пленки. Температура нагрева 100–300°C, слишком высокая (>400°C) повреждаемость основания (FTO resistance >50 Ω/кв.м.), слишком низкая (<50°C) высокая аморфная доля (>50%). Скорость охлаждения составляет 5–20 °C/мин, растрескивание (>5%) происходит слишком быстро (>30 °C/мин), а низкая эффективность (<80%) — слишком медленно (<2 °C/мин). Точность регулирования температуры составляет ± 1°C, а отклонение составляет >± 5°C, а осаждение неравномерное (>10%). Расход водяного охлаждения составляет 2–5 л/мин, а охлаждение происходит медленно

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(>30 минут), если оно слишком низкое (<1 л/мин). Нагревательный стол должен быть изготовлен из графита или керамики ($C < 5 \text{ ppm}$). Время работы составляет 20–90 минут, а потребление энергии велико (>0,5 кВт·ч/м²) в течение слишком долгого времени (> 4 часа). Преимуществами аппарата являются точный контроль температуры (отклонение $< \pm 1^\circ\text{C}$) и поддержка оптимизации полиморфности (моноклинность $> 80\%$). Вложения умеренные (2000–10 000 долларов США/единица), а срок службы длительный (> 5000 часов). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (0,2–0,5 кВт·ч/м²). Для работы при высоких температурах требуются меры предосторожности (стоимость \$100/время). Для охлаждения воды требуется чистая вода (примеси $< 10 \text{ ppm}$). Устройство обеспечивает температурную поддержку вольфрамовой пленки.

7.4.4 Оборудование для контроля толщины пленки

Прибор контроля толщины пленки измеряет толщину пленки WO_3 (10–1000 нм) в режиме реального времени при получении триоксида желтого вольфрама методом PVD, обеспечивая точность осаждения (отклонение $< 5\%$) и постоянство эксплуатационных характеристик (электрохромный КПД $> 50 \text{ cm}^2/\text{C}$). Устройство должно обладать высоким разрешением ($< 0,1 \text{ nm}$), быстрым откликом ($< 1 \text{ s}$) и устойчивым к вакууму ($< 10^{-4} \text{ Pa}$).

Распространенным типом оборудования для мониторинга (модель QCM-200) являются кварцевые кристаллические микровесы (QCM), которые состоят из кварцевого кристалла (частота 5–10 МГц, точность $\pm 0,1 \text{ Гц}$), генератора (мощность 0,1–0,5 Вт), контроллера (цифровой дисплей, точность $\pm 0,1 \text{ nm}$) и экрана (нержавеющая сталь 316L, теплопроводность $< 15 \text{ Вт/м}\cdot\text{K}$). Принцип работы основан на изменении частоты кристалла с массой (уравнение Зауэрбрея, $1 \text{ Гц} \approx 1 \text{ ng/cm}^2$), осаждение WO_3 увеличивает массу, частота уменьшается, а контроллер преобразует толщину (плотность $7,16 \text{ g/cm}^3$). Кристаллы кварца (диаметр 10–20 мм) устойчивы к температурам ($< 200^\circ\text{C}$) и защищены от перегрева ($< 100^\circ\text{C}$). Точность QCM $\pm 0,1 \text{ nm}$, что делает его пригодным для мониторинга в режиме реального времени (скорость осаждения 0,1–5 нм/с).

Процесс начинается с установки устройства. ККМ фиксируют в вакуумной камере (на расстоянии 5–10 см от подложки) и предварительно очищают кристаллы (этанол, остаточный $< 1 \text{ mg/cm}^2$). Вакуумная накачка до $< 10^{-4} \text{ Pa}$ и калибровка частоты кристалла (погрешность $< \pm 0,1 \text{ Гц}$). Во время осаждения (10–60 минут) ККМ фиксирует толщину в режиме реального времени (частота 1 Гц) и контролирует скорость испарения (0,1–5 нм/с). Как только заданная толщина (100–500 нм) достигнута, осаждение прекращается. Замена кристалла (\$50/шт. за 100–200 циклов). Экспорт данных контроллера для проверки точности осаждения (отклонение $< 5\%$). Процесс должен быть чистым (пыль $< 0,1 \text{ mg/m}^3$). Тонкие пленки были протестированы с помощью СЭМ и эллипсометрии для определения толщины (отклонение $< 5\%$) и показателя преломления (2,0–2,2).

Оптимизация ключевых параметров имеет важное значение для контроля эффективности. Частота кристалла составляет 5–10 МГц, а чувствительность слабая ($> 1 \text{ nm}$), если она слишком низкая ($< 5 \text{ МГц}$). Скорость осаждения составляет 0,1–5 нм/с, а ошибка велика ($> 10\%$), если она слишком

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

быстрая (>10 нм/с). Кристалл находится на расстоянии 5–10 см от подложки, и сигнал слабый ($<80\%$), если он находится слишком далеко (>20 см). Температура экрана $<100^{\circ}\text{C}$, и если она слишком высокая ($>150^{\circ}\text{C}$), кристалл расстраивается (погрешность $>5\%$). Степень вакуума $<10^{-4}$ Па, а частота помех (>1 Гц) слишком высока ($>10^{-3}$ Па). Время мониторинга составляет 10–60 минут, а насыщение кристаллов (толщина >2000 нм) слишком велико (>4 часа). Преимуществами оборудования являются высокая точность ($\pm 0,1$ нм) и мониторинг в режиме реального времени (отклонение $<5\%$). Инвестиции умеренные (5000–20 000 долларов США/единица), а операция проста. Однако к недостаткам можно отнести необходимость частой замены кристаллов (стоимостью 50 долларов за штуку). Высокотемпературное осаждение ($>200^{\circ}\text{C}$) влияет на точность ($>5\%$). QCM обеспечивает точный контроль толщины вольфрамовых пленок.

7.5 Основное оборудование для получения желтого триоксида вольфрама методом химического осаждения из газовой фазы

Вольфрамовый желтый (WO_3) получают методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с прекурсором вольфрама, таким как WF_6 или $\text{W}(\text{CO})_6$, используется в качестве источника газа, и осаждается на поверхности подложки в результате химической реакции с образованием тонких пленок или наноструктур WO_3 (толщина 10–1000 нм, размер частиц 20–200 нм), которые широко используются в электрохромных (эффективность окрашивания >50 см²/C), фотокатализ (эффективность разложения $>85\%$) и датчики (предел обнаружения <1 ppm). Метод CVD вступает в реакцию прекурсора газовой фазы с поверхностью подложки с образованием WO_3 , при этом процесс требует высокого вакуума (<100 Па), точного контроля температуры ($300\text{--}800^{\circ}\text{C}$) и управления потоком газа (точность $<\pm 1\%$) для обеспечения высокой чистоты ($>99,9\%$), однородности (отклонение толщины $<5\%$) и кристаллической формы пленки (моноклинной или аморфной). Основное оборудование включает в себя реакционную камеру, систему газоснабжения, систему нагрева, вакуумную систему и установку очистки выхлопных газов, в этом разделе основное внимание уделяется реакционной камере и системе газоснабжения, а также подробно анализируются их функция, структура, точки работы и технические характеристики, в сочетании с профессиональными данными и промышленными применениями.

7.5.1 Реакционные камеры

Реакционная камера является основным оборудованием для получения желтого триоксида вольфрама методом CVD, который используется для создания контролируемой среды для химической реакции газов-прекурсоров (например, WF_6) и реакционноспособных газов (например, O_2) на поверхности подложки с целью осаждения тонких пленок WO_3 (скорость осаждения 0,1–10 нм/с). Он должен быть устойчивым к высоким температурам ($>1000^{\circ}\text{C}$), коррозионной стойкости (HF , H_2) и высокой герметичности (скорость утечки $<10^{-8}$ Па·м³/с) для обеспечения качества пленки (чистота $>99,9\%$) и стабильности процесса.

Реакционная камера (модель CVD-300) состоит из камеры (кварцевая или нержавеющая сталь 316 L, объем 0,1–10 л), держателя подложки (графитовая или керамическая, площадь 10–500 см²),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

системы нагрева (инфракрасной или резистивной, мощность 1–10 кВт), газораспределительного устройства (нержавеющая сталь 316L, размер отверстия 0,1–1 мм) и выпускного отверстия (PTFE или 316L, внутренний диаметр 10–50 мм). Принцип работы основан на газофазной реакции, в которой $WF_6 + O_2$ реагирует на подложку (стекло FTO, 300–600 °C): $WF_6 + 3/2 O_2 \rightarrow WO_3 + 3 F_2$ с образованием пленки WO_3 . Кварцевая камера (чистота > 99,9%) устойчива к высоким температурам (>1200°C) и коррозии ($HF < 1$ ppm), а газораспределитель обеспечивает равномерный расход газа (отклонение поля потока <5%). Базовый стент покрыт оксидом алюминия (чистота > 99,5%) во избежание загрязнения ($C < 5$ ppm). Система уплотнения (уплотнительное кольцо, витон) поддерживает вакуум (<100 Па) и скорость утечки <10⁻⁸ Па·м³/с.

Процесс начинается с подготовки камеры. Очистка полостей (деионизированная вода и этанол, остаточный < 1 мг/см²), базальная (FTO, 10–100 см²) ультразвуковая очистка (40 кГц, 10 мин), фиксированная на стенке. Камера вакуумируется до <10 Па и нагревается до 300–600 °C (скорость нагрева 5–10 °C/мин). Вводят прекурсоры (WF_6 , расход 10–50 куб. см) и O_2 (расход 50–200 куб. см), реакционные давления составляют 1–100 Па, осаждение – 10–60 минут, толщина пленки – 100–500 нм. После осаждения источник воздуха отключают, охлаждают до <100°C (5–10°C/мин), а атмосферное давление восстанавливают за счет N_2 высокой чистоты (99,999%). Очистка полостей (продувка N_2 + очистка плазмой, остаточный <0,1 мг/см²). Процесс должен быть чистым (пыль < 0,1 мг/м³). С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции (XRD) и ультрафиолетовой видимой спектроскопии (UV-Vis) определяли топографию (пористость <5%), кристаллическую форму (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм) и запрещенную зону (2,6–2,8 эВ).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффекта осаждения. Температура реакции составляет 300–600 °C, при этом слишком высокая (>800 °C) с повышенным содержанием побочных продуктов ($WO_2 > 1\%$) и слишком низкая (<200 °C) и медленное осаждение (<0,1 нм/с). Давления 1–100 Па, слишком высокие (>500 Па) газофазные реакции (частицы >1 мкм), слишком низкие (<0,1 Па) и низкая эффективность осаждения (<50%). Коэффициент расхода воздуха $WF_6:O_2=1:5-1:10$ слишком высок (>1:2) коррозия F_2 (срок службы полости < 1000 часов), слишком низок (<1:20) и незавершенная реакция (выход $WO_3 < 80\%$). Полость должна быть изготовлена из кварца ($Si < 5$ ppm) со скоростью утечки уплотнения <10⁻⁸ Па·м³/с. Время осаждения составляет 10–60 минут, а при слишком длительной (>2 часа) пленка трескается (>5%). Преимущество реакционной камеры заключается в том, что окружающая среда является контролируемой (выход > 95%) и она подходит для высокочистого WO_3 (>99,9%). Инвестиции умеренные (\$1–100 000/шт.) на поддержку лаборатории и пилота (0,1–10 л). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (0,5–2 кВт·ч/м²). Комплексная чистка (0,5 часа за сеанс, стоимость \$50). Побочный продукт (HF) подлежит обработке (стоимость 20 долларов США/м³). Реакционная камера обеспечивает стабильную реакционную среду для осаждения желтого триоксида вольфрама.

7.5.2 Системы газоснабжения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Система подачи газа используется в CVD-препарате желтого триоксида вольфрама для точной доставки газов-прекурсоров (например, WF_6), реакционных газов (например, O_2) и газов-носителей (например, N_2 или Ar), обеспечивая равномерное распределение реакционноспособных газов (отклонение потока $< \pm 1\%$) и стехиометрические соотношения ($WF_6:O_2=1:5-1:10$). Система должна обладать высокой точностью (регулирование расхода $\pm 0,1$ куб. см), коррозионной стойкостью (WF_6 , устойчивость к HF) и безопасностью (скорость утечки $< 10^{-9}$ Па·м³/с), чтобы избежать загрязнения ($Fe, C < 5$ ppm) и колебаний технологического процесса (отклонение осаждения $> 5\%$).

Система газоснабжения (модель GS-500) состоит из газового баллона (нержавеющая сталь 316 л, объем 10–50 л, давление > 10 МПа), регулятора массового расхода (MFC, 1–500 куб. см, точность $\pm 0,5\%$), трубопровода (ПТФЭ или 316L, внутренний диаметр 2–10 мм), клапана (316L, уплотнение $> 99,9\%$) и регулятора давления (точность $\pm 0,1$ МПа). Принцип работы основан на том, что MFC точно регулирует поток газа, WF_6 (температура кипения $17^\circ C$, чистота $> 99,9\%$) выводится из цилиндра, смешивается с O_2 (чистота $> 99,999\%$) и N_2 (газ-носитель, чистота $> 99,999\%$) и подается по трубопроводу в реакционную камеру (давление 1–100 Па). Трубки из ПТФЭ (устойчивые к HF , скорость коррозии $< 0,01$ мм/год) обеспечивают низкий уровень загрязнения ($Fe < 5$ ppm). Предохранительные устройства включают в себя систему обнаружения утечек (Heleakdetection, $< 10^{-9}$ Па·м³/с) и аварийный запорный клапан (срабатывание $< 0,1$ секунды).

Процесс начинается с подготовки газа. Баллоны (WF_6 , O_2 , N_2) проверяют давление (1–10 МПа) и подключаются к MFC (предварительно откалиброванным, погрешность $\pm 0,5\%$). Очистка трубопроводов и клапанов (продувка N_2 , остаточный $< 0,1$ мг/см²), откачка воды до < 10 Па, обнаружение утечек ($< 10^{-9}$ Па·м³/с). Установите расход WF_6 10–50 куб. см, расход O_2 50–200 куб. см, расход N_2 100–500 куб. см, общее давление 1–100 Па. После нагрева камеры до 300–600 °C клапан открывается, газовая смесь поступает в камеру, и она отсаживается в течение 10–60 минут (толщина 100–500 нм). После осаждения закройте WF_6 и продуйте трубу N_2 (500 куб. см, 5 мин). Баллоны хранятся в вытяжном шкафу (500 м³/ч), а выхлопные газы (HF , F_2) поглощаются едким раствором (КПД $> 99\%$). Калибровка MFC (каждые 6 месяцев, стоимость \$100). Тонкие пленки были протестированы с помощью SEM и XRD на однородность (отклонение $< 5\%$) и кристаллическую форму (моноклинный коэффициент $> 80\%$).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности газоснабжения. Расход WF_6 10–50 куб. см, слишком высокая (> 100 куб. см) побочные реакции ($F_2 > 10$ ppm), слишком низкая (< 5 куб. см) медленная осаждение ($< 0,1$ нм/с). Расход O_2 50–200 куб. см, слишком высокое (> 500 куб. см) чрезмерное окисление (пористость $> 10\%$), слишком низкое (< 20 куб. см) неполное окисление (выход $< 80\%$). N_2 расход 100–500 куб. см, слишком высокая (> 1000 куб. см) реакция разбавления (эффективность $< 70\%$). Точность MFC $\pm 0,5\%$, а погрешность $> \pm 2\%$ приводит к неравномерному осаждению ($> 10\%$). Материал трубы должен быть ПТФЭ ($Fe < 5$ ppm), давление 1–100 Па и образование частиц (> 1 мкм), если слишком высокое (> 500 Па). Эффективность очистки выхлопных газов $> 99\%$, а выбросы < 1 мг/м³.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Преимуществами системы газоснабжения являются точный расход (отклонение $< \pm 1\%$) и стабильное осаждение (выход $> 95\%$). Инвестиции умеренные (50 млн – 50 000 долларов США/комплект), подходят для различных прекурсоров (WF_6 , $W(CO)_6$). Однако к его недостаткам можно отнести высокую токсичность WF_6 (требует защиты, стоит 200 долларов за посещение). Трубы подвержены коррозии (HF , срок службы < 2 года). Высокая стоимость очистки выхлопных газов ($\$20/m^3$). Система подачи газа обеспечивает точное управление сжатым воздухом для осаждения ксантона.

7.5.3 Системы отопления

Система нагрева используется для создания высокотемпературной среды (300–800 °C) для реакционной камеры и подложки при получении желтого триоксида вольфрама методом CVD, а также для стимулирования химической реакции прекурсоров (например, WF_6) и реакционноспособных газов (например, O_2) на поверхности подложки с образованием тонких пленок WO_3 (скорость осаждения 0,1–10 нм/с). Система должна иметь точный контроль температуры (отклонение $< \pm 1^\circ C$), устойчивость к высоким температурам ($> 1000^\circ C$) и эффективную теплопередачу (эффективность $> 90\%$) для обеспечения кристаллической формы (моноклинный коэффициент $> 80\%$) и адгезии (> 5 МПа) пленки.

К распространенным типам систем отопления (модель HT-CVD-600) относятся резистивный обогрев и инфракрасный обогрев, который широко используется благодаря своей стабильности и равномерности. Конструкция состоит из нагревательного элемента (кремниевый углеродный стержень или нихромовый сплав мощностью 1–10 кВт), корпуса нагревательной печи (кварцевый или оксид алюминия, термостойкий $> 1200^\circ C$), термопары (тип К, точность $\pm 0,5^\circ C$), термостата (PID, точность $\pm 1^\circ C$) и теплоизоляционного слоя (силикат алюминия, толщина 50–100 мм, теплопроводность $< 0,1$ Вт/м·К). Принцип работы основан на электротермическом преобразовании, при котором нагревательный элемент нагревается до 300–600 °C, а тепло передается подложке (стеклу FTO) за счет излучения и конвекции, приводя в действие реакцию: $WF_6 + 3/2O_2 \rightarrow WO_3 + 3F_2$. Корпус кварцевой печи (чистота $> 99,9\%$) устойчив к коррозии (устойчив к HF), а теплоизоляционный слой снижает потери тепла ($< 10\%$). Термопара встроена в держатель подложки (< 5 мм от подложки) и температура контролируется в режиме реального времени (частота 1 Гц).

Процесс начинается с подготовки субстрата. Стекло FTO (10–100 см²) ультразвуковое (40 кГц, 10 мин) и закреплено на внутриполостном стенде (графит, чистота $> 99,5\%$). Камеру откачивают до < 10 Па, закрывают клапан, активируют систему отопления, устанавливают температуру 300–600 °C (скорость нагрева 5–10 °C/мин), а температуру предварительно нагревают в течение 10–20 минут (отклонение $< \pm 1^\circ C$). WF_6 (10–50 куб. см) и O_2 (50–200 куб. см) вводили и осаждали в течение 10–60 минут при толщине пленки 100–500 нм. После осаждения тепло выключают и охлаждают до $< 100^\circ C$ (5–10 °C/мин N_2 500 куб. см). Очистка печи (продувка N_2 , остаточный $< 0,1$ мг/см²), калибровка термопары (ежемесячно, погрешность $< \pm 0,5^\circ C$). Процесс должен быть чистым (пыль $< 0,1$ мг/м³). Тонкую пленку детектировали с помощью рентгеновской дифракции

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(XRD) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для определения кристаллической формы (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм) и морфологии (пористость <5%).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества депозита. Температура 300–600 °C, слишком высокая (>800 °C) побочных продуктов ($WO_2 > 1\%$), слишком низкая (<200 °C) медленная осаждение (<0,1 нм/с). Точность регулирования температуры составляет $\pm 1^\circ C$, а отклонение в $\pm 5^\circ C$ приводит к неравномерной форме кристаллов (моноклинный коэффициент <70%). Скорость нагрева составляет 5–10 °C/мин, базальное напряжение (трещина >5%), которое слишком быстрое (>20 °C/мин), слишком быстрое, а неэффективность низкая (<80%) (<2°С/мин). Мощность нагрева 1–10 кВт, высокое энергопотребление (>2 кВт·ч/м²) по сравнению с высоким (>15 кВт). Корпус печи изготовлен из кварца (Si<5 ppm), а потери изоляционного слоя составляют <10%. Время осаждения составляет 10–60 минут, а при слишком длительной (>2 часа) пленка получается рыхлой (пористость >10%). Преимуществами системы отопления являются точный контроль температуры (отклонение $\leq \pm 1^\circ C$) и поддержка высокого качества WO_3 (чистота > 99,9%). Инвестиции умеренные (5 000–20 000 долларов США/единица) и длительный срок службы (> 5 000 часов). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоёмкость (0,5–2 кВт·ч/м²). Для работы при высоких температурах требуются меры предосторожности (стоимость \$100/время). Необходимо поддерживать изоляцию (ежегодно, стоимость 200 долларов). Система нагрева обеспечивает стабильную высокотемпературную среду для осаждения вольфрама.

7.5.4 Вакуумные системы

Вакуумная система обеспечивает среду низкого давления (1–100 Па) при CVD-получении вольфрама, снижает газозависимые столкновения (средний свободный пробег > 10 см) и обеспечивает эффективный перенос газов-прекурсоров к подложке (эффективность осаждения >95%). Система требует высокой скорости откачки (>100 л/с) и низкой скорости утечки (<10⁻⁸ Па·м³/с) и стабильность (5000 часов непрерывной работы) для предотвращения окисления ($O_2 < 1$ ppm) и загрязнения (Fe<5 ppm).

Вакуумная система (модель VS-CVD-500) состоит из вакуумной камеры (нержавеющая сталь 316 л, объем 0,1–10 л), механического насоса (скорость откачки 10–50 м³/ч, предельный вакуум 1 Па), молекулярного насоса (скорость откачки 500–2000 л/с, предельный вакуум <10⁻⁶ Па), клапана (316 л, скорость уплотнения > 99,9%), вакуумметра (термопара + ионизация, точность $\pm 1\%$) и холодной ловушки (жидкий азот, -196°C). Принцип работы основан на многоступенчатом вакуумировании, при котором механические насосы перекачивают грубые до 1–10 Па и молекулярные насосы тонкой качки до <10 Па, поддерживая реакционное давление (1–100 Па). Вакуумная камера 316L (полированная Ra <0,5 мкм) снижает адсорбцию ($H_2O < 1$ ppm), а холодная ловушка улавливает летучие побочные продукты (HF<1 ppm). Предохранительные устройства включают защиту от перенапряжения (> 500 Па при выключенном питании) и обнаружение скорости утечки (обнаружение утечки He, < 10⁻⁸ Па·м³/с).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Процесс начинается с подготовки камеры. Очистка вакуумной камеры (этанол, остаточный < 1 мг/см²), монтажная подложка (FTO, 10–100 см²). Закройте клапан, запустите механический насос (5–10 мин, 1 Па) и включите молекулярный насос (10–20 мин, < 10 Па). Контроль манометра (1 Гц) и поддержание 1–100 Па (колебания $\leq \pm 5\%$) во время осаждения (WF₆+O₂, 10–60 мин). После осаждения пропускали N₂ высокой чистоты (99,999%, 0,1–1 Па/мин) и восстанавливали нормальное давление. Техническое обслуживание насосного агрегата (стоимость замены масла за 50 часов в размере 1000 долларов США) Опорожнение холодной ловушки (стоимость жидкого азота в размере 20 долларов США за партию). Процесс должен быть чистым (пыль $< 0,1$ мг/м³). Однородность (отклонение толщины $< 5\%$) определяется по РЭМ пленки.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности вакуума. Давление составляло 1–100 Па, что было слишком высоким (> 500 Па) для генерации частиц (> 1 мкм), слишком низким ($< 0,1$ Па) для медленного осаждения ($< 0,1$ нм/с). Скорость откачки 500–2000 л/с, слишком низкая (< 100 л/с) и медленная откачка (> 30 минут). Скорость утечки $< 10^{-8}$ Па·м³/с, слишком высокое ($> 10^{-7}$ Па·м³/с) загрязнение (O₂ > 1 ppm). Температура холодной ловушки составляет $< -150^{\circ}\text{C}$, а эффективность улавливания низкая ($< 80\%$), если она слишком высока ($> -100^{\circ}\text{C}$). Материал вакуумной камеры должен составлять 316 л (Fe < 5 ppm). Время работы составляет 20–90 минут, а потребление энергии высокое (> 1 кВт·ч/л) в течение длительного времени (> 4 часа). Преимуществом вакуумной системы является высокий вакуум (< 10 Па) и поддержка высококачественного WO₃ (чистота $> 99,9\%$). Скорость откачки высокая (< 30 минут) и подходит для средних испытаний (0,1–10 л). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (0,5–2 кВт·ч/л). Инвестиции большие (5–200 000 долларов США за комплект), а молекулярный насос сложен в обслуживании (2 000 долларов США за 2 года). Вакуумная система обеспечивает чистую среду с низким давлением для осаждения вольфрама.

7.5.5 Система очистки отработавших газов

Система очистки хвостовых газов используется для улавливания и нейтрализации побочных продуктов реакции (например, HF, F₂) и непрореагировавших прекурсоров (WF₆) при получении желтого триоксида вольфрама методом CVD, обеспечивая соответствие выбросов экологическим нормам (HF < 1 мг/м³, F₂ $< 0,1$ ppm). Система должна быть высокопоглощающей ($> 99\%$), устойчивой к коррозии (устойчивость к HF, H₂) и безопасной (скорость утечки $< 10^{-9}$ Па·м³/с) для защиты оборудования (скорость коррозии $< 0,01$ мм/год) и окружающей среды.

Система очистки отработавших газов (модель EGS-200) состоит из абсорбционной башни (нержавеющая сталь 316 л или ПТФЭ, объем 10–100 л), резервуара для щелочи (раствор NaOH, концентрация 0,1–1 моль/л), распылительного насоса (расход 1–10 л/мин, мощность 0,5–2 кВт), фильтра с активированным углем (размер пор 0,1–1 мкм, скорость адсорбции $> 95\%$) и вытяжного канала (ПТФЭ, внутренний диаметр 10–50 мм). Принцип действия основан на химической нейтрализации, где HF и F₂ при распылении (NaOH, pH 10–12) образуются NaF и H₂O: HF + NaOH → NaF + H₂O, F₂ + 2NaOH → 2NaF + H₂O + 1/2O₂. Фильтр с активированным углем улавливает остаточные органические вещества (W(CO)₆ < 1 ppm). Трубки из ПТФЭ (устойчивые к HF)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

обеспечивают низкий уровень загрязнения ($Fe < 5 \text{ ppm}$). Устройства безопасности включают в себя контроль pH (точность $\pm 0,1$) и сигнализацию утечки (срабатывание $HF > 1 \text{ ppm}$).

Процесс работы начинается с момента запуска системы. В щелочную ванну впрыскивался NaOH (0,5 моль/л, заполнение 80–90%) и очищали в абсорбционной колонне (деионизированная вода, остаточная $< 1 \text{ мг/см}^2$). В камеру происходит отсадка ($WF_6 + O_2$, 10–60 мин), выхлопные газы (HF , F_2 , расход 10–100 л/мин) поступают в абсорбционную башню, и начинается работа распылительного насоса (расход 2–5 л/мин). После нейтрализации собирается отработанная жидкость (pH 6–8) ($NaF < 100 \text{ ppm}$) и газ фильтруется через активированный уголь (сброс $< 1 \text{ мг/м}^3$). Пополнение щелочи (\$10 за партию), замена активированного угля (\$100 в час, стоимость \$50). Осмотр трубопроводов (еженедельно, скорость утечки $< 10^{-9} \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{с}$). Процесс должен проветриваться (500–2000 $\text{м}^3/\text{ч}$). Качество пленки было проверено с помощью SEM (пористость $< 5\%$), а отработанная жидкость была обнаружена с помощью ICP-MS ($F^- < 100 \text{ ppm}$).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности лечения. Концентрация NaOH 0,1–1 моль/л, слишком высокая ($> 2 \text{ моль/л}$) коррозия труб ($> 0,1 \text{ мм/год}$), слишком низкая ($< 0,05 \text{ моль/л}$) и низкая эффективность нейтрализации ($< 90\%$). Расход распыления составляет 2–5 л/мин, слишком высокий ($> 10 \text{ л/мин}$), расточительный (стоимость $> 0,1 \text{ долл./л}$), слишком низкий ($< 1 \text{ л/мин}$) и неполное поглощение ($HF > 1 \text{ ppm}$). Объем абсорбционной башни составляет 10–100 л, а производительность невелика ($< 50 \text{ л/мин}$), если она слишком мала ($< 5 \text{ л}$). Размер пор активированного угля составляет 0,1–1 мкм, а скорость адсорбции низкая ($< 80\%$) при слишком большом ($> 2 \text{ мкм}$). Расход отработавших газов 10–100 л/мин, перегрузка ($> 200 \text{ л/мин}$) (расход $> 1 \text{ мг/м}^3$). Материал трубы должен быть из ПТФЭ ($Fe < 5 \text{ ppm}$). Преимуществом системы очистки является ее высокая эффективность ($> 99\%$) и соответствие экологическим нормам ($HF < 1 \text{ мг/м}^3$). Инвестиции умеренные (1–50 000 долларов США/единица), а срок службы длительный (> 5 лет). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (0,1–0,5 кВт·ч/ м^3). Щелочь и активированный уголь необходимо регулярно заменять (стоимость 50 долларов за партию). Лечение СН должно быть защищено (стоимость 100 долларов США/время). Система очистки выхлопных газов обеспечивает защиту окружающей среды от осаждения желтого триоксида вольфрама.

7.6 Стержневое оборудование для получения желтого триоксида вольфрама биологическим матричным методом

Yellowsten (WO_3) использует природные или синтетические биоматериалы (например, целлюлозу, белки или бактериальные мембраны) в качестве шаблонов методом биошаблонов в сочетании с предшественниками вольфрама (например, Na_2WO_4 или WCl_6) путем пропитки, осаждения и термической обработки для формирования наноструктур WO_3 с определенной морфологией (размер частиц 20–200 нм, размер пор 5–100 нм). Этот метод широко используется в фотокатализе (эффективность деградации $> 85\%$), электрохромных (эффективность окрашивания $> 50 \text{ см}^2/\text{C}$) и сенсорах (предел обнаружения $< 1 \text{ ppm}$), и привлек внимание своей экологичностью (химическая дозировка $< 50 \text{ г/л}$) и морфологической управляемостью (пористость $> 50\%$). Процесс требует

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

мягких условий реакции (температура $< 100^{\circ}\text{C}$, pH 4–10), коррозионной стойкости (стойкость к слабым кислотам и щелочам) и высокой однородности (отклонение концентрации $< 5\%$) для обеспечения высокой чистоты ($> 99,9\%$) и структурной точности (отклонение топографии $< 10\%$) WO_3 . Основное оборудование включает в себя реакционные сосуды, нагревательное оборудование и оборудование для перемешивания, и в этом разделе подробно анализируются его функция, структура, рабочие точки и технические характеристики в сочетании с профессиональными данными и лабораторными приложениями.

7.6.1 Реакционные сосуды

Реакционный сосуд используется для переноса биологических шаблонов (например, целлюлозной фильтровальной бумаги, размер пор 0,1–10 мкм), растворов-прекурсоров (например, Na_2WO_4 , 0,01–0,1 моль/л) и реакционных сред (воды или этанола) при получении желтого триоксида вольфрама методом биологического шаблона, поддерживающего пропитку шаблона и осаждение WO_3 (выход $> 90\%$). Контейнеры должны быть коррозионностойкими (pH 4–10), высоковоздухонепроницаемыми (скорость утечки $< 0,01$ мл/мин) и низким уровнем загрязнения (Fe, $\text{C} < 5$ ppm), чтобы избежать загрязнений, влияющих на чистоту WO_3 .

Реакционный сосуд (модель RC-500) обычно представляет собой стеклянный стакан или резервуар из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и состоит из корпуса сосуда (стекло или ПТФЭ, объем 0,1–10 л), уплотнительной крышки (силиконовое уплотнительное кольцо, сопротивление давлению 0,1 МПа), держателя (нержавеющая сталь 316 л или ПТФЭ, несущая пластина 10–100 cm^2) и отверстия для отбора проб (ПТФЭ, внутренний диаметр 5–10 мм). Принцип работы основан на пропитке раствора, где биологический матрица адсорбирует вольфрат (WO_4^{2-}) в растворе Na_2WO_4 (pH 4–7) и впоследствии генерирует WO_3 путем подкисления (HCl , pH 4–6) или термической обработки ($200\text{--}500^{\circ}\text{C}$): $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Стеклянные контейнеры (чистота $> 99,5\%$) или ПТФЭ (устойчивый к pH 1–14) обеспечивают низкий уровень загрязнения (Fe < 5 ppm). Стент удерживает шаблон на месте и поддерживает равномерное погружение (отклонение уровня жидкости < 1 мм). Герметичная крышка предотвращает улетучивание (потери этанола $< 1\%$).

Процесс начинается с подготовки шаблона. Целлюлозная фильтровальная бумага (толщиной 0,1–1 мм) или бактериальная мембрана (толщиной 1–10 мкм) очищается (деионизированная вода, остаточная < 1 мг/ cm^2) и фиксируется на стенте. Na_2WO_4 (чистота $> 99,5\%$) растворяют в деионизированной воде (проводимость < 10 мкСм/см, 0,01–0,1 моль/л) и заливают в емкость (заполнение 50–80%). Матрица мацерировалась в течение 1–24 часов (перемешивалась при 50–200 об/мин), к HCl (0,1 моль/л, скорость капли 0,1–0,5 мл/мин) медленно добавлялась до pH 4–6, а после 1–4 часов реакции образовывалось осаждение H_2WO_4 . Шаблон снимали, промывали водой (Na^+ , $\text{Cl}^- < 10$ ppm) и передавали на термическую обработку ($200\text{--}500^{\circ}\text{C}$). Мойка тары (этанол, остаточный < 1 мг/ cm^2). Для этого требуется вентиляция (объем воздуха 200–500 $\text{m}^3/\text{ч}$) и контроль кислотного тумана ($\text{HCl} < 1$ мг/ m^3). С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции (XRD) определяли морфологию (пористость $> 50\%$) и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

кристаллическую форму (моноклинность, расстояние между плоскостями 0,38 нм).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности реакции. Раствор pH 4–6 слишком высок (>8) для меньшего осаждения (выход $<70\%$) и слишком низок (<3) для деградации матрицы (пористость $<30\%$). Время мацерации составляет 1–24 часа, шаблон пропитывается (теряется $>10\%$) слишком долго (>48 часов), а слишком короткое время (<1 час) — неравномерно (отклонение $>20\%$). Скорость наполнения емкости составляет 50–80%, а реакция неравномерна (отклонение концентрации $>10\%$), если она слишком высока ($>90\%$). Температура 20–60 °C, слишком высокая (>80 °C) и повреждение шаблона ($>10\%$). Контейнер должен быть изготовлен из стекла или ПТФЭ (Fe <5 ppm) со скоростью утечки $<0,01$ мл/мин. Преимуществом реактора является простота в эксплуатации (инвестиции \$100–1000 за единицу) и пригодность для небольших испытаний (0,1–10 л/партия). Высокая чистота (Fe <5 ppm) с поддержкой широкого спектра шаблонов (целлюлоза, белок). Однако к его недостаткам можно отнести ограниченную емкость (<10 л) и непригодность для массового производства. Плохая стабильность ручной работы (отклонение $>10\%$). Время уборки (0,5 часа каждый раз). Реакционный сосуд обеспечивает мягкую реакционную среду для метода бишаблона с использованием триоксида желтого вольфрама.

7.6.2 Отопительное оборудование

Нагревательное оборудование используется для контроля температуры реакции (20–60 °C), сушки матрицы (60–100 °C) и термической обработки (200–500 °C) при получении триоксида желтого вольфрама биологическим матричным методом для стимулирования осаждения прекурсора (выход $>90\%$) и кристаллизации WO₃ (моноклинное соотношение $>80\%$). Оборудование нуждается в точном контроле температуры (отклонение $<\pm 1^\circ\text{C}$), коррозионной стойкости (устойчивость к водяному пару) и равномерному нагреву (отклонение $<\pm 2^\circ\text{C}$) во избежание повреждения шаблона ($<10\%$) и растрескивания пленки ($<2\%$).

Отопительное оборудование (модель MFL-1200) включает в себя термостатическую водяную баню (реакция раствора) и муфельную печь (термообработка). Конструкция муфельной печи состоит из корпуса печи (нержавеющая сталь 304, объем 10–100 л), нагревательного элемента (кремниевый углеродистый стержень, мощность 1–5 кВт), пространства печи (оксид алюминия керамический, термостойкость >1200 °C), термостата (PID, точность ± 1 °C) и теплоизоляции (силикат алюминия, толщина 50 мм). Принцип работы основан на резистивном нагреве, при котором печь нагревается до 200–500 °C, H₂WO₄ разлагается на WO₃: $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, а шаблон (целлюлоза) обжигается с образованием пористой структуры (размер пор 5–100 нм). Глиноземная печь (чистота $>99,5\%$) во избежание загрязнения (Al <5 ppm). Теплоизоляция снижает потери тепла ($<10\%$). Предохранительные устройства включают защиту от перегрева ($>$ отключение питания при 600 °C) и вентиляционные отверстия (диаметр 10–50 мм).

Процесс начинается с нагрева раствора. Водяную баню устанавливали при температуре 20–60 °C (отклонение $<\pm 0,5^\circ\text{C}$), пропитывали раствором Na₂WO₄ (0,01–0,1 моль/л) и поддерживали

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

реакцию матрицы в течение 1–24 часов. После того, как шаблон снят, его помещают на водяную баню (60–80 °C, 2–4 часа) для высыхания (влажность <5%). Сушильный шаблон помещают в муфельную печь при температуре 200–500 °C (скорость нагрева 2–5 °C/мин), подвергают термической обработке в течение 1–4 часов, обжигают шаблон и формируют WO₃ (удельную площадь поверхности > 50 м²/г). Охладите до <100 °C (3–5 °C/мин при N₂ 100 куб. см). Очистка печи (сжатый воздух, остаточный < 0,1 мг/см²). Процесс должен проветриваться (200–500 м³/ч). Пористость (>50%), полиморфность (моноклинность) и удельную площадь поверхности (20–80 м²/г) определяли методами SEM, XRD и BET.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества WO₃. Температура термической обработки составляет 200–500 °C, слишком высокая (>600 °C) – рост зерна (>500 нм), слишком низкая (<150 °C) кристаллизация происходит неполной (аморфность > 50%). Скорость нагрева составляет 2–5 °C/мин, а шаблон трескается (>5%) слишком быстро (>10 °C/мин). Точность регулирования температуры ± 1 °C, а отклонение составляет >±5 °C, а морфология неравномерна (отклонение диаметра пор >20%). Объем печи 10–100 л, слишком маленькая (<5 л) и мало партий (<10 см²). Температура сушки составляет 60–80 °C, а при слишком высокой температуре шаблон сжимается (>10%) (>100 °C). Топочное пространство должно быть изготовлено из глинозема (Al<5 ppm). Преимуществами системы нагрева являются широкий температурный диапазон (20–500 °C) и поддержка кристаллизации (выход > 95%). Инвестиции умеренные (\$1000–\$5000/юнит), а обслуживание простое (около \$200 в год). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (0,5–2 кВт·ч/кг). Защита от высоких температур (стоимость: \$50 за раз). Небольшие печи не подходят для массового производства (> 100 см²). Отопительное оборудование обеспечивает ключевую поддержку в контроле топографии вольфрама.

7.6.3 Смесительное оборудование

Перемешивающее оборудование используется для смешивания раствора прекурсора (Na₂WO₄, 0,01–0,1 моль/л), подкислителя (HCl, pH 4–6) и матричной суспензии (например, целлюлозной суспензии) в получении желтого триоксида вольфрама биологическим матричным методом, обеспечивая равномерное диспергирование реагентов (отклонение концентрации <5%) и консистенцию пропитки матрицы (отклонение осаждения <10%). Оборудование должно иметь слабый сдвиг (50–500 об/мин), коррозионную стойкость (pH 4–10) и низкое загрязнение (Fe, C < 5 ppm) для защиты биологического шаблона (повреждение < 5%).

Смесительное оборудование (модель MC-200) обычно представляет собой магнитную мешалку и состоит из приводного двигателя (мощность 0,05–0,5 кВт), магнитной мешалки (с покрытием из ПТФЭ, длина 20–50 мм), сосуда (стакан, объем 0,1–10 л) и модуля регулирования скорости (50–1000 об/мин, точность ±1%). Принцип работы основан на магнитном поле, которое приводит во вращение мешалку, создавая поле потока (скорость сдвига 1–10 с⁻¹) и смешивая Na₂WO₄ с HCl с образованием H₂WO₄, который адсорбируется на поверхности шаблона. Мешалки из ПТФЭ (pH 1–14, коэффициент трения < 0,1) для предотвращения загрязнения (Fe < 5 ppm). Стеклоанальные

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

емкости (чистота >99,5%) способствуют щадящим реакциям (pH 4–10). Модуль регулирования скорости обеспечивает равномерное поле потока (число Рейнольдса > 100).

Процесс начинается с приготовления раствора. Na_2WO_4 (чистота >99,5%) растворяют в деионизированной воде (проводимость < 10 мкСм/см, 0,01–0,1 моль/л) и заливают в стеклянную емкость (заполнение 50–80%). Добавьте шаблон (например, целлюлозу, 0,1–1 г/л), начните перемешивать (100–300 об/мин) и диспергируйте в течение 10–20 минут (дисперсия > 95%). HCl (0,1 моль/л, скорость инфузии 0,1–0,5 мл/мин) добавляли по каплям до pH 4–6 и перемешивали в течение 1–4 часов для адсорбции H_2WO_4 (скорость осаждения >90%). Раствор оставляли стоять или процеживали, а шаблон промывали водой (Cl^- < 10 ppm). Помойка мешалки и контейнера (этанол, остаточный < 1 мг/см²). Для этого процесса требуется вентиляция (объем воздуха 200 м³/ч) и контроль кислотного тумана (HCl < 1 мг/м³). Динамическое рассеяние света (DLS) и УФ-ВИД использовались для определения однородности раствора (отклонение < 5%) и эффективности осаждения (>90%).

Оптимизация критических параметров имеет решающее значение для качества реакции. Скорость перемешивания 100–300 об/мин, слишком высокая (>500 об/мин) повреждение шаблона (>10%), слишком низкая (<50 об/мин) неравномерное перемешивание (отклонение >10%). pH 4–6, слишком высокий (>8) меньший уровень осаждения (<70%), слишком низкий (<3) деградация матрицы (>10%). Температура раствора составляет 20–40 °C, а при слишком высокой температуре (>60 °C) матрица денатурируется (>5%). Длина мешалки составляет 20–50 мм, а при слишком короткой (<10 мм) поле потока слабое (дисперсия < 90%). Степень наполнения тары составляет 50–80%, переполнение (>90%), перелив (потеря >1%). Материал – ПТФЭ (Fe < 5 ppm). Преимуществами времени перемешивания являются однородное перемешивание (дисперсность > 95%), бережное обращение (повреждение шаблона < 5%). Низкие инвестиции (\$200–1000/единица), подходит для мелкосерийного тестирования (0,1–10 л). Однако к его недостаткам можно отнести более высокое энергопотребление (0,05–0,1 кВтч/л). Большая емкость (>10 л) требует механического перемешивания (инвестиции > 2 000 долларов США). Ручная очистка занимает много времени. Перемешивающее оборудование обеспечивает однородную среду для реакции желтого триоксида вольфрама на шаблоне.

7.6.4 Оборудование для регулирования температуры

Оборудование для контроля температуры используется для точного контроля температуры (20–60 °C), сушки шаблона (60–100 °C) и термической обработки (200–500 °C) реакционного раствора при получении триоксида желтого вольфрама биологическим методом шаблона для стимулирования осаждения прекурсоров (выход >90%), сушки шаблона (содержание влаги <5%) и кристаллизации WO_3 (моноклинный коэффициент >80%). Оборудование должно обеспечивать высокоточный контроль температуры (отклонение $\leq \pm 1^\circ\text{C}$), коррозионную стойкость (устойчивость к водяному пару, слабой кислоте) и равномерный нагрев (отклонение $\leq \pm 2^\circ\text{C}$) во избежание повреждения шаблона (<5%) и растрескивания пленки (<2%).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Оборудование для регулирования температуры включает в себя термостатическую водяную баню (Reaction and Drying, модель NH-4) и муфельную печь (Thermal Treatment, модель MFL-1200). Конструкция термостатической водяной бани состоит из раковины (нержавеющая сталь 304, объем 5–50 л), нагревательной трубки (нихрома, мощность 0,5–2 кВт), циркуляционного насоса (расход 1–5 л/мин), термостата (PID, точность $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и предохранительного устройства (защита от перегрева, отключение питания $> 85\text{ }^{\circ}\text{C}$). Конструкция муфельной печи состоит из топочной камеры (оксид алюминия и керамики, объем 10–100 л, термостойкость $> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), нагревательного элемента (кремниевый углеродный стержень, мощность 1–5 кВт), термопары (тип K, точность $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), термостата (PID, точность $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) и теплоизоляции (силикат алюминия, толщина 50 мм). Принцип работы основан на электротермическом преобразовании и высокой теплоемкости водяной бани через воду (4,18 кДж/кг·K). При поддержании температуры 20–100 $^{\circ}\text{C}$ муфельная печь нагревается до 200–500 $^{\circ}\text{C}$ излучением, что приводит к разложению H_2WO_4 : $\text{H}_2\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Нержавеющая сталь 304 (скорость коррозии $< 0,01\text{ мм/год}$) и глинозем обеспечивают низкий уровень загрязнения (Fe, Al $< 5\text{ ppm}$).

Процедура начинается с реакции раствора. Деионизированную воду (проводимость $< 10\text{ мкСм/см}$, скорость наполнения 80–90%) вводили в водяную баню, установленную при температуре 20–60 $^{\circ}\text{C}$, и предварительно нагревали в течение 10–20 минут (отклонение $\leq \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Реакционный сосуд (содержащий Na_2WO_4 , 0,01–0,1 моль/л и матрицу) помещали в водяную баню и погружали на 1–24 часа (перемешивали при 100–300 об/мин). Шаблон снимали и помещали на водяную баню (60–80 $^{\circ}\text{C}$, 2–4 часа) для высыхания (влажность $< 5\%$). Высушенный шаблон помещают в муфельную печь при температуре 200–500 $^{\circ}\text{C}$ (2–5 $^{\circ}\text{C/мин}$) и подвергают термической обработке в течение 1–4 часов для сжигания шаблона (целлюлозы) с образованием пористого WO_3 (размер пор 5–100 нм). Охлаждают до $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3–5 $^{\circ}\text{C/мин}$ при N_2 100 куб. см). Очистка оборудования (дренаж водяной бани, сжатый воздух муфельной печи, остаточный $< 0,1\text{ мг/см}^2$). Процесс должен проветриваться (200–500 $\text{м}^3/\text{ч}$). Пористость ($> 50\%$), полиморфность (моноклинность) и удельную площадь поверхности (20–80 $\text{м}^2/\text{г}$) определяли методами SEM, XRD и BET.

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для качества WO_3 . Температура реакции составляет 20–60 $^{\circ}\text{C}$, слишком высокая ($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) для матричной денатурации ($> 5\%$), слишком низкая ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) для медленного осаждения ($> 24\text{ часа}$). Температура сушки составляет 60–80 $^{\circ}\text{C}$, а при слишком высокой температуре шаблон сжимается ($> 10\%$) ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Температура термической обработки составляет 200–500 $^{\circ}\text{C}$, слишком высокая ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) при большом росте зерна ($> 500\text{ нм}$), слишком низкая ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высокая аморфная доля ($> 50\%$). Точность регулирования температуры $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (водяная баня)/ $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (муфельная печь), а отклонение составляет $> \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, а морфология неравномерна (отклонение диаметра пор $> 20\%$). Скорость нагрева составляет 2–5 $^{\circ}\text{C/мин}$, а растрескивание ($> 5\%$) происходит слишком быстро ($> 10\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$). Требуется материал мойки и печи 304SS или глинозем (Fe $< 5\text{ ppm}$). Преимуществом оборудования для термостатирования является точный контроль температуры (отклонение $\leq \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) и поддержка многоступенчатых процессов (выход $> 95\%$). Инвестиции умеренные (\$500–5000/юнит), а обслуживание простое (около \$100–\$200 в год). Однако к его недостаткам можно отнести высокую энергоемкость (0,1–2 кВт·ч/кг). Муфельная печь не подходит для очень больших

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

образцов ($>500 \text{ cm}^2$). Водные ванны необходимо регулярно очищать от накипи. Устройства контроля температуры обеспечивают ключевую поддержку для оптимизации топографии вольфрама и формы кристаллов.

7.6.5 Фильтрационное оборудование

Фильтрационное оборудование используется для отделения отложений H_2WO_4 или прекурсоров WO_3 и реакционных растворов на матрице при получении желтого триоксида вольфрама биологическим матричным методом, удаления остаточных растворов (NaCl , HCl $<10 \text{ ppm}$) и несвязанных прекурсоров (Na_2WO_4 $<1\%$), а также обеспечения чистоты матрицы (примеси $<5 \text{ ppm}$) и качества WO_3 (чистота $>99,9\%$). Оборудование должно быть высокоэффективным (извлечение $>98\%$), устойчивым к коррозии (pH 4–10) и низким уровнем загрязнения (Fe $<5 \text{ ppm}$) для поддержки формирования пористой структуры (пористость $>50\%$).

Фильтрационное оборудование (модель SHZ-DIII) обычно представляет собой вакуумный фильтр, состоящий из воронки Бринелля (полипропиленовый полипропилен или стекло, объем 0,1–1 л), мембраны (ПТФЭ или целлюлозы, размер пор 0,1–1 мкм), всасывающего фильтра (стекло, объем 0,5–10 л), вакуумного насоса (мощность 0,1–0,5 кВт, предельный вакуум $<10 \text{ Па}$) и соединительной трубки (ПТФЭ, внутренний диаметр 5–10 мм). Принцип действия основан на отрицательном давлении (0,05–0,08 МПа), раствор улавливается через фильтрующую мембрану (скорость фильтрации 1–10 мл/с), шаблон (целлюлозную мембрану) и его осадок (H_2WO_4), а жидкость собирается в колбу с фильтром-всасыванием. Мембраны из фторопласта (pH 1–14) предотвращают загрязнение (Fe $<5 \text{ ppm}$), а стеклянная воронка (чистота $>99,5\%$) обеспечивает чистоту (C $<5 \text{ ppm}$).

Процесс начинается после того, как шаблон будет отреагирован. Суспензию, содержащую матрицу (целлюлозу, 0,1–1 г) и H_2WO_4 (pH 4–6), заливали в воронку по Бринеллю и предварительно покрывали мембраной из ПТФЭ (размер пор 0,45 мкм, чистота Ra $<0,5 \text{ мкм}$). Запускали вакуумный насос (степень вакуума 0,05–0,08 МПа), фильтровали в течение 5–20 минут и собирали фильтрат (коэффициент восстановления $>98\%$). Матрицу осадка (толщиной 1–5 мм) промывали 3–5 раз деионизированной водой (50–200 мл, проводимость $<10 \text{ мкСм/см}$) для удаления Na^+ и Cl^- ($<10 \text{ ppm}$). После 2–5 минут всасывания и фильтрации влажность жмыха снижается до 20–30%. Шаблон переводили на сушку (60–80°C) и очищали с помощью мембраны и воронки (этанол, остаточный $<1 \text{ мг/см}^2$). Обезвреживание отходов (pH 6–8). Для этого требуется вентиляция (объем воздуха 200 м³/ч) и борьба с пылью ($<1 \text{ мг/м}^3$). Чистоту ($>99,9\%$) и морфологию (пористость $>50\%$) определяли с помощью индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для эффективности фильтрации. Размер пор мембраны составлял 0,1–1 мкм, терялся слишком большой ($>2 \text{ мкм}$) матриц ($>2 \text{ мкм}$), а фильтр был медленным ($<1 \text{ мл/с}$), который был слишком маленьким ($<0,05 \text{ мкм}$). Вакуум 0,05–0,08 МПа, слишком высокое ($>0,09 \text{ МПа}$) повреждение мембраны (срок службы <100 раз),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

слишком низкое ($<0,02$ МПа) и низкий КПД ($<50\%$). Толщина кека составляет 1–5 мм, а перетолщина (>10 мм) имеет высокую влажность ($>40\%$). Объем промывки 50–200 мл, слишком много (> 500 мл) – дорого ($> \$0,1/\text{л}$) и слишком мало (<20 мл) остатка примесей ($\text{Cl}>20$ ppm). Мембрана должна иметь ПТФЭ (срок службы > 200 циклов), а воронка – полипропилена или стекла ($\text{Fe}<5$ ppm). Преимуществом фильтрационного оборудования является высокая эффективность сепарации (коэффициент извлечения $>98\%$), что подходит для небольших опытов (0,1–10 л/партия). Низкие инвестиции и простое обслуживание. Однако к его недостаткам можно отнести медленную скорость фильтрации (<10 мл/с), что делает его непригодным для массового производства (> 10 л). Мембрана нуждается в замене. Фильтрационное оборудование обеспечивает высокую чистоту для разделения вольфрамового шаблона.

7.6.6 Сушильное оборудование

Сушильное оборудование используется для удаления воды (влажность $<5\%$) и растворителя (этанол $<0,1\%$) из шаблона и его отложений (H_2WO_4) при получении желтого триоксида вольфрама биосаблонным методом, для подготовки сухого образца к последующей термической обработке ($200\text{--}500^\circ\text{C}$), для защиты структуры шаблона (пористость $>50\%$) и для обеспечения рельефа WO_3 (размер пор 5–100 нм). Оборудование должно быть бережно высушено ($60\text{--}100^\circ\text{C}$), равномерно нагрето (отклонение $\pm 2^\circ\text{C}$) и иметь низкий уровень загрязнения ($\text{Fe}<5$ ppm), чтобы избежать усадки шаблона ($<10\%$) и растрескивания осадка ($<2\%$).

Сушильная установка (модель DGG-9070) обычно представляет собой вакуумную сушильную печь, состоящую из камеры (нержавеющая сталь 304, объем 10–100 л), нагревательной трубки (нихром, мощность 0,5–2 кВт), вакуумного насоса (скорость откачки 1–10 л/с, предельный вакуум <100 Па), лотка (оксид алюминия, чистота $>99,5\%$), термостата (PID, точность $\pm 1^\circ\text{C}$) и вентилятора (объем воздуха 100–500 м³/ч). Принцип работы основан на низкотемпературной вакуумной сушке, при которой нагревательная трубка нагревается до $60\text{--}100^\circ\text{C}$, а вакуум снижает температуру кипения (вода $< 50^\circ\text{C}$) и ускоряет испарение воды (0,1–1 г/мин). Лотки из оксида алюминия предотвращают загрязнение ($\text{Al}<5$ ppm), а вентилятор обеспечивает равномерную температуру (отклонение $\pm 2^\circ\text{C}$). Предохранительные устройства включают защиту от перегрева ($> 120^\circ\text{C}$ при обесточении) и вакуумный предохранительный клапан ($>0,1$ МПа).

Процесс начинается с подготовки шаблона. Отфильтрованный шаблон (с H_2WO_4 , влажностью 20–30%) помещают в лоток из оксида алюминия (толщина <5 мм), предварительно очищенный (этанол, остаточный $< 0,1$ мг/см²). Сушильный шкаф вакуумировали до <100 Па, устанавливали при $60\text{--}80^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $2\text{--}5^\circ\text{C}/\text{мин}$) и сушили в течение 4–12 часов (влажность $<5\%$). Вентилятор работает (200–300 м³/ч) и поддерживает равномерность (отклонение $\pm 2^\circ\text{C}$). После сушки шаблон охлаждают до $<40^\circ\text{C}$ (N_2 100 куб. см) и передают в муфельную печь ($200\text{--}500^\circ\text{C}$). Очистка камеры (сжатый воздух, остаточный $< 0,1$ мг/см²). Для этого требуется вентиляция (объем воздуха 200 м³/ч) и борьба с пылью (<1 мг/м³). Морфология (пористость $>50\%$) и удельная площадь поверхности (20–80 м²/г) определяли с помощью SEM и BET.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для результатов сушки. Температура сушки составляет 60–80 °C, слишком высокая (>100 °C) для усадки шаблона (>10%), слишком низкая (< 40 °C) в течение длительного времени (> 24 часа). Уровень вакуума < 100 Па, слишком высокий (>500 Па) остаток влаги (>10%). Толщина поддона составляет < 5 мм, а толщина слишком толстая (>10 мм) и сушка происходит неравномерно (влажность > 10%). Точность контроля температуры составляет $\pm 1^{\circ}\text{C}$, а отклонение составляет $\pm 5^{\circ}\text{C}$ повреждения топографии (отклонение диаметра пор >20%). Вентилятор имеет объем воздуха 200–300 м³/ч и отклонение температуры $\pm 5^{\circ}\text{C}$ при слишком низком уровне (<100 м³/ч). Материалом поддона должен быть глинозем ($\text{Al} < 5 \text{ ppm}$). Преимуществами сушильного оборудования являются бережная сушка (повреждение шаблона <5%) и поддержка высокой пористости WO_3 (>50%). Умеренные инвестиции и простое обслуживание. Однако к его недостаткам можно отнести более высокое энергопотребление (0,1–0,5 кВт·ч/кг). Длительное время сушки (4–12 часов) делает его непригодным для больших партий (>1 кг/партия). Сушильное оборудование обеспечивает надежную опору для предварительной обработки вольфрамовой опалубки.

7.7 Оборудование для определения характеристик

Оборудование для определения характеристик желтого триоксида вольфрама (WO_3) используется для анализа его физических и химических свойств, включая кристаллическую форму, морфологию, микроструктуру и оптические свойства, чтобы убедиться, что материал соответствует потребностям таких областей применения, как фотокатализ (эффективность разложения >85%), электрохром (эффективность окрашивания >50 см²/С) и датчики (предел обнаружения <1 ppm). Оборудование для определения характеристик требует высокой точности (погрешность $< \pm 1\%$), высокого разрешения (<1 нм) и стабильности (5000 часов непрерывной работы) для проверки чистоты (>99,9%), размера частиц (20–200 нм), пористости (>50%) и запрещенной зоны (2,6–2,8 эВ) WO_3 .

7.7.1 Рентгеновский дифрактометр

Рентгеновская дифракция (XRD) используется для анализа кристаллической структуры, фазового состава и размера зерен (20–200 нм) WO_3 для подтверждения его кристаллической формы (например, моноклинно, расстояние между плоскостями 0,38 нм) и его соотношения (>80%) для оценки эксплуатационной стабильности материала (фотокаталитическая эффективность >85%). Прибору требуется высокое угловое разрешение ($< \pm 0,01^{\circ}$) и сильный сигнал (скорость счета > 10⁴ cps).

Конструкция дифрактора (модель Bruker D8 Advance) состоит из рентгеновской трубки (Cu Kα, длина волны 1,5406 Å, мощность 1–4 кВт), предметного столика (скорость вращения 0–60 об/мин), детектора (LynxEye, угловое разрешение $\pm 0,01^{\circ}$), монохроматора (графит, элиминация Kβ) и системы обработки данных (DIFFRAC. программное обеспечение EVA). Принцип работы основан на брэгговской дифракции ($2d \sin\theta = n\lambda$), плоскость кристалла WO_3 отражает рентгеновские лучи, детектор регистрирует пики дифракции (например, $2\theta = 23,1^{\circ}$, плоскость

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(002)) и анализируется форма кристалла и размер зерен (формула Шеррера, $D = K\lambda/\beta\cos\theta$). Вращение рабочей области уменьшает эффект ориентации (отклонение $<5\%$). Монохроматор улучшает соотношение сигнал/шум ($> 100:1$).

Процесс начинается с подготовки образца. WO_3 порошок (0,1–1 г) или пленка (1–10 см²) измельченный (размер частиц <10 мкм) или плоский ($Ra < 0,5$ мкм) на стадии образца (на основе кремния, чистота $>99,9\%$). Откалибруйте прибор (стандартный Si, отклонение $2\theta < \pm 0,01^\circ$) и установите диапазон сканирования $10-80^\circ$ (размер шага $0,02^\circ$, скорость $0,1-1^\circ/\text{мин}$). Сканируйте в течение 1–2 часов и записывайте дифракционную картину. Программное обеспечение анализирует положение пика (погрешность $\leq \pm 0,01^\circ$), интенсивность ($>10^3$ cps) и ширину на половинной высоте ($\beta < 0,2^\circ$) для определения кристаллической формы (моноклинное соотношение $>80\%$) и размера зерен (20–200 нм). Промывка проб (этанол, остаточный $< 0,1$ мг/см²), обслуживание прибора (калибровка в месяц, стоимость \$50). Процесс должен быть чистым (пыль $< 0,1$ мг/м³). Данные сравнивались с картой JCPDS (83-0950) для проверки чистоты WO_3 ($>99,9\%$).

Оптимизация критических параметров имеет решающее значение для качества анализа. Размер шага сканирования составляет $0,02^\circ$, что слишком много ($>0,1^\circ$) и имеет низкое разрешение (перекрывание пика $> 10\%$). Скорость сканирования составляет $0,1-1^\circ/\text{мин}$, а отношение сигнал/шум ($<50:1$) низкое ($>2^\circ/\text{мин}$), что слишком быстро ($2^\circ/\text{мин}$). Толщина образца составляет $0,1-1$ мм, слишком тонкий ($<0,05$ мм) и сигнал слабый ($<10^3$ имп/с). Мощность рентгеновского излучения 1–4 кВт, слишком высокое (>5 кВт) повреждение образца ($>1\%$). Столик вращался на $0-60$ об/мин, а ошибка ориентации ($>10\%$) была слишком низкой (<10 об/мин). Для монохроматоров необходим графит ($K\beta < 1\%$). Преимущество дифрактометра заключается в том, что он обеспечивает неразрушающий контроль и точный анализ кристаллической формы (погрешность $\leq \pm 0,01^\circ$). Инвестиции высокие (\$10–\$500 000/единица), но срок службы большой (> 10 лет). Однако к его недостаткам можно отнести длительное время анализа (1–2 часа/образец). Образец должен быть однородным (отклонение $> 10\%$ влияет на точность). Дифрактометр обеспечивает надежную характеристику кристаллической структуры WO_3 .

7.7.2 Сканирующая электронная микроскопия

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучали морфологию поверхности, размер частиц (20–200 нм) и пористость ($>50\%$) WO_3 для оценки влияния его микроструктуры на фотокатализ (удельная площадь поверхности >50 м²/г) и производительность сенсора. Прибор требует высокого разрешения (<1 нм) и большой глубины резкости (>1 мкм).

Структура РЭМ (модель JEOL JSM-7800F) состоит из электронной пушки (излучение поля, ускоряющее напряжение 0,5–30 кВ), линзовой системы (электромагнитная линза, разрешение 0,8 нм), камеры для образцов (вакуум $<10^{-4}$ Па), детектора (вторичная электронная СЭ, обратное рассеяние BSE) и системы обработки изображений (разрешение 1024×1024). Принцип работы основан на сканировании образца электронным пучком, возбуждении вторичных электронов и

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

генерации детектором топографического изображения (увеличение 10^2 – 10^6). Вакуум в камере образца позволяет избежать рассеяния электронов ($<10^{-4}$ Па). Полевая пусковая установка обеспечивает высокую яркость ($>10^9$ А/м²·ср) и обеспечивает разрешение (<1 нм).

Процедура начинается с пробоподготовки. Порошок WO₃ (0,01–0,1 г) диспергированный в этаноле (0,1–1 мг/мл) и покрытый каплями на силиконовых пластинах (1×1 см²) или пленочными (1–10 см²) для прямой фиксации. Проводящая обработка образца (позолота, толщина 5–10 нм, стоимость \$10). Вакуумируйте до $<10^{-4}$ Па, установите напряжение ускорения 5–15 кВ (топография), сканируйте в течение 10–30 минут, получите снимки (разрешение <1 нм). Анализируйте размер частиц (20–200 нм с отклонением $<10\%$), пористость ($>50\%$) и однородность поверхности (отклонение $<5\%$). Образцы были удалены и промыты (этанол, остаточный $<0,1$ мг/см²). Калибровка прибора (в месяц, стандартный образец, стоимость \$50). Процесс должен быть чистым (пыль $<0,1$ мг/м³). Изображения анализировались с помощью программного обеспечения ImageJ (распределение частиц по размерам $<10\%$).

Оптимизация ключевых параметров имеет важное значение для топографического анализа. Ускоряющее напряжение составляет 5–15 кВ, слишком высокое (>20 кВ) повреждение образца ($>5\%$), слишком низкое (<2 кВ) и низкое разрешение (>5 нм). Уровень вакуума $<10^{-4}$ Па, слишком высокий ($>10^{-3}$ Па) и изображение получается размытым ($>10\%$). Толщина позолоченного покрытия составляет 5–10 нм, а толщина (>20 нм) маскирует рельеф ($>10\%$). Время сканирования составляет 10–30 минут, а соотношение сигнал/шум низкое ($<50:1$), если оно слишком короткое (<5 минут). Поверхность образца должна быть ровной ($R_a < 0,5$ мкм). Преимуществами SEM являются высокое разрешение (<1 нм) и интуитивно понятный рельеф (пористость $>50\%$). Инвестиции высокие (20–1 млн. долларов США/единица) и длительный срок службы (>10 лет). Однако к недостаткам можно отнести то, что образец необходимо обработать электрическим способом (стоимость 10 долларов за образец). Дальность обнаружения ограничена (<1 см²). SEM обеспечивает точную характеристику топографии WO₃.

7.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) анализировали внутреннюю микроструктуру, расстояние между решетками (0,38 нм) и дефекты (например, дислокации $<1\%$) WO₃ для проверки его нанометрового размера (20–200 нм) и кристаллической формы (моноклинное отношение $>80\%$). Для устройства требуется сверхвысокое разрешение ($<0,1$ нм) и спектроскопия потерь электронной энергии (EELS).

Конструкция ПЭМ (модель FEI Tecnai G2 F20) состоит из электронной пушки (полевая стрельба, ускоряющее напряжение 80–200 кВ), линзовой системы (разрешение 0,1 нм), предметного столика (двойной наклон $\pm 45^\circ$), детектора (ПЗС, разрешение 4096×4096), вакуумной системы ($<10^{-5}$ Па) и модуля EELS (энергетическое разрешение $<0,5$ эВ). Принцип работы основан на том, что электронный пучок, проникающий в тонкий образец (толщина <100 нм), генерирует дифракционную картину (кристаллическую форму) и изображение с высоким разрешением

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(решетку). Вакуумная система позволяет избежать рассеяния электронов ($<10^{-5}$ Па). Анализ элементного состава EELS (соотношение W:O $\approx 1:3$).

Процедура начинается с пробоподготовки. Порошок WO_3 (0,01–0,1 мг) диспергировали в этаноле (0,1 мг/мл) и капали на медную сетку (размер пор 0,1–1 мкм, стоимость 20 долл./таблетка). Тонкая пленка (< 100 нм) с ионным разбавлением (Ag^+ , 5 кВ, стоимость \$50). Вакуумируйте до $<10^{-5}$ Па, установите напряжение ускорения 100–200 кВ, проведите съемку в течение 5–30 минут и получите изображения с высоким разрешением (шаг решетки 0,38 нм) и селективной дифракции электронов (SAED). EELS использовали для определения содержания W и O (ошибка $<\pm 1\%$). Образец был удален, и медная сетка была восстановлена ($>90\%$). Калибровка прибора (в неделю, стандартное Au, стоимость \$100). Процесс должен быть чистым (пыль $< 0,1$ мг/м³). Данные проводились по размеру зерен (20–200 нм, отклонение $<5\%$) и дефектам ($<1\%$).

Оптимизация ключевых параметров имеет важное значение для структурного анализа. Ускоряющее напряжение 100–200 кВ, слишком высокое (>300 кВ) разрушение образца ($>5\%$), слишком низкое (<50 кВ) низкое разрешение ($>0,5$ нм). Толщина образца < 100 нм, а изображение получается размытым ($>10\%$), если оно слишком толстое (>200 нм). Уровень вакуума составляет $< 10^{-5}$ Па, а рассеяние электронов ($>5\%$) слишком велико ($>10^{-4}$ Па). Время визуализации составляет 5–30 минут, а отношение сигнал/шум низкое ($<50:1$), если оно слишком короткое (<2 минуты). Размер пор медной сетки 0,1–1 мкм, чрезмерная (>2 мкм) потеря образца ($>10\%$). Преимуществами ПЭМ являются сверхвысокое разрешение ($<0,1$ нм) и четкая внутренняя структура (отклонение решетки $<1\%$). Инвестиции чрезвычайно высоки (50–2 млн. долларов США/единица) и срок службы длительный (> 10 лет). Однако к его недостаткам можно отнести сложную подготовку образцов (\$50 за образец за > 1 час). Площадь обнаружения невелика (<1 мкм²). ПЭМ обеспечивает углубленную характеристику микроструктуры WO_3 .

7.7.4 УФ-ВИД спектрофотометр

Ультрафиолетово-видимые спектрофотометры (UV-Vis) используются для измерения оптических свойств WO_3 , включая запрещенную зону (2,6–2,8 эВ), коэффициент поглощения ($>10^4$ см⁻¹) и коэффициент пропускания ($>80\%$), для оценки его фотокаталитических (запрещенная зона подходит для видимого света) и электрохромных характеристик. Прибор требует высокой точности длины волны ($\pm 0,5$ нм) и широкого спектрального диапазона (200–1100 нм).

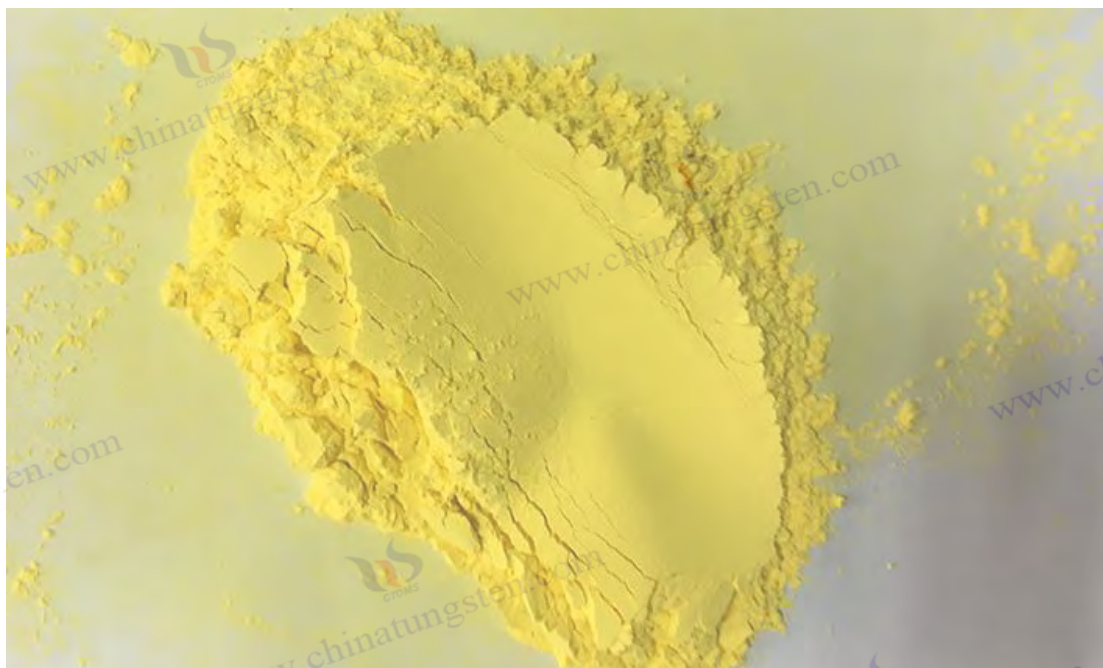
Структура UV-VIS (модель Shimadzu UV-2600) состоит из источника света (дейтерий + галоген, 200–1100 нм), монохроматора (решетка, разрешение по длине волны 0,1 нм), ячейки образца (кварц, толщина 1–10 мм), детектора (PMT+InGaAs, чувствительность $>10^{-4}$ Abs) и системы обработки данных (программное обеспечение UVProbe). Принцип работы основан на законе Ламберта-Бира ($A = \epsilon lc$), тонкие пленки или дисперсии WO_3 поглощают свет, регистрируется поглощение (0–2 Abs) и рассчитывается запрещенная зона (формула Таус, $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$). Кварцевая ванна (чистота $>99,9\%$) для предотвращения загрязнения ($Si < 1$ ppm).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Процесс начинается с подготовки образца. WO_3 тонкая пленка ($1\text{--}10\text{ см}^2$, толщина $10\text{--}1000\text{ нм}$), зафиксированная в кварцевой ячейке, или порошок ($0,1\text{--}1\text{ мг/мл}$), диспергированный в воде (проводимость $<10\text{ мкСм/см}$). Калибровка прибора (коррекция базовой линии, погрешность $<\pm 0,1\%$) при заданной длине волны $200\text{--}800\text{ нм}$ (шаг $0,5\text{ нм}$, скорость $100\text{--}1000\text{ нм/мин}$). Сканируйте в течение $5\text{--}10$ минут и записывайте спектр поглощения. Программное обеспечение анализирует запрещенную зону ($2,6\text{--}2,8\text{ эВ}$, погрешность $<\pm 0,01\text{ эВ}$) и коэффициент пропускания ($>80\%$). Промывка проб (этанол, остаточный $<0,1\text{ мг/см}^2$), повторное использование кварцевых элементов (>1000 циклов). Обслуживание прибора (в месяц, калибровка источника света, стоимость $\$50$)
Процесс должен быть чистым (пыль $<0,1\text{ мг/м}^3$). Данные для проверки фотокаталитической эффективности (кромка поглощения $<450\text{ нм}$).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение для оптического анализа. Шаг длины волны составляет $0,5\text{ нм}$, а ошибка запрещенной зоны ($>0,1\text{ эВ}$) слишком велика ($>2\text{ нм}$). Скорость сканирования составляет $100\text{--}1000\text{ нм/мин}$, а отношение сигнал/шум низкое ($<50:1$) при слишком высокой скорости ($>2000\text{ нм/мин}$). Концентрации в пробах составляли $0,1\text{--}1\text{ мг/мл}$, а рассеяние ($>10\%$) было слишком высоким ($>5\text{ мг/мл}$). Мощность источника света стабильна (колеблется $<\pm 1\%$). Толщина кварцевой ячейки составляет $1\text{--}10\text{ мм}$, а отклонение поглощения ($>5\%$) слишком велико ($>20\text{ мм}$). Преимуществами УФ-ВИД являются быстрое обнаружение (<10 минут) и высокая точность запрещенной зоны ($<\pm 0,01\text{ эВ}$). Инвестиции умеренные (от 1 до $50\,000$ долларов США/единица), а операция проста. Однако к его недостаткам можно отнести ограниченную толщину обнаружения. Жидкие образцы должны быть однородными (отклонение $>10\%$ влияет на точность). УФ-ВИД обеспечивает эффективное определение характеристик оптических характеристик WO_3 .

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Желтый триоксид вольфрама

Глава 8 Исследование принципа детектирования желтого триоксида вольфрама

Как функциональный материал, вольфрам (WO_3) нуждается в тщательных испытаниях на химический состав, кристаллическую структуру и оптические свойства в связи с его применением в фотокатализе (эффективность разложения $>85\%$), электрохроме (эффективность окрашивания $>50 \text{ см}^2/\text{C}$) и датчиках (предел обнаружения $<1 \text{ ppm}$) для обеспечения высокой чистоты ($>99,9\%$), специфической морфологии (размер частиц $20\text{--}200 \text{ нм}$), пористость $>50\%$) и запрещенную зону ($2,6\text{--}2,8 \text{ эВ}$). Изучение принципов детектирования охватывает целый ряд методов, среди которых спектроскопия стала основным благодаря своей высокой чувствительности ($<1 \text{ ppm}$), неразрушающей способности и быстрому отклику ($<1 \text{ минута}$). В этой главе основное внимание уделяется применению спектроскопии при обнаружении желтого триоксида вольфрама, а также анализируются принципы, оборудование, операции, преимущества и недостатки рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА) и рамановской спектроскопии в сочетании с профессиональными данными и лабораторной практикой.

8.1 Обнаружение вольфрама - спектроскопия

Спектроскопия используется для определения элементного состава, кристаллической структуры, режима колебаний и электронной структуры WO_3 по его взаимодействию с электромагнитными волнами (рентгеновскими, видимым светом, инфракрасными и т. д.) и подходит для порошков ($0,1\text{--}1 \text{ г}$), тонких пленок (толщина $10\text{--}1000 \text{ нм}$) и наноструктур (размер частиц $20\text{--}200 \text{ нм}$). Метод требовал высокого разрешения ($<0,1 \text{ эВ}$), низкого предела обнаружения ($<1 \text{ ppm}$) и надежности (повторяемость $>99\%$) для проверки химической чистоты (отношение $\text{W}:\text{O} \approx 1:3$) и физических

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

свойств (моноклинность >80%). Спектроскопический анализ включает в себя рентгенофлуоресцентную спектроскопию (РФА), рамановскую спектроскопию, ультрафиолетовую спектроскопию видимого излучения (УФ-видимость) и т.д., и этот раздел посвящен применению РФА и рамановской спектроскопии при обнаружении желтого триоксида вольфрама.

8.1.1 Обнаружение вольфрама - рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФА) возбуждает образцы WO_3 высокоэнергетическими рентгеновскими лучами, электронные переходы во внутренних слоях атомов дают характерную флуоресценцию, обнаруживают содержание W, O и других примесных элементов (Fe, Na < 5 ppm), оценивают химический состав и чистоту (>99,9%). Линия $L\alpha$ атома W (около 8,4 кэВ) является основной мишенью для обнаружения, а линия $K\alpha$ атома O (около 0,52 кэВ) используется для помощи в анализе. Метод был основан на пропорциональной зависимости между интенсивностью флуоресценции и концентрацией элементов ($I = k \cdot C$) в сочетании со стандартной количественной оценкой кривой (погрешность <±1%).

Сопутствующее оборудование для рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Аппаратура XRF (модель Bruker S8 TIGER) состоит из рентгеновской трубки (резус-мишень, мощность 1–4 кВт, энергия 10–50 кэВ), камеры для образцов (вакуумная или He-атмосфера, объем 10–100 см³), кристаллического делителя (LiF, энергетическое разрешение <0,1 кэВ), детектора (пропорциональный счетчик или кремниевый дрейф SDD, чувствительность >10⁴ имп/с) и системы обработки данных (программное обеспечение SPECTRAplus). Вакуумная система (<10 Па) снижает поглощение воздуха (усиление сигнала O >50%). Детектор SDD увеличивает предел обнаружения для низкого Z-элемента (O) (<100 ppm).

Методика проведения рентгенофлуоресцентной спектроскопии

- А. **Подготовка образца:** порошок WO_3 (0,5–2 г) прессуется в тонкие листы (диаметр 2–5 см, толщина 0,1–1 мм, давление 10 МПа) или тонкие пленки (1–10 см²), помещаемые непосредственно на предметное столико (полипропиленовая подложка >99,9%). Поверхность образца плоская ($R_a < 0,5$ мкм) во избежание рассеяния сигнала (>5%).
- Б. **Калибровка прибора:** Используйте стандартный образец (чистый WO_3 , W > 99,99%) для калибровки пиков W $L\alpha$ (8,4 кэВ) и O $K\alpha$ (0,52 кэВ) (погрешность <± 0,01 кэВ). Мощность рентгеновской трубки установлена на 2 кВт, а ток составляет 50 мА.
- В. **Измерение:** Образец помещают в камеру для образца, вакуумируют до <10 Па, а диапазон энергии сканирования составляет 0,5–20 кэВ (с шагом 0,01 кэВ, время 10–30 сек/точка). Регистрировались спектры флуоресценции, анализировалась интенсивность W, O и примесей (Fe, Na).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Г. **Анализ данных:** Программное обеспечение подогнало пиковую площадь (погрешность $< \pm 1\%$), и в сочетании со стандартной кривой было рассчитано содержание ($W \approx 72,2$ мас.%, $O \approx 27,8\%$ мас.%). Обнаружены примеси ($Fe < 5$ ppm, $Na < 10$ ppm).
- Д. **Последующая обработка:** отбор пробы, промывка (этанол, остаточный $< 0,1$ мг/см²). Техническое обслуживание прибора (калибровка в месяц, стоимость \$100) Процесс должен быть чистым (пыль $< 0,1$ мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров для рентгенофлуоресцентной спектроскопии

- **Энергия рентгеновского излучения:** 10 – 50 кэВ, слишком высокая (> 60 кэВ) подложка 2 ($> 10\%$), слишком низкая (< 5 кэВ) О сигнал слабый ($< 10^3$ cps).
- **Толщина образца:** 0,1–1 мм, слишком тонкий ($< 0,05$ мм) с недостаточным сигналом ($< 10^3$ cps), слишком толстый (> 2 мм) самопоглощающий ($> 5\%$).
- **Время измерения:** 10–30 сек/точка, слишком короткое (< 5 сек) и низкое отношение сигнал/шум ($< 50:1$).
- **Степень вакуума:** < 10 Па, чрезмерно высокий (> 100 Па) предел высоты обнаружения О (> 500 ppm).
- **Чувствительность детектора:** $> 10^4$ cps, погрешность $> 5\%$ ниже 10^3 cps.

Преимущества и недостатки рентгенофлуоресцентной спектроскопии

- **Преимущества:** Неразрушающий контроль, быстрый (< 5 мин/образец), высокая чувствительность ($W > 99,9\%$, примеси < 5 ppm). Подходит для порошков и пленок (выход $> 95\%$).
- **Недостатки:** высокие инвестиции (\$10–\$500 000/юнит). Предел обнаружения светового элемента (О) ограничен (> 100 ppm). Образец должен быть плоским (погрешность $Ra > 1$ мкм $> 10\%$).
- **Применение:** РФА обеспечивает точную характеристику элементного состава желтого триоксида вольфрама для контроля качества (чистота $> 99,9\%$).

8.1.2 Обнаружение вольфрама - спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света возбуждает молекулярную вибрацию WO_3 с помощью лазера для обнаружения характерных для нее колебательных мод (например, телескопической вибрации W-O-W, ок. 807 см⁻¹) и анализирует кристаллическую структуру (моноклинную, гексагональную), соотношение кристаллической формы (моноклинная $> 80\%$) и дефекты (например, дефицит кислорода $< 1\%$). Метод основан на комбинационном рассеянии света ($\Delta\nu = \nu_o - \nu_s$), пиках изгиба O-W-O (270 см⁻¹) и растяжении W=O (807 см⁻¹) для качественных полиморфов, а аморфные пики уширяются (> 50 см⁻¹ на половине высоты). Высокая чувствительность (< 1 ppm) без разрушения образца.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Рамановский спектрометр (модель Horiba LabRAM HR Evolution), оборудование, связанное с рамановской спектроскопией, состоит из лазера (532 нм или 785 нм, мощность 1–100 мВт), микроскопа (объектив 10×–100 ×, разрешение <1 мкм) и решетки (1800 г/мм, разрешение по волновому числу < 0,5 см⁻¹).), детектор (ПЗС, чувствительность >10⁴ cps) и система обработки данных (программное обеспечение LabSpec). Лазер с длиной волны 532 нм подходит для WO₃ (запрещенная зона 2,6–2,8 эВ), а на длине волны 785 нм снижается флуоресцентная интерференция (<10%). Микроскопия для микроанализа (<1 мкм²).

Как работает рамановская спектроскопия

- А. **Подготовка образца:** порошок WO₃ (0,01–0,1 г) расплющенный (Ra<0,5 мкм) или тонкая пленка (1–10 см²), помещенный на предметное стекло (чистота >99,9%). Для поддержания чистоты поверхности не требуется проводящая обработка (C<1 ppm).
- Б. **Калибровка прибора:** волновые числа (погрешность <± 0,5 см⁻¹) были откалиброваны с использованием стандартного кремния (520,7 см⁻¹). Установите длину волны лазера на 532 нм и мощность на 5–10 мВт (избегайте ожогов образца, <1%).
- В. **Измерения:** Фокусный образец (объектив 50 ×, глубина < 1 мкм), диапазон сканирования 100–1000 см⁻¹ (с шагом 0,5 см⁻¹, время накопления 10–60 секунд). Были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния света и обнаружены характерные пики (270, 715, 807 см⁻¹).
- Г. **Анализ данных:** программная коррекция базовой линии (погрешность <±1%), подгонка положения пика (погрешность <±0,5 см⁻¹) и ширины на половинной высоте (<20 см⁻¹). Подтвердить полиморфность (моноклинность, интенсивность 807 см⁻¹>10³ cps) и дефекты (экстра пик<1%).
- Д. **Последующая обработка:** отбор пробы, промывка (этанол, остаточный < 0,1 мг/см²). Обслуживание лазера. Процесс должен быть чистым (пыль< 0,1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров для рамановской спектроскопии

- **Мощность лазера:** 5–10 мВт, слишком высокое (>50 мВт) термическое повреждение образца (>5%), слишком низкое (<1 мВт) слабое сигнал (<10³ cps).
- **Диапазон волновых чисел:** 100–1000 см⁻¹, слишком узкие (<500 см⁻¹) пропущенные пики (>10%).
- **Время накопления:** 10–60 секунд, слишком короткое (<5 секунды) низкое отношение сигнал/шум (<50:1).
- **Увеличение объектива:** 50×–100 ×, слишком низкое (<10×) и низкое разрешение (>5 мкм).
- **Плотность решетки:** 1800 г/мм, разница разрешающей способности менее 600 г/мм (>2 см⁻¹).

Преимущества и недостатки рамановской спектроскопии

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Преимущества:** неразрушающий, быстрый (<1 мин/точка), микроанализ (<1 мкм²). Высокая чувствительность (<5% отклонения от кристаллической формы) как к кристаллическому, так и к аморфному WO₃.
- **Недостатки:** высокие инвестиции (\$10–\$500 000/юнит). Флуоресцентная интерференция должна быть оптимизирована для лазера. Шероховатость поверхности (Ra>1 мкм) снижает сигнал (>10%).
- **Применение:** Рамановская спектроскопия обеспечивает эффективную характеризацию форм кристаллов вольфрама и анализ дефектов наноструктур (размер частиц 20–200 нм).

8.2 Обнаружение вольфрама - электрохимический анализ

Электрохимический анализ измеряет электрохимические свойства (например, емкость, электрохромный КПД) и поверхностную активность (удельная площадь поверхности > 50 м²/г) WO₃ в электролите посредством окислительно-восстановительной реакции WO₃ в электролите и подходит для тонких пленок (толщина 10–1000 нм) и наноструктур (размер частиц 20–200 нм). Метод основан на потенциальной характеристике ток-потенциальной поверхности электрода, для которой требуется высокая чувствительность (ток ± 0,1 мкА), широкий диапазон потенциалов (от -2 до 2 В) и стабильность (повторяемость > 99%). Электрохимический анализ включает в себя вольтамперометрию (CV), электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS) и т. д., и этот раздел посвящен применению вольтамперометрии при обнаружении желтого триоксида вольфрама.

8.2.1 Обнаружение желтого триоксида вольфрама - вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия (CV) использовалась для анализа окислительно-восстановительных характеристик, емкостных характеристик и электрохромных свойств путем подачи циклического потенциала на электрод WO₃ для записи отклика на ток. WO₃ реагирует в кислых (например, H₂SO₄, 0,1 моль/л) или нейтральных электролитах (например, Na₂SO₄, 0,5 моль/л): WO₃ + xH⁺ + xe⁻ ↔ H_xWO₃ (0<x<1) с изменением цвета (желтый ↔, синий). Кривые CV показывают пики окисления (прибл. 0,2–0,5 В по сравнению с Ag/AgCl) и пики восстановления (прибл. от -0,2 до -0,5 В), пиковый ток (i_p) в зависимости от скорости развертки (v) (i_p ∝ v^{1/2}), отражающие управление диффузией, и интегрирование пиковой площади для расчета зарядной способности (>100 мКл/см²). Методы были использованы для оценки электрохромной эффективности (η = ΔOD/Q, >50 см²/C) и стабильности цикличности (> 1000 циклов, затухание < 10%).

Оборудование, связанное с вольтамперометрией

Потенциостат (модель CHI-660E) состоит из модуля управления потенциометром/током (потенциометрический ±0,001 В, ток ± 0,1 мкА), трехэлектродной системы (рабочий электрод: тонкая пленка WO₃, электрод сравнения: Ag/AgCl, противозлектрод: Pt), электролитической

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ячейки (стекло или ПТФЭ, объем 50–200 мл), системы сбора данных (частота дискретизации >1 кГц) и аналитического программного обеспечения (СНІ). Ячейка поддерживает продувку N_2 ($O_2 < 1$ ppm). Рабочая станция предлагает широкий диапазон потенциальных возможностей (от -2 до 2 В) и несколько режимов (CV, EIS, потенциостат).

Процесс работы вольтамперометрии

- А. **Подготовка образца:** тонкую пленку WO_3 (1–10 cm^2 , толщина 10–1000 нм) наносили на стекло FTO (стойкость 10–20 Ω/km^2) и очищали (этанол, остаточный < 0,1 мг/ cm^2) или порошок WO_3 (0,1–1 мг), смешанный с техническим углеродом, PVDF (8:1:1), покрытым копировальной бумагой (площадь 1 cm^2).
- Б. **Приготовление электролита:** 0,1 моль/л H_2SO_4 (рН 1–2, проводимость >10 мСм/см) или 0,5 моль/л Na_2SO_4 (рН 6–7), деионизированная вода (проводимость <10 μ См/см). Продувка N_2 в течение 5 минут ($O_2 < 1$ ppm).
- В. **Калибровка прибора:** Откалибруйте электрод сравнения Ag/AgCl (зависимость потенциала 0,197 В от SHE, погрешность ± 2 мВ). Установите потенциальное окно от -0,8 до 0,8 В и скорость развертки от 10–100 мВ/с.
- Г. **Измерение:** В ячейку помещаются три электрода (на расстоянии 5–10 мм друг от друга) с WO_3 в качестве рабочего электрода. Запустите CV в течение 5–10 циклов и запишите кривую зависимости тока от потенциала (пиковый ток 0,1–1 мА/ cm^2). Были проанализированы пики окисления/восстановления (погрешность ± 10 мВ), площадь пика (заряд > 100 мКл/ cm^2) и стабильность цикла (затухание <5%).
- Д. **Последующая обработка:** промывка электродов водой ($Cl^- < 10$ ppm), очистка электролитической ячейки (остаточная < 0,1 мг/ cm^2). Данные были оснащены программным обеспечением (погрешность емкости $\pm 1\%$). Для контроля кислотного тумана требуется вентиляция (200 м³/ч).

Оптимизация ключевых параметров вольтамперометрии

- **Окно потенциалов:** от -0,8 до 0,8 В, слишком широкая ($> \pm 1$ В) деградация электрода ($> 10\%$), слишком узкая ($< \pm 0,5$ В) пропущенная пиковая нагрузка ($> 20\%$).
- **Скорость развертки:** 10–100 мВ/с, слишком высокая (> 500 мВ/с) пиковая деформация формы ($> 10\%$), слишком медленная (< 5 мВ/с) и низкая эффективность (> 1 час).
- **Концентрация электролитов:** 0,1–0,5 моль/л, слишком высокая (> 1 моль/л) разъедает электрод ($> 5\%$), слишком низкая ($< 0,05$ моль/л) и слабая сила тока ($< 0,1$ мА/ cm^2).
- **Площадь электрода:** 1–10 cm^2 , избыточный (> 20 cm^2) неравномерный ток ($> 10\%$).
- **N_2 Продувка:** $O_2 < 1$ ppm, слишком высокая (> 10 ppm) окислительная интерференция ($> 5\%$).

Преимущества и недостатки вольтамперометрии

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Преимущества:** Высокая чувствительность (ток $\pm 0,1$ мкА) для прямой оценки электрохимических характеристик (емкость > 100 мФ/см²). Быстрый (< 10 мин/образец) подходит для электрохромных ($\eta > 50$ см²/С).
- **Недостатки:** Требуется проводящая подложка (FTO, стоимость \$10/см²). Коррозионная активность электролита (H₂SO₄ необходимо защищать, стоимость 50 долларов США в раз). Подготовка образцов комплексная (> 1 ч).
- **Применение:** Вольтамперометрия обеспечивает точную характеристику электрохимических характеристик WO₃ (циклическая стабильность > 1000 циклов) для датчиков и электрохромных устройств.

8.3 Другие методы обнаружения желтого триоксида вольфрама

Испытания желтого триоксида вольфрама также включают термогравиметрический анализ (TGA), анализ удельной поверхности (BET), инфракрасную спектроскопию (FTIR) и другие методы анализа термической стабильности, свойств поверхности и химических связей. В этом разделе основное внимание уделяется применению термогравиметрического анализа при обнаружении желтого триоксида вольфрама.

8.3.1 Обнаружение вольфрама - термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (TGA) анализирует термическую стабильность, содержание влаги (< 1 мас.%), органических остатков ($< 0,1$ мас.%) и характер разложения образцов WO₃ путем измерения изменения массы образцов WO₃ в контролируемой атмосфере (N₂, воздух) и программе нагрева (25–1000°C). WO₃ теряет адсорбционную воду при $< 100^\circ\text{C}$ (0,5–2 мас.%), кристаллическую воду при 100–300°C (< 1 мас.%) и может улетучиваться при $> 800^\circ\text{C}$ (W₂O₅ $< 1\%$). Метод был основан на кривой масса-температура (дм/дТл) для определения температуры термического разложения (погрешность $\leq \pm 1^\circ\text{C}$) и остатка (чистота $> 99,9\%$).

Оборудование, связанное с термогравиметрическим анализом

Оборудование TGA (модель TA Instruments Q500) состоит из микровесов (точность $\pm 0,1$ мкг, емкость 0,1–100 мг), печи (глиноземная керамика, температура 25–1200°C, скорость нагрева 0,1–50°C/мин), системы управления газом (N₂ или воздух, расход 10–100 мл/мин), термопары (тип К, точность $\pm 0,5^\circ\text{C}$) и системы обработки данных (TA Universal Analysis). Глиноземный тигель (объем 10–100 мкл, чистота $> 99,5\%$) во избежание загрязнения (Al < 5 ppm). Атмосфера N₂ (O₂ < 1 ppm) предотвращает окисление.

Как использовать термогравиметрический анализ

- Подготовка образца:** порошок WO₃ (5–20 мг, размер частиц 20–200 нм) или фрагменты пленки (< 10 мг) в тигле (предварительно прижатый при 500°C, остаточный $< 0,1$ мкг). Образцы сушат (60 °C, 2 ч, влажность $< 1\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- Б. **Калибровка прибора:** калибровочные весы (стандартные гири, погрешность $\leq \pm 0,1 \mu\text{г}$) и температура (стандартная In, $156,6^\circ\text{C}$, погрешность $\leq \pm 0,5^\circ\text{C}$). Установите расход N_2 на 50 мл/мин ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$).
- В. **Измерения:** Тигель ставили на весы, нагревали на $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ (скорость $5\text{--}20^\circ\text{C/мин}$) и регистрировали кривую масса-температура (с точностью до $\pm 0,1 \text{ мкг}$). Анализировали влажность ($< 100^\circ\text{C}$, $< 2 \text{ мас.}\%$), органические вещества ($100\text{--}300^\circ\text{C}$, $< 0,1 \text{ мас.}\%$) и разложение ($> 800^\circ\text{C}$, $< 1 \text{ мас.}\%$).
- Г. **Анализ данных:** программное обеспечение рассчитывает потерю массы (погрешность $\leq \pm 0,1\%$) и температуру разложения (погрешность $\leq \pm 1^\circ\text{C}$). Проверьте стабильность WO_3 (отсутствие значительных потерь при температуре $> 800^\circ\text{C}$).
- Д. **Последующая обработка:** очистка тигля (ультразвуковая, 40 кГц , остаточная $< 0,1 \text{ мкг}$). Техническое обслуживание прибора (раз в 3 месяца, стоимость $\$100$) Процесс должен быть чистым (пыль $< 0,1 \text{ мг/м}^3$).

Оптимизация основных параметров термогравиметрического анализа

- **Скорость нагрева:** $5\text{--}20^\circ\text{C/мин}$, слишком быстрые ($> 50^\circ\text{C/мин}$) колебания массы ($> 0,1\%$), слишком медленные ($< 2^\circ\text{C/мин}$) и низкая эффективность ($> 2 \text{ часа}$).
- **Качество образца:** $5\text{--}20 \text{ мг}$, слишком мало ($< 1 \text{ мг}$), слабый сигнал ($< 10 \text{ мкг}$), слишком много ($> 50 \text{ мг}$) и неравномерный нагрев ($> 5\%$).
- **Расход газа:** $10\text{--}100 \text{ мл/мин}$, слишком низкое ($< 5 \text{ мл/мин}$) окисление ($> 1\%$), слишком высокое ($> 200 \text{ мл/мин}$) рассеивание образца ($> 0,1\%$).
- **Температурный диапазон:** $25\text{--}1000^\circ\text{C}$, слишком узкое ($< 500^\circ\text{C}$) пропущенное разложение ($> 10\%$).
- **Материал тигля:** глинозем ($\text{Al} < 5 \text{ ppm}$), другие материалы (например, Pt) дороже ($> \$100/\text{шт.}$).

Преимущества и недостатки термогравиметрического анализа

- **Преимущества:** высокая чувствительность ($\pm 0,1 \mu\text{г}$), точное определение термической стабильности ($> 800^\circ\text{C}$) и влажности ($< 2 \text{ мас.}\%$). Подходит для порошков и пленок (выход $> 95\%$).
- **Недостатки:** высокие инвестиции ($\$5\text{--}\$200\,000/\text{юнит}$). Образец является разрушающим (не может быть использован повторно). Длительное время обнаружения ($1\text{--}2 \text{ часа/образец}$).
- **Применение:** ТГА обеспечивает надежную характеристику термической стабильности WO_3 (разложение $< 1 \text{ масс.}\%$) и анализ чистоты для оптимизации фотокаталитического материала.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Желтый триоксид вольфрама

Глава 9 Области применения желтого триоксида вольфрама

Вольфрам (WO_3) является ключевым соединением вольфрама, которое широко используется в вольфрамовых изделиях, катализаторах, электрохромных устройствах, фотокаталитических материалах и сенсорах благодаря своей высокой чистоте ($>99,9\%$), равномерному размеру частиц ($0,1-10$ мкм) и химической стабильности (кислотостойкость и щелочестойкость, pH 1–14). В вольфрамовых изделиях вольфрамовый желтый используется в качестве прекурсора, который преобразуется в высокоэффективный вольфрамовый порошок, вольфрамовую проволоку и вольфрамовую ленту (чистота $> 99,95\%$) путем восстановления, спекания и обработки, что отвечает потребностям освещения (срок службы > 2000 часов), электроники (проводимость $> 15\%$ IACS) и аэрокосмической промышленности (плотность > 19 г/см³).

9.1 Применение желтого триоксида вольфрама в вольфрамовых изделиях

вольфрамовый желтый (WO_3) является основным сырьем для производства вольфрамовых изделий, который преобразуется в вольфрамовый порошок (размер частиц $> 0,5-5$ мкм) путем восстановления водорода (H_2 , чистота 99,999%), а затем спекается, волочится или выковывается для получения вольфрамовой проволоки (диаметр 10–500 мкм) или вольфрамового бруска (длина 0,1–1 м), который широко используется в цементированном карбиде (твердость > 90 HRA), филаментные (прочность на разрыв > 2000 МПа) и высокотемпературные компоненты (термостойкость $> 2500^\circ C$). Высокая степень окисления (W^{6+}) и однородные частицы ($0,1-10$ мкм) триоксида желтого вольфрама способствуют эффективному восстановлению и обработке, а процесс требует строгого контроля температуры ($600-3000^\circ C$), атмосферы ($O_2 < 1$ ppm) и примесей (Fe, C < 50 ppm) для обеспечения эксплуатационных характеристик продукта

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(плотность > 19 г/см³, проводимость > 15% IACS). В этом разделе подробно обсуждаются конкретные области применения желтого триоксида вольфрама в приготовлении вольфрамового порошка, производстве вольфрамовой проволоки и производстве вольфрамовых прутков.

9.1.1 Применение желтого триоксида вольфрама в приготовлении вольфрамового порошка

Металлический вольфрам восстанавливается водородом с получением порошка металлического вольфрама (размер частиц 0,5–5 мкм, чистота > 99,95%), который используется для карбида вольфрама (твердость > 90 HRA), термического напыления (прочность связи > 50 МПа) и электронных компонентов (проводимость > 15% IACS). В процессе используется трубчатая восстановительная печь (модель RF-1200, нержавеющая сталь 316L, объем 10–100 л), использующая в качестве сырья желтый триоксид вольфрама (WO₃, чистота > 99,9%) и постепенно восстанавливающая его в атмосфере H₂: WO₃ → WO_{2.9} (600–700°C), WO_{2.9} → W (800–1000°C). Оборудование включает в себя нагревательный элемент (кремниевые углеродные стержни, 5–20 кВт), газораспределитель (апертура 0,1–1 мм), термостат (PID, точность ± 1°C) и систему очистки выхлопных газов (промывка водой + щелочь, рекуперация > 95%). Аналитическое оборудование включает в себя лазерный анализатор размера частиц (точность ± 1%) и анализатор кислорода (предел обнаружения < 10 ppm).

Процесс работы вольфрамового порошка с получением желтого триоксида вольфрама

После просеивания (200 меш, остаток < 1%) и сушки (100°C, 2 часа, влажность < 0,1%) желтый триоксид вольфрама (0,1–100 кг, размер частиц 0,1–10 мкм) равномерно распределяли по глиноземным лодочкам (чистота > 99,5%, толщина 1–5 мм, плотность загрузки 0,5–1 г/см³) и помещали в печь. Корпус печи вакуумировали до < 10 Па, H₂ (расход 10–50 л/мин, чистота > 99,999%), нагревали до 600–700°C при 5–10°C/мин, инкубировали 1–2 часа, затем поднимали до 800–1000°C, изолировали 2–4 часа, общее время восстановления 4–8 часов, выход > 95%. Охлажденный до < 100°C (H₂ атмосфера, 5–10°C/мин), вольфрамовый порошок удаляли и просеивали (100–400 меш, размер частиц 0,5–5 мкм). С помощью лазерного анализатора размера частиц и ИСП-МС определяли размер частиц (отклонение < ± 10%), содержание O (< 0,1 мас.%) и примеси (Fe, Na < 50 ppm). Корпус печи продувался N₂ (остаточный < 0,1 мг/см²), отходящие газы промывались и восстанавливались (> 95%), а весь процесс проветривался (объем воздуха 500 м³/ч, пыль < 1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров для производства вольфрамового порошка из желтого триоксида вольфрама

Температуру восстановления контролировали на уровне 600–1000°C, при этом слишком высокая (> 1100°C) приводила к росту зерна (> 10 мкм) и слишком низкая (< 500°C) остаточная WO₂ (> 1%). Расход H₂ поддерживается на уровне 10–50 л/мин, слишком высокий (> 100 л/мин) приводит к отходящим газам (> 10%), а слишком низкий (< 5 л/мин) удлиняет время восстановления (> 12 часов). Толщина заряда была установлена на уровне 1–5 мм, а избыточная толщина (> 10 мм)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

вызывала неравномерное уменьшение ($O > 0,2$ масс.). Скорость нагрева оптимизирована до $5-10$ °C/мин, а слишком высокая скорость (> 20 °C/мин) вызывает агломерацию порошка ($> 5\%$). Глинозем используется для предотвращения загрязнения, а очистка выхлопных газов должна обеспечивать коэффициент восстановления $> 95\%$ (выбросы < 1 мг/м³).

Преимущества и недостатки вольфрамового порошка, получаемого из желтого триоксида вольфрама

К преимуществам вольфрамового порошка, приготовленного из желтого триоксида вольфрама, относятся высокая эффективность восстановления (выход $> 95\%$), отличная чистота ($> 99,95\%$) и контролируемый размер частиц ($0,5-5$ мкм), зрелый процесс, пригодный для массового производства ($10-100$ кг/партия), а также удовлетворение потребностей карбида вольфрама и напыления (объем рынка > 500 миллионов долларов США/год). Недостатки вольфрамового порошка, приготовленного из желтого триоксида вольфрама, заключаются в том, что расход энергии высокий ($1-5$ кВт·ч/кг), использование H_2 нуждается в строгом безопасном регулировании (утечка < 1 ppm), а мелкодисперсный порошок ($< 0,5$ мкм) легко агломерируется ($> 5\%$), что сказывается на однородности.

9.1.2 Применение желтого триоксида вольфрама в производстве вольфрамовой проволоки

Вольфрам восстанавливают до вольфрамового порошка (размер частиц $0,5-5$ мкм) и превращают в вольфрамовую нить (диаметр $10-500$ мкм) методом прессования, спекания,ковки и волочения проволоки, которая используется в лампах накаливания (срок службы > 2000 часов), электронной эмиссии (излучательная способность $> 90\%$) и нагревательных элементах (термостойкость > 2000 °C). Печь для спекания (модель SF-3000, графитовый под, объем $10-50$ л) работает в атмосфере H_2 ($5-20$ л/мин) и нагревается до $2500-3000$ °C. Волочильная машина (модель DM-500) оснащена алмазной матрицей (апертура $10-500$ мкм), системой смазки (графитовая эмульсия, расход $0,1-0,5$ л/мин) и печью отжига (резистивный нагрев, $1000-1500$ °C). Аналитическое оборудование включает в себя универсальную испытательную машину (точность ± 1 МПа) и СЭМ (шероховатость поверхности $Ra < 0,1$ мкм).

Технологический процесс вольфрамового производства вольфрамовой нити

Вольфрамовый порошок ($0,1-1$ кг, $O < 0,1$ мас.%), приготовленный из желтого триоксида вольфрама, просеивают (200 меш, остаточный $< 1\%$) и прессуют в полосы (10 МПа, плотность > 10 г/см³). Полосы помещают в печь для спекания и нагревают до $2500-3000$ °C при $10-20$ °C/мин в течение $1-20$ часов H_2 ($5-20$ л/мин, чистота $> 99,999\%$) и изолируют в течение $1-2$ часов для изготовления вольфрамовых заготовок (плотность 19 г/см³). Вольфрамовые заготовки ковываются методом ротационнойковки ($1500-1800$ °C) в прутки (диаметр $1-5$ мм) и волочится на волочильных машинах (штампы $10-500$ мкм, скорости $0,1-1$ м/с, графитовая эмульсия $0,1-0,5$ г/м²). Вольфрамовая нить изготавливается каждые $4-6$ циклов волочения ($10-1500$ °C, $10-30$ секунд) с общим циклом волочения $10-50$ раз. Прочность на разрыв (> 2000 МПа), шероховатость

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

поверхности ($Ra < 0,1$ мкм) и электропроводность ($> 15\%$ IACS) измеряли с помощью универсальной испытательной машины, четырехзондового метода и SEM. Очистка вольфрамовых нитей (деионизированная вода, остаточный $< 0,1$ мг/см²), декарбонизация печи (продувка N₂, C < 50 ppm), вентиляция (объем воздуха 1000 м³/ч).

Оптимизация ключевых параметров для производства вольфрамовой нити

Температура спекания контролируется на уровне 2500–3000 °C, при этом слишком высокая (> 3100 °C) приводит к слишком крупным зернам (> 50 мкм), слишком низкой (< 2400 °C) и недостаточной плотности (< 18 г/см³). Расход H₂ был установлен на уровне 5–20 л/мин, а слишком низкий (< 2 л/мин) вызывал окисление (O $> 0,2$ мас.%). Скорость волочения была оптимизирована до 0,1–1 м/с, а скорость обрыва проволоки ($> 5\%$) увеличена на слишком высокую скорость (> 2 м/с). Температура отжига поддерживается на уровне 1000–1500 °C, а если она слишком высока (> 1600 °C), пластичность ($< 1\%$) будет снижена. Количество смазки контролируется на уровне 0,1–0,5 г/м², а слишком малое ($< 0,05$ г/м²) вызывает появление царапин на поверхности ($Ra > 0,2$ мкм). Форма изготавливается из алмаза (срок службы > 1000 часов) для обеспечения отклонения диаметра отверстия на $< 5\%$.

Преимущества и недостатки производства вольфрамовой проволоки из желтого триоксида вольфрама

Вольфрамовая нить, полученная из триоксида желтого вольфрама, обладает высокой прочностью (> 2000 МПа) и длительным сроком службы (> 2000 часов), управляемым процессом, пригодна для тонкой обработки (диаметр < 10 мкм), а также удовлетворяет потребности ламп накаливания (яркость > 10 лм/Вт) и вакуумных трубок (излучательная способность $> 90\%$) (выход $> 90\%$). Однако чрезвычайно высокое энергопотребление (10–50 кВт·ч/кг), высокие затраты на волочильные матрицы и дополнительные инвестиции в управление безопасностью H₂ ограничивают производство с низкой себестоимостью.

9.1.3 Применение желтого триоксида вольфрама при изготовлении вольфрамовых прутков

Вольфрам измельчают до вольфрамового порошка (размер частиц 0,5–5 мкм) и прессуют, спекают и выковывают в вольфрамовые полосы (ширина 10–100 мм, длина 0,1–1 м) для использования в авиационных противовесах (плотность > 19 г/см³), высокотемпературных печах (термостойкие > 2500 MISSc) и медицинских экранах (коэффициент абсорбции $> 95\%$). Печь для спекания (тип SF-3000, объем 50–200 л) работает в паре с ковочной машиной (тип HF-500, гидравлическое давление 10–50 МПа, графитовая форма), а полировальная машина (мощность 1–5 кВт, шлифовальный круг 1000–2000 меш) оптимизирует поверхность ($Ra < 0,5$ мкм). В состав аналитического оборудования входят плотномер (точность $\pm 0,01$ г/см³) и твердомер (точность ± 1 HRA).

Процесс работы вольфрамового прутка с получением желтого триоксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Вольфрамовый порошок (1–10 кг, чистота >99,95%) сушили (100°C, влажность <0,1%), а затем прессовали в заготовку (20 МПа, плотность > 10 г/см³). Заготовку помещают в печь для спекания и нагревают до 2500–3000°C при 10–20°C/мин в течение 2–4 часов путем пропускания H₂ (10–50 л/мин, чистота >99,999%) и изолируют в течение 2–4 часов для получения вольфрамовых слитков (плотность > 19 г/см³). Вольфрамовые слитки нагревают до 1500–2000 °C и ковывают (давление 10–50 МПа, скорость деформации 10–20%/раз) или прокатывают (1200–1800°C, скорость 0,1–0,5 м/с) в полосы. Полировка вольфрамовой полосы (шлифовальный круг 1000–2000 меш, Ra <0,5 мкм), очистка (деионизированная вода, остаточный < 0,1 мг/см²). Плотность (>19,2 г/см³), твердость (>70 HRA) и размер зерна (<50 мкм) измеряли с помощью плотномера, твердомера и SEM. Очистка печи (продувка N₂, C<50 ppm), рекуперация выхлопных газов (>95%), контрольная пыль вентиляции (1000 м³/ч, <1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров при производстве вольфрамовых прутков из желтого триоксида вольфрама

Температура спекания была установлена на уровне 2500–3000 °C, слишком низкая (<2400 °C), что привело к высокой пористости (>1%), слишком высокой (>3100 °C) и слишком крупным зернам (>50 μм). Температураковки контролируется на уровне 1500–2000 °C, а слишком высокая (>2100 °C) приводит к образованию трещин на границе зерен (>2%). Давлениековки оптимизируют до 10–50 МПа, а если оно слишком низкое (<5 МПа), то деформация недостаточна (<10%). Шлифовальный круг полировального составляет 1000–2000 меш, а шероховатость поверхности сверхгрубого (<500 меш) — Ra>1 мкм. Чистота H₂ поддерживается на уровне > 99,999% (O₂<1 ppm) и предотвращается окисление (O>0,1 мас.%). Целевая плотность > 19,2 г/см³, что меньше 19 г/см³ (< 2000 МПа).

Преимущества и недостатки производства вольфрамовой ленты из вольфрама

Вольфрамовые ленты, изготовленные из желтого триоксида вольфрама, имеют высокую плотность (>19,2 г/см³), высокую термостойкость (>2500°C), стабильный процесс, пригодны для крупногабаритной обработки (длина >1 м), а также отвечают требованиям авиационного противовеса (отклонение массы <±1%) и высокотемпературного электрода (срок службы > 5000 часов) (выход > 90%). Однако чрезвычайно высокое энергопотребление (20–100 кВтч/кг), большие инвестиции в оборудование и длительное время цикла (>24 часа/партия) увеличивают производственные затраты.

9.1.4 Применение желтого триоксида вольфрама в вольфрам-медном сплаве

Вольфрамовый порошок (размер частиц 0,5–5 мкм, чистота > 99,95%) получают путем восстановления водорода, который смешивают с медным порошком и спекают для получения вольфрамового медного сплава (W-Cu, W содержание 50–90 мас.%), который используется для электродов (проводимость > 30% IACS), радиатора (теплопроводность > 200 Вт/м·К) и электрических контактов (сопротивление дуге > 10 000 раз). Низкое содержание примесей (Fe<50

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ppm) и однородные зерна желтого триоксида вольфрама обеспечивают высокую плотность (теоретическую плотность >98%) и эксплуатационную стабильность (прочность на разрыв > 500 МПа) сплава. Порошок вольфрама готовится в трубчатой восстановительной печи (модель RF-1200, объем 10–100 л), а легирование завершается в печи для спекания (модель SF-2000, объем 10–50 л). Оборудование включает в себя смеситель (50–200 об/мин), пресс (10–50 МПа), печь для спекания (нагревательный элемент графит, 10–30 кВт) и аналитические приборы, такие как измеритель проводимости (точность $\pm 1\%$ МАКО) и РЭМ (разрешение < 1 мкм).

Процесс работы вольфрама с получением вольфрамового медного сплава

После просеивания (200 меш, остаток < 1%) и сушки (100 °C, 2 часа, влажность < 0,1%) желтый триоксид вольфрама (чистота 0,1 кг > 99,5 мм) помещали в чашку из глинозема (чистота > 99,5%, толщина 1–5 мм), вакуумировали до <10 Па в восстановительной печи, нагревали до 600 при 5–10 °C/мин через H₂ (10–50 л/мин, чистота >9999%), и нагретый до 600– при 5–10°C/мин. Вольфрамовый порошок (размером частиц 0,5–5 мкм, выходом >95%) готовили при 700°C (инкубировали 1–2 часа), а затем до 800–1000°C (инкубировали 2–4 часа). Вольфрамовый порошок смешивали с порошком меди высокой чистоты (Cu>99,9%, размер частиц 1–10 мкм, W:Cu=50:50 до 90:10 мас.%) в смесителе (50–200 об/мин, 2–4 часа, отклонение однородности <5%). Смешанный порошок прессуют в заготовку (10–50 МПа, плотность >8 г/см³) и спекают в атмосфере H₂ (1000–1400 °C, 5–10°C/мин, выдерживают 1–3 часа) с получением вольфрамо-медного сплава (плотность > 14 г/см³). Измеряли полировку сплава (шлифовальный круг 1000 меш, Ra < 0,5 мкм), электропроводность (>30% IACS), теплопроводность (>200 Вт/м·К) и микроструктуру (зерно < 10 мкм). Очистка печи (продувка N₂, остаточный <0,1 мг/см²), рекуперация отходящих газов (>95%), контроль контроля пыли (500 м³/ч, <1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров для вольфрамового производства вольфрамовых медных сплавов

Восстановительную температуру поддерживают на уровне 600–1000 °C, слишком высокую (> 1100 °C) крупную (>10 мкм) температуру зерна и слишком низкую (<500 °C) остаточную массу зерна (>1%). Расход H₂ контролируется на уровне 10–50 л/мин, а при слишком низком уровне (<5 л/мин) снижение происходит медленно (>12 часов). Время смешивания составляет 2–4 часа, слишком короткое (<1 час) и неравномерное (отклонение >10%). Температура спекания составляет 1000–1400°C, слишком высокая (>1500°C) испарение меди (>5%), слишком низкая (<900°C) и низкая плотность (<95%). Давление прессования составляет 10–50 МПа, а при слишком малом (<5 МПа) сырое тело рыхлое (пористость >5%). Для предотвращения загрязнения используется глинозем (Al<50 ppm).

Преимущества и недостатки вольфрамо-медного сплава, полученного из желтого триоксида вольфрама

Преимуществами вольфрамового медного сплава, полученного из желтого триоксида вольфрама,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

являются высокая электропроводность ($>30\%$ IACS) и теплопроводность (>200 Вт/м·К), плотность, близкая к теоретическому значению ($>98\%$), пригодность для электрических контактов и теплоотвода (срок службы $> 10\ 000$ раз). Гибкость процесса благодаря регулируемому соотношению W:Cu (от 50:50 до 90:10). К недостаткам можно отнести высокое энергопотребление спекания (5–20 кВт·ч/кг), контролируемое испарение меди (увеличение стоимости на 10%) и высокие требования к однородности смешивания (отклонение $>$ снижение производительности на 5%). Вольфрамовый медный сплав, приготовленный из желтого триоксида вольфрама, отвечает потребностям электроники и авиации.

9.1.5 Применение желтого триоксида вольфрама в сплаве вольфрам-никель-железо

Вольфрам получают путем восстановления вольфрамового порошка, который смешивают с никелевым (Ni) и железным (Fe) порошком и спекают для получения вольфрамового никель-железного сплава (W-Ni-Fe, содержание W 85–95 мас.%), который используется для авиационного противовеса (плотность > 17 г/см³), радиационной защиты (коэффициент поглощения $> 90\%$) и военного (проникающий > 100 мм стали).

Высокая чистота ($>99,9\%$) и мелкие частицы (0,1–10 мкм) вольфрама обеспечивают высокую плотность ($>17,5$ г/см³) и механические свойства (прочность на разрыв > 800 МПа) сплава. В процессе используется восстановительная печь (модель RF-1200) и вакуумная печь для спекания (модель VF-1500, объем 10–50 л). Оборудование включает в себя смеситель (50–200 об/мин), пресс (20–100 МПа), вакуумный насос (скорость откачки >100 л/с, $<10^{-3}$ Па) и аналитические приборы, такие как плотномер ($\pm 0,01$ г/см³) и твердомер (± 1 HRA).

Процесс работы вольфрама с получением вольфрама, никель-железного сплава

После просеивания (200 меш, остаток $< 1\%$) и сушки (100 °C, влажность $<0,1\%$) готовили вольфрамовый порошок (0,5–5 мкм, выход $>95\%$) путем помещения его в чашку из глинозема (толщина 1–5 мм), пропуская H₂ (10–50 л/мин) в восстановительной печи, а затем до 800–1000 °C (выдерживая 2–4 часа). Вольфрамовый порошок смешивали с никелевым порошком (Ni $>99,9\%$, 1–10 мкм), порошком железа (Fe $>99,9\%$, 1–10 мкм, W:Ni:Fe=90:7:3 до 95:3,5:1,5 мас.% (50–200 об/мин, 2–4 ч, отклонение $<5\%$). Смешанный порошок прессуют (20–100 МПа, плотность >8 г/см³) и спекают в вакуумной печи ($<10^{-3}$ Па) (1300–1500 °C, 5–10°C/мин, выдерживают 1–2 часа) с образованием сплава (плотность $> 17,5$ г/см³). Обнаружена полировка сплава (шлифовальный круг 1000 меш, Ra $< 0,5$ мкм), плотность ($>17,5$ г/см³), твердость (>30 HRA) и микроструктура (зернистость < 20 мкм). Очистка печи (продувка N₂, остаточный $<0,1$ мг/см²), контроль вентиляции от пыли (500 м³/ч, < 1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров при производстве вольфрамовых никелево-железных сплавов из желтого триоксида вольфрама

Температура восстановления составляет 600–1000 °C, а при слишком высокой (>1100 °C) зерно

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

слишком крупное ($>10\text{ }\mu\text{m}$). Время смешивания составляет 2–4 часа, слишком короткое ($<1\text{ час}$) и неравномерное (отклонение $>10\%$). Температура спекания составляет $1300\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, слишком высокая ($>1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) испарение Ni/Fe ($>5\%$), слишком низкая ($<1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низкая плотность ($<17\text{ г/см}^3$). Степень вакуума составляет $<10^{-3}\text{ Па}$, а степень окисления ($\text{O}>0,1\text{ мас.}\%$) слишком высока ($>10^{-2}\text{ Па}$). Давление прессования составляет 20–100 МПа, при слишком малом ($<10\text{ МПа}$) сырое тело рыхлое (пористость $>5\%$). Чистота $\text{H}_2>99,999\%$ ($\text{O}_2<1\text{ ppm}$) для предотвращения загрязнения.

Преимущества и недостатки вольфрама в производстве вольфрамового никелево-железного сплава

Вольфрамо-никелевый сплав, полученный из желтого триоксида вольфрама, имеет высокую плотность ($>17,5\text{ г/см}^3$), отличную прочность ($>800\text{ МПа}$), подходит для противовеса и экранирования (коэффициент поглощения $>90\%$), стабильный процесс и регулируемое соотношение Ni:Fe (от 7:3 до 3,5:1,5). К недостаткам можно отнести высокое энергопотребление (10–30 кВт·ч/кг) при вакуумном спекании, точный контроль испарения Ni/Fe и более низкую ударную вязкость сплава по сравнению с чистым вольфрамом (вязкость разрушения $<10\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Желтовольфрамовые сплавы отвечают потребностям аэрокосмической и военной промышленности.

9.1.6 Применение желтого триоксида вольфрама в твердом сплаве

Вольфрамовый желтый восстанавливается до вольфрамового порошка, который смешивается с карбидом вольфрама (WC) и кобальтом (Co) и спекается для получения цементированного карбида (WC-Co, W содержание $>80\text{ мас.}\%$), который используется в режущем инструменте (твердость $>90\text{ HRA}$), формах (износостойкость $>10^6$ раз) и карьерных сверлах (ударная вязкость $>10\text{ Дж/см}^2$). Мелкие частицы карбида вольфрама (0,1–10 мкм) обеспечивают однородность карбида вольфрама (размер частиц 0,5–2 мкм) и свойства сплава (прочность на изгиб $>2000\text{ МПа}$). В процессе используется восстановительная печь (модель RF-1200), шаровая мельница (100–300 об/мин) и вакуумная печь для спекания (модель VF-1500). Оборудование включает в себя пресс (20–100 МПа), вакуумный насос ($<10^{-3}\text{ Па}$) и аналитические приборы, такие как твердомер ($\pm 1\text{ HRA}$) и СЭМ (разрешение $<1\text{ мкм}$).

Технологический процесс производства триоксида вольфрама желтого вольфрама из цементированного карбида

После просеивания (200 меш, остаточный $<1\%$) и сушки ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, влажность $<0,1\%$) готовили вольфрамовый порошок (0,5–5 мкм, выход $>95\%$) путем пропускания H_2 (10–50 л/мин) в восстановительной печи и нагрева до $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (выдержка 1–2 часа), а затем до $800\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (выдержка 2–4 часа). Вольфрамовый порошок смешивали с графитовым порошком ($\text{C}>99,9\%$, 1–10 мкм) ($\text{W:C}\approx 94:6\text{ мас.}\%$) и карбонизировали в графитовой печи ($1600\text{--}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_2 атмосфера) для получения WC (размер частиц 0,5–2 мкм). Туалет с порошком кобальта ($\text{Co}>99,9\%$, 1–5 мкм, $\text{WC:Co}=80:20\text{--}95:5\text{ мас.}\%$) в шаровой мельнице мокрого помола (этанол, 100–300 об/мин, 6–12 ч,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

отклонение однородности $<5\%$). Суспензия высушивается ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$, влажность $<0,1\%$), прессуется ($20\text{--}100\text{ МПа}$, плотность $>8\text{ г/см}^3$) и спекается в вакуумной печи ($<10^{-3}\text{ Па}$) ($1350\text{--}1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$, выдерживается $1\text{--}2$ часа) для получения твердого сплава (плотность $>14\text{ г/см}^3$). Испытывали полировку сплава (шлифовальный круг 2000 меш, $R_a < 0,5\text{ мкм}$), твердость ($>90\text{ HRA}$), прочность на изгиб ($>2000\text{ МПа}$) и размер зерна ($<2\text{ мкм}$). Очистка печи (продувка N_2 , остаточный $<0,1\text{ мг/см}^2$), контроль вентиляции от пыли ($500\text{ м}^3/\text{ч}$, $<1\text{ мг/м}^3$).

Оптимизация ключевых параметров при производстве карбида вольфрама

Температура восстановления составляет $600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при слишком высокой ($>1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) зерно слишком крупное ($>10\text{ }\mu\text{м}$). Температура карбонизации составляет $1600\text{--}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, а слишком низкая ($<1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) карбонизация неполная ($\text{WC}<95\%$). Время помола шара составляет $6\text{--}12$ часов, и оно слишком короткое (<4 часа) и неравномерное (отклонение $>10\%$). Температура спекания составляет $1350\text{--}1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, слишком высокая ($>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) для роста зерна ($>5\text{ }\mu\text{м}$), слишком низкая ($<1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низкая плотность ($<95\%$). Степень вакуума составляет $<10^{-3}\text{ Па}$, а степень окисления ($\text{O}>0,1\text{ мас.}\%$) слишком высока ($>10^{-2}\text{ Па}$). Давление прессования $20\text{--}100\text{ МПа}$, слишком низкое ($<10\text{ МПа}$) и высокая пористость.

Преимущества и недостатки вольфрама при производстве карбида вольфрама

Карбид вольфрама, полученный из желтого триоксида вольфрама, обладает высокой твердостью ($>90\text{ HRA}$), высокой износостойкостью (в $>10^6$ раз), подходит для резки и добычи полезных ископаемых (срок службы >1 год), управляемым процессом, гибким соотношением $\text{WC}:\text{Co}$ (от $80:20$ до $95:5$). К недостаткам можно отнести высокое энергопотребление ($10\text{--}30\text{ кВтч/кг}$), высокую стоимость кобальта (20 долл. США/кг) и точный контроль мокрого измельчения и спекания (отклонение $>5\%$ для снижения прочности). Карбид вольфрама, полученный из желтого триоксида вольфрама, отвечает потребностям инструментальной промышленности.

9.2 Применение желтого триоксида вольфрама в области окружающей среды

Будучи широкозонным полупроводником, вольфрам (WO_3) генерирует электронно-дырочные пары (время жизни $>1\text{ нс}$) под воздействием ультрафиолета или видимого света, катализирует окисление органических загрязнителей (например, ЛОС, NO_x) или восстановление ионов тяжелых металлов (например, Cr^{6+}), а также осуществляет очистку воздуха (скорость разложения ЛОС $>85\%$) и очистку сточных вод (скорость удаления ХПК $>90\%$). Его высокая удельная площадь поверхности ($>50\text{ м}^2/\text{г}$) и поверхностная активность (скорость адсорбции $>80\%$) повышают эффективность удаления загрязнений. Процесс требует контроля интенсивности источника света ($>10\text{ мВт/см}^2$), морфологии катализатора (размер пор $5\text{--}100\text{ нм}$) и условий реакции ($\text{pH } 4\text{--}10$, температура $20\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$) для обеспечения каталитической эффективности (квантовый выход $>5\%$) и стабильности ($100\text{ циклов}>$, потеря активности $<10\%$ после 100 циклов).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

9.2.1 Применение желтого триоксида вольфрама при очистке воздуха

Желтый триоксид вольфрама разлагает летучие органические соединения (ЛОС, такие как толуол, формальдегид, в концентрации <100 ppm), оксиды азота (NO_x , <10 ppm) и бактерии (степень стерилизации $>99\%$) в воздухе путем фотокаталитического окисления, а также используется для очистки воздуха в помещениях (скорость удаления $\text{PM}_{2.5}$ $>80\%$) и очистки промышленных отходящих газов (выбросы <1 мг/м³). Запрещенная зона (2,6–2,8 эВ) триоксида желтого вольфрама позволяет эффективно производить активные формы кислорода (АФК) в ультрафиолетовом свете (<400 нм) или легированном видимом свете (400–700 нм). $\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$, загрязняющие вещества разложения (степень минерализации толуола $>85\%$). В качестве катализатора используется фотокаталитический реактор (модель PCR-500) с использованием тонкой пленки WO_3 (толщина 10–1000 нм) или нанопорошка (размер частиц 20–200 нм). Оборудование включает в себя источник света (УФ-лампа или светодиод, мощность 10–100 Вт), реакционную камеру (кварцевую, объем 0,1–10 л), систему управления воздушным потоком (расход 10–100 л/мин), а также аналитические приборы, такие как газовая хроматография (ГХ, предел обнаружения $<0,1$ ppm) и счетчик колоний (точность $\pm 1\%$).

Вольфрам в системах очистки воздуха

Нанопорошки желтого стекла (0,1–1 г, чистота $>99,9\%$) наносят на носитель (стекловолокно, площадь 10–100 см², пористость $>50\%$) методом напыления или пропитки, или тонкие пленки WO_3 (нанесенные на стекло FTO, 10–1000 нм). Катализатор очищали (этанол, остаточный $<0,1$ мг/см²) и помещали в реакционную камеру (кварц, чистота $>99,5\%$) и герметизировали (скорость утечки воздуха $<0,01$ л/мин). Вводится загрязненный воздух (толуол 10–100 ppm, NO_x <10 ppm, влажность 30–70%) и регулируется расход воздуха (10–100 л/мин, время пребывания 1–10 секунд). Скорость деградации составила $>85\%$ при включении УФ-лампы (365 нм, 10–50 мВт/см²) или видимого светодиода (450 нм, 20–100 мВт/см²) при включении на 1–4 часа. Концентрацию загрязняющих веществ контролировали с помощью ГХ (погрешность $\leq \pm 1\%$), а скорость стерилизации определяли с помощью счетчика колоний ($>99\%$). Регенерация катализатора (сушка при 100°C, 2 ч, восстановление активности $>95\%$), очистка реакционной камеры (деионизированная вода, остаточный $<0,1$ мг/см²). Процесс должен быть проветриваемым (500 м³/ч) и пылеулавливаемым (<1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров вольфрама в системах очистки воздуха

Интенсивность источника света контролируется на уровне 10–50 мВт/см², при этом слишком высокая (>100 мВт/см²) вызывает фотокоррозию (потеря активности $>10\%$), а слишком низкая (<5 мВт/см²) разрушается медленно ($<50\%$). WO_3 имеет размер частиц 20–200 нм и слишком велик (>500 нм) при низкой удельной площади поверхности (<20 м²/г). Скорость воздушного потока составляет 10–100 л/мин, а время контакта короткое ($<70\%$), если он слишком быстрый (>200 л/мин). Влажность 30–70%, слишком высокая ($>90\%$), конкуренция поверхностной адсорбции (эффективность $<60\%$), слишком низкая ($<20\%$). Меньше производства $\text{OH}^\cdot$. Время реакции

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

составляет 1–4 часа, а разложение происходит неполно (<50%), если оно слишком короткое (<0,5 часа). Пористость носителя > 50%, засорение менее 30% (эффективность <70%).

Преимущества и недостатки вольфрамового желтого цвета в системах очистки воздуха

Преимущества желтого триоксида вольфрама в очистке воздуха включают высокую эффективность разложения (ЛОС >85%, NO_x >80%), отличный эффект стерилизации (>99%) и стабильность цикла (> 100 циклов, потери <10%), что делает его пригодным для внутреннего и промышленного применения. Легирование (например, Ti, N) может быть масштабировано до видимого света (увеличение эффективности на 20%). Недостатком является то, что нанопорошок легко агломерируется (>5%) из-за зависимости от ультрафиолетового излучения и нуждается в регулярной регенерации. Вольфрамовый фотокатализ удовлетворяет потребности в очистке воздуха (коэффициент удаления PM_{2,5} >80%).

9.2.2 Применение желтого триоксида вольфрама при очистке сточных вод

Желтый триоксид вольфрама используется для очистки промышленных сточных вод (коэффициент удаления ХПК >90%) и очистки бытовых сточных вод (ООО<10 мг/л) путем фотокаталитического окисления и разложения органических загрязнителей (например, красителей, фенолов, концентрация <100 мг/л), восстановления тяжелых металлов (например, Cr⁶⁺, <10 мг/л) или стерилизации (коэффициент удаления кишечной палочки >99%). Высокий окислительный потенциал (+2,7 В по сравнению с NHE), катализируемый WO₃ для генерации ·OH (концентрация > 1 мкмоль/л), минерализованное органическое вещество (скорость разложения красителя >90%), восстановленное Cr⁶⁺ до Cr³⁺ (коэффициент преобразования > 95%). В качестве катализатора используется фотокаталитический реактор (модель PWR-1000) с использованием нанопорошков WO₃ (20–200 нм) или композитных материалов (например, WO₃/TiO₂). Оборудование включает в себя источник света (УФ-лампа, 50–200 Вт), мешалку (100–500 об/мин), реакционную ячейку (стекло, объем 0,5–10 л), а также аналитические приборы, такие как анализатор ООУ (предел обнаружения < 0,1 мг/л) и ИСП-МС.

Процесс эксплуатации вольфрама в системах очистки сточных вод

Желтый порошок (0,1–2 г, чистота>99,9%) диспергируют в деионизированной воде (0,1–1 г/л, проводимость<10 мкСм/см) или поддерживают на носителе (активированный уголь, 10–100 см²). Катализатор подвергали ультразвуковой очистке (40 кГц, 10 мин, остаточное <0,1 мг/см²) и добавляли в реакционный резервуар (стекло, чистота> 99,5%). Впрыскивание сточных вод (красители, такие как метиленовый синий 10–100 мг/л, Cr⁶⁺<10 мг/л, pH 4–7, 500 мл–10 л), перемешивание (100–500 об/мин, отклонение однородности <5%). Скорость деградации составила >90% при включении УФ-лампы (365 нм, 10–100 мВт/см²) и реакции в течение 1–6 часов. Анализатор ООУ контролировал ХПК (<20 мг/л), ИСП-МС обнаруживал Cr⁶⁺ (<0,1 мг/л), а счетчик колоний проверял скорость стерилизации (>99%). Фильтрация катализатора (мембрана из ПТФЭ, 0,45 мкм, восстановление >98%), регенерация (сушка при 100°C, 2 ч, восстановление

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

активности >95%). Очистка бака реактора (деионизированная вода, остаточный < 0,1 мг/см²), вентиляция для борьбы с пылью (500 м³/ч, < 1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров вольфрама в системах очистки сточных вод

Интенсивность источника света составляет 10–100 мВт/см², при этом катализатор деактивируется (>10%), если она слишком высока (>200 мВт/см²), а скорость деградации низкая (<60%) — если она слишком низкая (<5 мВт/см²). Концентрация WO₃ 0,1–1 г/л, слишком высокая (>2 г/л) светозащитная (эффективность <70%), слишком низкая (<0,05 г/л) и недостаточная активность (<50%). pH 4–7, слишком высокий (>9) · Образование OH низкое (<0,5 мкмоль/л), а катализатор растворяется (>1%) при слишком низком уровне (<3). Скорость перемешивания 100–500 об/мин, слишком низкое (<50 об/мин) осаждение (отклонение >10%). Время реакции составляет 1–6 часов, а разложение происходит неполным (<50%), если оно слишком короткое (<0,5 часа). Удельная площадь поверхности носителя > 100 м²/г, а скорость адсорбции низка (<60%) ниже 50 м²/г.

Преимущества и недостатки вольфрама в системах очистки сточных вод

К преимуществам желтого триоксида вольфрама при очистке сточных вод можно отнести высокую скорость разложения (органический > 90%, Cr⁶⁺>95%), отличный стерилизационный эффект (>99%) и экологичность (отсутствие вторичного загрязнения), пригодность для очистки промышленных сточных вод (ХПК<20 мг/л) и питьевой воды (ООО<10 мг/л). Композитный WO₃ (например, WO₃/g-C₃N₄) улучшает реакцию видимого света (на 30% эффективнее). К недостаткам можно отнести то, что фотокаталитическая эффективность ограничена источником света (стоимость УФ-ламп > \$100/шт.), рекуперация катализатора сложная (стоимость фильтрации составляет > \$20/партия), а эффективность нейтральных или щелочных водоемов низкая (<70%). Вольфрамовый фотокатализ удовлетворяет спрос на очистку сточных вод (рынок > 50 миллионов долларов США/год).

9.3 Применение желтого триоксида вольфрама в области «умных» материалов

Использование триоксида желтого вольфрама (WO₃) в «умных» материалах основано на его полупроводниковых свойствах (запрещенная зона 2,6–2,8 эВ) и обратимых окислительно-восстановительных свойствах (W⁶⁺↔W⁵⁺). В электрохромных устройствах WO₃ управляет интеркаляцией/экстракцией ионов (например, H⁺, Li⁺) электрическим полем для достижения переключения цвета (прозрачный ↔ синий, 70% >изменение коэффициента пропускания). В газовых датчиках поверхность WO₃ реагирует с целевым газом (например, NO₂, H₂S) на изменение сопротивления (чувствительность >100) для мониторинга окружающей среды (предел обнаружения <1 ppm). Процесс требует контроля толщины пленки (10–1000 нм), морфологии (пористость>50%) и легирования (Ti, Ni<5 масс.%) для обеспечения производительности (время отклика < 10 секунд, стабильность цикла > 1000 циклов).

9.3.1 Применение желтого триоксида вольфрама в электрохромных устройствах

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Вольфрамовый желтый используется в качестве основного слоя, изменяющего цвет в электрохромных устройствах, где ионная интеркаляция (например, $\text{Li}^+:\text{WO}_3 + x\text{Li}^+ + xe^-$) инициируется приложением электрического поля ($\pm 3 \text{ В}$). $\leftrightarrow \text{Li}_x\text{WO}_3$) для регулировки светопропускания (400–800 нм, вариация $>70\%$) для умных окон (энергосбережение $>20\%$), автомобильных зеркал (антибликовое $>80\%$) и дисплеев (контрастность $> 100:1$). Ключевыми факторами являются высокая эффективность окрашивания ($>50 \text{ см}^2/\text{С}$) и стабильность цикличности (> 1000 циклов, затухание $< 10\%$) пленок WO_3 (толщина 10–1000 нм). Тонкие пленки WO_3 получают магнетронным распылением (тип MS-600) или золь-гель методом, включая распылитель (мощность 100–500 Вт), печь для отжига (300–500 °C), электрохимическую испытательную систему (потенциометрический $\pm 0,001 \text{ В}$) и аналитические приборы, такие как УФ-ВИД спектрофотометр.

Вольфрам в электрохромных устройствах

Желто-вольфрамовый порошок (0,1–1 г, чистота $>99,9\%$ чистоты) или вольфрамовая мишень (чистота $>99,95\%$, диаметр 50–100 мм) используется магнетронным распылением для нанесения тонких пленок WO_3 (расстояние основания мишени 50–100 мм, $\text{Ar}:\text{O}_2=4:1$, давление 0,1–1 Па, время осаждения 10–60 минут, толщина 10–1000 нм) на стекле FTO (стойкость 10–20 $\Omega/\text{кв.м.}$, площадь 10–1000 см^2). Пленочный отжиг (300–500°C, воздух, 1–2 часа, кристаллизация $>80\%$). Альтернативно, прекурсор WO_3 (например, WCl_6 , 0,1 моль/л) растворяют в этаноле, покрывают спиннинговым покрытием (2000–4000 об/мин, 30 секунд) в стекле FTO, сушат (100°C, 1 ч) и отжигают (300–500°C, 1–2 ч) золь-гель методом. Очистка тонких пленок (деионизированная вода, остаточный $<0,1 \text{ мг}/\text{см}^2$) и сборка в устройство ($\text{WO}_3|\text{электролит}| \text{контр\text{электрод}}$, электролит типа LiClO_4/PC , 1 моль/л). Электрохимические испытания (от -3 до 3 В, скорость развертки 10–100 мВ/с) позволили измерить изменение коэффициента пропускания ($>70\%$) и эффективности тонирования ($>50 \text{ см}^2/\text{С}$). Спектры определяли с помощью спектрофотометра (400–800 нм), а морфологию (пористость $>50\%$) наблюдали с помощью СЭМ. Очистка оборудования (этанол, остаточный $< 0,1 \text{ мг}/\text{см}^2$), контроль вентиляции пыли (500 $\text{м}^3/\text{ч}$, $<1 \text{ мг}/\text{м}^3$).

Оптимизация ключевых параметров вольфрама в электрохромных устройствах

Толщина пленки контролируется на длине волны 10–1000 нм, а время отклика велико (>30 секунд) для сверхтолстых ($>2000 \text{ нм}$) и небольшое ($<50\%$) изменение коэффициента пропускания (50%) для сверхтонких ($<5 \text{ нм}$). Температура отжига составляет 300–500 °C, рост зерна ($>500 \text{ нм}$) слишком велик ($>600 \text{ °C}$), а доля аморфных состояний высока, если она слишком мала. Давление распыления составляет 0,1–1 Па, а при слишком высоком ($>2 \text{ Па}$) пленка имеет пористость (пористость $>70\%$). Концентрация электролита составляет 1 моль/л, что слишком мало ($<0,5$ моль/л), а пропускание ионов происходит медленно. При приложении электрического поля ± 1 –3 В, слишком высоком ($>5 \text{ В}$) пленка ухудшается ($>10\%$). Скорость развертки 10–100 мВ/с, слишком быстрое ($>200 \text{ мВ}/\text{с}$) искажение пиковой формы ($>10\%$).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Преимущества и недостатки вольфрама в электрохромных устройствах

К преимуществам вольфрама в электрохромных устройствах можно отнести высокую эффективность тонирования ($>50 \text{ см}^2/\text{C}$), большой разброс светопропускания ($>70\%$) и стабильность цикличности (> 1000 циклов, затухание $< 10\%$), пригодность для умных окон (энергосбережение $>20\%$) и дисплеев (отклик < 1 секунду). Легирование (например, Ni, Ti) улучшает реакцию видимого света (повышение эффективности на 20%). Недостатки в том, что стоимость препарата высокая, время отклика медленнее, чем у органических материалов ($>0,5$ секунды), а утечка электролита должна быть герметизирована. Вольфрамовый электрохромный отвечает потребностям умных зданий.

9.3.2 Применение вольфрама в газовых датчиках

Будучи газочувствительным материалом, вольфрам обладает переменной стойкостью (чувствительность > 100) за счет адсорбции целевых газов (например, NO_2 , H_2S , NH_3) на поверхности и используется для мониторинга окружающей среды (предел обнаружения $<1 \text{ ppm}$), промышленной безопасности (время реагирования <10 секунд) и медицинской диагностики (анализ дыхания, $\text{NH}_3 <1 \text{ ppm}$). Высокая удельная поверхность ($>50 \text{ м}^2/\text{г}$) наноструктур WO_3 (размер частиц $20\text{--}200 \text{ нм}$, пористость $>50\%$) усиливает адсорбцию газов ($>80\%$). Чувствительный слой WO_3 получают термическим испарением (тип TE-300) или гидротермальным путем выпаривания ($50\text{--}200 \text{ Вт}$), печью отжига ($300\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$), системой газовых испытаний (расход $10\text{--}100 \text{ мл/мин}$) и аналитическими приборами, такими как мультиметр (сопротивление $\pm 0,1 \text{ }\Omega$) и GC-MS (предел обнаружения $< 0,1 \text{ ppm}$).

Процесс работы вольфрамового желтого цвета в газовых датчиках

Желтовольфрамовый порошок ($0,1\text{--}1 \text{ г}$, чистота $>99,9\%$) получали гидротермальным способом (WCl_6 , $0,1 \text{ моль/л}$, 180°C , $12\text{--}24 \text{ ч}$) или термическим выпариванием на подложках Al_2O_3 ($1\text{--}10 \text{ см}^2$ с платиновыми электродами, расстояние $0,1\text{--}1 \text{ мм}$). Гидротермальный продукт центрифугировали (5000 об/мин , 10 мин , восстановление $>98\%$), сушили (80°C , 2 ч) и покрывали подложкой (толщина $1\text{--}10 \text{ мкм}$). Отжиг пленки ($300\text{--}600^\circ\text{C}$, воздух, $1\text{--}2 \text{ часа}$, кристаллизация $>80\%$). Очистка подложки (этанол, остаточный $< 0,1 \text{ мг/см}^2$) и помещение в газовую испытательную камеру (кварц, объем $0,1\text{--}1 \text{ л}$). Вводили целевой газ (NO_2 $0,1\text{--}10 \text{ ppm}$, равновесный газ N_2 , расход $10\text{--}100 \text{ мл/мин}$, влажность $30\text{--}70\%$), нагревали подложку ($100\text{--}400^\circ\text{C}$) и измеряли изменение сопротивления (чувствительность $= \Delta R/R_0 > 100$). ГХ-МС верифицировала концентрацию газа (погрешность $< \pm 1\%$), а СЭМ определил морфологию (пористость $>50\%$). Очистка испытательной камеры (продувка N_2 , остаточный $< 0,1 \text{ ppm}$), контрольная вентиляционная пыль ($500 \text{ м}^3/\text{ч}$, $< 1 \text{ мг/м}^3$).

Оптимизация ключевых параметров ароматизатора вольфрама в газовых сенсорах

Размер частиц WO_3 контролируется на длине волны $20\text{--}200 \text{ нм}$, а удельная площадь поверхности ($<20 \text{ м}^2/\text{г}$) невелика ($>500 \text{ нм}$). Рабочая температура составляет $100\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$, дрейф базовой линии

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

слишком велик ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) ($>10\%$), а отклик слабый (чувствительность <10) слишком низкий ($<50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Расход газа 10–100 мл/мин, слишком быстрая (>200 мл/мин) и недостаточная адсорбция ($<50\%$). Толщина пленки составляет 1–10 мкм, а при избыточной толщине (>20 мкм) отклик медленный (>30 секунды). Температура отжига составляет 300–600 $^{\circ}\text{C}$, а при слишком высокой температуре зерно вырастает ($>500\text{ nm}$) ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Влажность 30–70%, слишком высокая ($>90\%$) мешает сигналу ($>20\%$).

Преимущества и недостатки вольфрамового желтого цвета в газовых датчиках

К преимуществам желтого вольфрама в газовых датчиках относятся высокая чувствительность (>100 , $\text{NO}_2 < 1\text{ ppm}$), быстрый отклик (< 10 секунд) и селективность (перекрестная чувствительность $< 10\%$), что делает его пригодным для мониторинга окружающей среды. Легирование (например, Pd, Au) улучшает селективность (увеличение на 30%). К недостаткам можно отнести высокую энергоемкость ($>1\text{ Вт/сенсор}$) при работе при высоких температурах, компенсацию интерференции влажности, сложную подготовку наноматериалов. Датчики вольфрамового газа отвечают промышленным и медицинским потребностям.

9.4 Применение желтого триоксида вольфрама в области электронной информации

Вольфрам (WO_3) — полупроводник n-типа, используемый в качестве материала канала в полевых транзисторах для модуляции транспорта носителей (концентрация электронов $>10^{16}\text{ см}^{-3}$) и достижения высоких коэффициентов переключения ($>10^5$) и низкого энергопотребления (подпороговое колебание $<100\text{ мВ/дек}$). В устройствах памяти WO_3 позволяет хранить данные (скорость записи $< 100\text{ нс}$) с помощью резистивной коммутации (отношение состояний высокого/низкого импеданса $>10^2$) или миграции ионов. Процесс требует контролируемой толщины пленки (5–100 нм), кристалличности ($>80\%$) и легирования (N, F $< 5\text{ мас.}\%$) для обеспечения производительности устройства (время отклика $< 1\text{ }\mu\text{s}$ и долговечность $>10^4$ раз). В этом разделе подробно рассматриваются конкретные области применения вольфрама в полевых транзисторах и устройствах памяти.

9.4.1 Применение вольфрама в полевых транзисторах

Вольфрам используется в качестве канального материала в полевых транзисторах (FET) для эффективного транспорта носителей с его высокой подвижностью электронов ($>10\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и перестраиваемой запрещенной зоной (2,6–2,8 эВ), подходит для маломощных логических схем (потребляемая мощность $< 1\text{ пДж/переключатель}$), драйверов дисплеев (коэффициент переключения $>10^5$) и сенсорных интерфейсов (чувствительность >100). Пленка WO_3 (толщиной 5–100 нм) обеспечивает высокий коэффициент включения/выключения ($>10^5$) за счет регулирования сопротивления ($10^3\text{–}10^7\text{ }\Omega$) электрическим полем. Тонкие пленки WO_3 получают методом атомно-слоевого осаждения (ALD, тип ALD-200) или магнетронного распыления (тип MS-600) с помощью реактора ALD (скорость осаждения 0,1–1 $\text{\AA}/\text{цикл}$), распылительного прибора (мощность 100–500 Вт), печи для отжига (300–600 $^{\circ}\text{C}$), полупроводникового анализатора

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

параметров (ток $\pm 0,1$ нА) и аналитических приборов, таких как XPS (энергетическое разрешение $< 0,5$ эВ).

Процесс работы вольфрама в полевых транзисторах

Прекурсоры вольфрама (например, WF_6 , чистота $> 99,9\%$) используются для осаждения тонких пленок WO_3 (температура $150\text{--}300^\circ\text{C}$, давление $0,1\text{--}1$ мм рт. ст., толщина $100\text{--}1000$ нм, толщина $5\text{--}100$ нм) на подложках Si/SiO₂ (толщина SiO₂ $100\text{--}300$ нм, площадь $1\text{--}100$ см²). или магнетронным распылением с использованием мишени WO_3 (чистота $> 99,95\%$, диаметр $50\text{--}100$ мм), нанесенной в Ar:O₂ (4:1, $0,1\text{--}1$ Па) (мощность $100\text{--}300$ Вт, время $10\text{--}30$ мин). Отжиг тонких пленок ($300\text{--}600^\circ\text{C}$, атмосфера N₂, $1\text{--}2$ часа, кристаллизация $> 80\%$). Промывка субстрата (этанол + деионизированная вода, остаточный $< 0,1$ мг/см²). Источник/дренажный электрод (Au/Ti, 50 нм) и затвор (Al, 100 нм) наносили методом фотолитографии (разрешение < 1 мкм). При тестировании устройств (от -10 до 10 В, 10 нА– 1 мА) измеряется подвижность (> 10 см²/В·с), коэффициент переключения ($> 10^5$) и подпороговый размах (< 100 мВ/dec). Для анализа химического состояния ($W^{6+}>95\%$) использовали XPS, а морфологию наблюдали с помощью SEM (зерна < 50 нм). Очистка оборудования (N₂ продувка, остаточный $< 0,1$ мг/см²), контроль вентиляции от пыли (500 м³/ч, < 1 мг/м³).

Оптимизация основных параметров вольфрама в полевых транзисторах

Толщина пленки регулируется на длине волны $5\text{--}100$ нм, с высоким током утечки (> 1 нА) в толстом (> 200 нм) и прерывистом канале (коэффициент переключения $< 10^3$) в тонком (< 2 нм). Температура отжига $300\text{--}600^\circ\text{C}$, слишком высокая ($> 700^\circ\text{C}$), зерно слишком крупное (> 100 нм), слишком низкое ($< 200^\circ\text{C}$), высока доля аморфных состояний ($> 50\%$). Температура АД $150\text{--}300^\circ\text{C}$, слишком высокое ($> 350^\circ\text{C}$) разложение прекурсора (однородность $< 90\%$). Давление распыления составляет $0,1\text{--}1$ Па, а при слишком высоком (> 2 Па) пленка имеет пористость (пористость $> 60\%$). Напряжение затвора ± 10 В, а пробой ($> 1\%$) слишком высок (> 20 В). Толщина подложки SiO₂ составляет $100\text{--}300$ нм, слишком тонкая (< 50 нм) и слабое экранирование электрического поля.

Преимущества и недостатки вольфрама в полевых транзисторах

К преимуществам желтого вольфрама в полевых транзисторах относятся высокая подвижность (> 10 см²/В·с), отличный коэффициент переключения ($> 10^5$) и низкое энергопотребление (< 1 пДж/переключатель) для драйверов дисплея и логических схем. Легирование (например, N, F) увеличивает проводимость на 20% . Недостатками являются высокая стоимость подготовки (оборудование ALD $> 500\,000$ долларов США/единица), строгие требования к однородности пленки (отклонение $> 5\%$ для снижения производительности), чувствительность к высоким температурам ($>$ подвижность $700^\circ\text{C} < 5$ см²/В·с). Вольфрамовые полевые транзисторы удовлетворяют потребность в маломощной электронике.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

9.4.2 Применение фтиврома вольфрама в устройствах памяти

Желтый вольфрам используется в качестве резисторно-коммутационного слоя (ReRAM) или слоя захвата заряда (Flash) в устройствах памяти для достижения преобразования состояния с высоким/низким импедансом (отношение $>10^2$) или хранения заряда (> 10 лет) с помощью напряжения ($\pm 1-5$ В) для энергонезависимой памяти (скорость записи < 100 нс и долговечность $>10^4$ раз). Высокая способность модуляции сопротивления ($10^3-10^8 \Omega$) тонких пленок WO_3 (толщиной 10–100 нм) обеспечивает высокую плотность хранения данных (>1 Гб/см²). Тонкие пленки WO_3 получают методом импульсного лазерного осаждения (PLD, модель PLD-500) или золь-гель методом, включающим систему PLD (энергия лазера 100–500 мДж), печь для отжига (300–500 °C), электрическую испытательную систему (напряжение $\pm 0,001$ В) и аналитические приборы, такие как ТЕМ (разрешение $< 0,1$ нм).

Процесс эксплуатации вольфрама желтого цвета при применении устройств памяти

Для нанесения тонких пленок WO_3 (лазер 532 нм, энергия 100–300 мДж, давление O_2 0,1–10 Па, время осаждения 10–30 мин, толщина 10–100 нм) использовали желтовольфрамовые мишени (чистота $99,95\%$, диаметр 50 мм) для PLD (лазер 532 нм, энергия 100–300 мДж, давление O_2 0,1–10 Па, время осаждения 10–30 мин, толщина 10–100 нм). В качестве альтернативы, прекурсор WO_3 (WCl_6 , 0,1 моль/л) покрывали методом отжига (2000–4000 об/мин в течение 30 сек) на подложке золь-гель методом, сушили (100°C, 1 ч) и отжигали (300–500°C, 1–2 ч). Пленочный отжиг (300–500°C, N_2 , 1–2 часа, кристаллизация $>80\%$). Промывка основания (этанол, остаточный $< 0,1$ мг/см²). В качестве электрода для осаждения (Pt/Ti, 50 нм) проводили фотолитографию (разрешение < 1 мкм). При тестировании прибора ($\pm 1-5$ В, длительность импульса 10–100 нс) измерялись отношение сопротивления к состоянию ($>10^2$), скорость записи (<100 нс) и долговечность ($>10^4$ циклов). Интерфейс наблюдения ПЭМ (дефект $<1\%$), XPS-анализ степени окисления ($W^{6+}>95\%$). Очистка оборудования (N_2 продувка, остаточный $< 0,1$ мг/см²), контроль вентиляции от пыли (500 м³/ч, < 1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров вольфрама в приложениях устройств памяти

Толщина пленки контролируется на длине волны 10–100 нм, с высоким энергопотреблением (>1 мкДж) и низким отношением сопротивления к состоянию (<10) для избыточной толщины (<200 нм) и низким отношением сопротивления к состоянию (10). Температура отжига составляет 300–500 °C, слишком высокая (>600 °C) при слишком большом запасе кислорода ($>5\%$), слишком низкой (<200 °C) и недостаточной кристаллизации ($<50\%$). Давление кислорода PLD составляет 0,1–10 Па, а при слишком высоком (>20 Па) пленка имеет пористость (пористость $>60\%$). Приложенное напряжение $\pm 1-5$ В, а пробой прибора ($>1\%$) слишком высок (>7 В). Длительность импульса составляет 10–100 нс, а расход энергии велик (>10 мДж) при длительном (>1 мс). Материал электродов Pt/Ti имеет толщину 50 нм и высокое межфазное сопротивление ($>10 \Omega$) из-за чрезмерной толщины (>100 нм).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Преимущества и недостатки вольфрама в приложениях устройств памяти

К преимуществам вольфрамового желтого цвета в устройствах памяти относятся высокий коэффициент сопротивления ($>10^2$), быстрая запись (<100 нс) и длительное хранение данных (>10 лет), подходящий для хранения данных с высокой плотностью (>1 Гб/см², рыночная >200 млн долл./год). Допинг (например, Mo) увеличивает прочность (на 50% больше). Недостатки в том, что процесс подготовки сложный (стоимость PLD >20 USD/см²), необходимо оптимизировать стабильность интерфейса (дефекты $>1\%$ для снижения производительности), а энергопотребление выше, чем у DRAM (>10 пДж/бит). Устройства хранения желтого вольфрама отвечают потребностям систем хранения данных нового поколения.

9.5 Применение желтого триоксида вольфрама в машиностроении

Вольфрамовый желтый (WO_3) используется в машиностроении для получения вольфрамового порошка (размер частиц 0,5–5 мкм) путем восстановления или непосредственно в качестве материала покрытия для получения покрытий высокой твердости (толщина 1–10 мкм) и износостойких деталей (плотность >15 г/см³). В инструментальных покрытиях материалы, полученные из WO_3 , такие как WC или композитные покрытия WO_3 , повышают твердость поверхности (>2000 HV) и износостойкость (коэффициент трения $<0,3$). Среди износостойких компонентов композиты с матрицей WO_3 или вольфрамовые сплавы обладают высокой износостойкостью (скорость износа $<10^{-6}$ мм³/Н·м). Толщина покрытия (1–10 мкм), размер частиц (0,5–5 мкм) и условия спекания (температура 1200–2000 °C, атмосфера H_2/N_2) контролируются для обеспечения эксплуатационных характеристик (твердость >2000 HV, срок службы $>10^6$ раз).

9.5.1 Применение вольфрама в инструментальных покрытиях

Карбид вольфрама (WC, размер частиц 0,5–2 мкм) производится путем восстановления или непосредственно наносится на композитные покрытия на основе WO_3 , которые наносятся на поверхности инструментов (например, быстрорежущая сталь, подложки из твердого сплава) для повышения твердости (>2000 HV) и износостойкости (скорость износа $<10^{-6}$ мм³/Н·м) и срока резания ($>10^6$ раз), подходит для высокоскоростной резки (>200 м/мин) и прецизионной обработки (шероховатость поверхности $Ra < 0,1$ мкм). Покрытие WC получают методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), а композитное покрытие WO_3 подвергается магнетронному напылению (модель MS-600). Оборудование включает в себя CVD-реактор (модель CVD-800, объем 10–50 л), распылитель (мощность 100–500 Вт), печь для отжига (300–600 °C), твердомер (точность ± 1 HV) и тестер трения и износа (точность $\pm 0,1$ мг).

Как использовать вольфрам для нанесения покрытий на инструменты

Желтостен (0,1–10 кг, чистота $>99,9\%$) просеивали (200 меш, остаточный $<1\%$) и сушили (100°C, 2 часа, влажность 0,1%) перед восстановлением (600–700°C, 1–2 часа) в восстановительной печи (модель RF-1200, расход H_2 10–50 л/мин, чистота $>99,999\%$; 800–1000°C, 2–4 часа) для получения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

вольфрамового порошка (0,5–5 мкм, Урожайность >95%). Вольфрамовый порошок смешивают с графитовым порошком (C>99,9%, 1–10 мкм, W:C≈94:6 мас.%) и карбонизируют в графитовой печи (1600–2000°C, H₂ атмосферы) для получения WC (0,5–2 мкм). WC наносят на инструментальную подложку (HSS, площадь 10–100 см², Ra <0,5 мкм) методом CVD при CH₄+H₂ (1:10, 0,1–1 кПа), 1000–1200°C, 1–4 часа и толщине 1–10 мкм. или мишеней WO₃ (чистота>99,95%, диаметр 50–100 мм) методом магнетронного распыления (Ar:O₂=4:1, 0,1–1 Па, 100–300 Вт, 10–30 мин) для нанесения покрытий WO₃ (1–5 мкм), отожженных (300–600°C, N₂, 1–2 ч). Чистка ножей (этанол, остаточный < 0,1 мг/см²). Испытание на твердость проверяется твердомером (>2000 HV), а скорость износа измеряется с помощью тестера трения и износа (<10⁻⁶ мм³/Н·м), SEM для наблюдения за морфологией покрытия (пористость <5%). Очистка оборудования (N₂ продувка, остаточный < 0,1 мг/см²), контроль вентиляции от пыли (500 м³/ч, < 1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров вольфрама при нанесении инструментальных покрытий

Размер частиц WC контролируется на уровне 0,5–2 мкм, а покрытие является шероховатым (Ra > 0,2 мкм), если оно слишком большое (>5 мкм). Температура CVD составляет 1000–1200 °C, слишком высокая (>1300 °C) подложка размягчается (твердость <500 HV), слишком низкая (<900 °C) и осаждение происходит медленно (<0,1 мкм/ч). Толщина покрытия составляет 1–10 мкм, слишком толстое (>15 мкм), растрескивание (>5%), слишком тонкое (<0,5 мкм), плохая износостойкость (коэффициент износа > 10⁻⁵ мм³/Н·м). Давление распыления составляет 0,1–1 Па, а при слишком высоком уровне (>2 Па) покрытие рыхлое (пористость >10%). Температура отжига составляет 300–600 °C, а при слишком высокой (> 700 °C) зерно вырастает (> 100 нм). Соотношение CH₄:H₂ 1:10, слишком высокое (>1:5) осаждение углерода (>1 мас.%).

Преимущества и недостатки вольфрама в нанесении инструментальных покрытий

К преимуществам вольфрамового желтого цвета в инструментальных покрытиях относятся высокая твердость (>2000 HV) и низкая скорость износа (<10⁻⁶ мм³/Н·м) и длительный срок службы (>10⁶ разрезов), подходит для высокоскоростной резки. Покрытие WC устойчиво к высоким температурам (>800°C), а композитное покрытие WO₃ повышает стойкость к окислению (на 20% больше). Недостатками являются высокое энергопотребление CVD, дорогостоящее оборудование для распыления, а также необходимость оптимизации адгезии покрытия (скорость откола > 1% снижает срок службы). Вольфрамовое покрытие отвечает потребностям прецизионной обработки.

9.5.2 Применение вольфрама в износостойких деталях

Вольфрам восстанавливается до вольфрамового порошка, который смешивается с другими металлами (например, Ni, Co) и спекается для подготовки износостойких деталей (например, подшипников, уплотнений, плотность > 15 г/см³) или непосредственно используется в композитных покрытиях на основе WO для тяжелого машиностроения (коэффициент трения < 0,3)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

и горнодобывающего оборудования (износ $< 0,1$ мм/год). Компоненты из вольфрамовых сплавов (W-Ni-Co, W >80 мас.%) обладают высокой износостойкостью (скорость износа $< 10^{-6}$ мм³/Н·м). Процесс осуществляется с помощью вакуумной печи для спекания (модель VF-1500, объем 10–50 л) или плазменного напыления (модель PS-500). Оборудование включает в себя смеситель (50–200 об/мин), пресс (20–100 МПа), пистолет-распылитель (10–50 кВт), тестер трения и износа (точность $\pm 0,1$ мг) и РЭМ (разрешение < 1 мкм).

Процесс эксплуатации вольфрама при нанесении быстроизнашивающихся деталей

Восстановление желтого триоксида вольфрама в восстановительной печи (H₂, 10–50 л/мин) (600–700 °C, 1–2 часа; 800–1000 °C, 2–4 часа) с получением вольфрамового порошка (0,5–5 мкм, выход $>95\%$). Вольфрамовый порошок смешивали с никелевым порошком (Ni $>99,9\%$, 1–10 мкм), порошком кобальта (Co $>99,9\%$, 1–10 мкм, W:Ni:Co=80:10:10 мас.% (50–200 об/мин, 2–4 часа, отклонение однородности $<5\%$), прессованием (20–100 МПа, плотность >8 г/см³). Сырые тела спекаются в вакуумной печи ($<10^{-3}$ Па, 1300–1500°C, 5–10°C/мин, инкубируются в течение 1–2 часов) для изготовления деталей (плотность > 15 г/см³). или порошок WO₃ (0,1–1 г, 20–200 нм) методом плазменного напыления (Ar+H₂, 10–50 кВт, шаг распыления 100–150 мм) на стальной подложке (площадь 10–100 см², толщина 10–100 мкм), отожженный (300–500 °C, N₂, 1–2 часа). Детали отполированы (шлифовальный круг 2000 меш, Ra $< 0,5$ мкм), очищены (деионизированная вода, остаточная $< 0,1$ мг/см²). Испытание на трение и износ: Машинное измерение скорости износа ($<10^{-6}$ мм³/Н·м), твердость измерялась твердомером (>1000 HV), а микроструктура наблюдалась с помощью SEM (зерна < 10 мкм). Очистка оборудования (N₂ продувка, остаточный $< 0,1$ мг/см²), контроль вентиляции от пыли (500 м³/ч, < 1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров вольфрама в приложениях с износостойкими компонентами

Размер частиц вольфрамового порошка контролируется на уровне 0,5–5 мкм, а избыточная (>10 мкм) пористость высока ($>5\%$). Температура спекания составляет 1300–1500 °C, слишком высокая (> 1600 °C) для роста зерна (>20 μм), слишком низкая (< 1200 °C) и низкая плотность (<14 г/см³). Степень вакуума составляет $< 10^{-3}$ Па, а степень окисления (O $>0,1$ мас.%) слишком высока ($>10^{-2}$ Па). Мощность распыления 10–50 кВт, слишком высокая (>60 кВт) трещиноватость покрытия ($>5\%$), слишком низкая (<5 кВт) плохая адгезия (<50 МПа). Толщина покрытия составляет 10–100 мкм, а избыточная толщина (>200 мкм) отслаивается ($>2\%$). Давление прессования составляет 20–100 МПа, а если оно слишком низкое (<10 МПа), то сырое тело рыхлое (пористость $> 10\%$).

Преимущества и недостатки вольфрамового желтого при применении износостойких деталей

К преимуществам вольфрама в износостойких компонентах относятся высокая износостойкость (скорость износа $< 10^{-6}$ мм³/Н·м), высокая твердость (>1000 HV) и длительный срок службы (>1

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

год), подходит для тяжелого оборудования (коэффициент трения $< 0,3$). Детали из вольфрамового сплава устойчивы к коррозии, а покрытие WO_3 повышает стойкость к окислению (на 15% больше). К недостаткам можно отнести высокую энергоемкость спекания (10–30 кВт·ч/кг), высокую стоимость оборудования для напыления, а также высокую точность, необходимую для обработки деталей (отклонение $> 0,1$ мм снижает производительность). Вольфрамовые изнашиваемые детали отвечают потребностям горнодобывающей промышленности и механики.

9.6 Вольфрам в биомедицинских приложениях

Желтый (WO_3) показал уникальную применимость в биомедицинской области благодаря своей превосходной биосовместимости (жизнеспособность клеток $>95\%$), высокой удельной площади поверхности (>50 м²/г) и фотоэлектрохимическим характеристикам (запрещенная зона 2,6–2,8 эВ). Применение триоксида желтого вольфрама в биосенсорах и фототермической терапии зависит от его наноструктуры (размер частиц 20–200 нм, пористость $>50\%$) и поверхностной химической активности (скорость адсорбции $>80\%$), что обеспечивает высокочувствительное обнаружение (предел обнаружения < 1 нМ) и эффективное фототермическое преобразование (эффективность $>40\%$).

9.6.1 Применение вольфрама в биосенсорах

Ароматизатор «Вольфрам» используется в качестве чувствительного материала в биосенсорах для обнаружения биомаркеров (например, глюкозы, ДНК, концентраций 0,1 нМ–1 мМ) с помощью электрохимических или фотохимических реакций, для диагностики заболеваний (чувствительность > 100 мкА/мм·см²) и для мониторинга состояния здоровья (время реакции <5 секунды). Высокая скорость переноса электронов ($>10^{-3}$ см/с) и способность функционализации поверхности (скорость загрузки фермента $>90\%$) наноструктур WO_3 повышают эффективность детектирования (предел обнаружения < 1 нМ). Наноматериалы WO_3 получают гидротермальным методом (модель НТ-200) или методом электроосаждения, включая гидротермальный реактор (объем 50–500 мл), электрохимическую рабочую станцию (ток $\pm 0,1$ нА), УФ-ВИД спектрофотометр (точность длины волны $\pm 0,5$ нм) и аналитические приборы, такие как АСМ (разрешение $< 0,1$ нм).

Вольфрамовый желтый в биосенсорах

Прекурсор желтого шума (WCl_6 , 0,05–0,2 моль/л, чистота $>99,9\%$) растворяли в деионизированной воде (проводимость <10 мкСм/см), добавляли мочевины (0,1 моль/л) для регулировки pH до 6–8, а наночастицы WO_3 (20–200 нм, выход $>90\%$) готовили в гидротермальном реакторе (180–200°C, 12–24 часа). Тонкие пленки WO_3 (толщина 10–100 нм) получали методом электроосаждения путем подачи напряжения от -0,5 до 0,5 В (против Ag/AgCl, электролит Na_2WO_4 0,1 моль/л, pH 6–7) на подложку FTO (сопротивление 10–20 Ω/кв.м, площадь 1–10 см²) в течение 10–30 минут.

Центрифугирование наноматериалов (5000 об/мин, 10 мин, восстановление $>98\%$) или промывка

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

подложки (этанол, остаточный $<0,1 \text{ мг/см}^2$), отжиг ($300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, воздух, 1–2 ч, кристаллизация $>80\%$). Функционализация поверхности (например, иммобилизация глюкозооксидазы, $0,1 \text{ мг/см}^2$, 4°C , 12 ч). Тестирование датчиков (электрохимическое: $0\text{--}0,7 \text{ В}$, pH 7,4 PBS; Фотохимия: 365 нм , 10 мВт/см^2) для глюкозы ($0,1 \text{ нМ--}1 \text{ мМ}$, чувствительность $>100 \text{ мкА/мкМ/см}^2$). Топографию наблюдали с помощью АСМ (шероховатость $R_a < 5 \text{ нм}$), а поглощение измеряли с помощью спектрофотометрии (запрещенная зона $2,6\text{--}2,8 \text{ эВ}$). Очистка оборудования (деионизированная вода, остаточная $<0,1 \text{ мг/см}^2$), контрольная вентиляционная пыль ($500 \text{ м}^3/\text{ч}$, $< 1 \text{ мг/м}^3$).

Оптимизация ключевых параметров вольфрама в биосенсорных приложениях

Размер частиц WO_3 контролируется на длине волны $20\text{--}200 \text{ нм}$, а удельная площадь поверхности ($<20 \text{ м}^2/\text{г}$) невелика ($>500 \text{ нм}$). Гидротермическая температура составляет $180\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, слишком высокая ($>220 \text{ }^\circ\text{C}$) для агломерации ($>10\%$), слишком низкая ($<160 \text{ }^\circ\text{C}$) и недостаточная кристаллизация ($<50\%$). Напряжение электроосаждения от $-0,5$ до $0,5 \text{ В}$, слишком высокая ($>1 \text{ В}$) пористость пленки (пористость $> 60\%$). Температура отжига составляет $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, а при слишком высокой температуре ($>600 \text{ }^\circ\text{C}$) зерно вырастает ($> 500 \text{ нм}$). Ферментная нагрузка составляла $0,1 \text{ мг/см}^2$, а активный центр блокировался (чувствительность $< 50 \text{ мкА/мкМ}\cdot\text{см}^2$), если она была слишком высокой ($>0,5 \text{ мг/см}^2$). Протестирован pH $6\text{--}8$, слишком низкая (<5) инактивация фермента ($>20\%$).

Преимущества и недостатки вольфрама в биосенсорных приложениях

Преимущества желтого триоксида вольфрама в биосенсорах включают высокую чувствительность ($>100 \text{ мкА/мкМ}\cdot\text{см}^2$), низкий предел обнаружения ($<1 \text{ нМ}$) и биосовместимость (жизнеспособность клеток $> 95\%$), что делает его пригодным для наблюдения за диабетом и выявления онкомаркеров (рынок > 100 миллионов долларов США в год). Функционализация (например, наночастицы Au) увеличивает селективность (на 30% больше). Недостатки в том, что препарат сложный (стоимость воды и тепла > 50 долларов за партию), стабильность фермента нуждается в оптимизации (активность $<80\%$ через 30 дней), а электрод легко стареет после длительного хранения (сопротивление увеличивается на $> 10\%$). Вольфрамовые желтые датчики отвечают потребностям точной медицины.

9.6.2 Применение желтого триоксида вольфрама в фототермической терапии

Вольфрам используется в качестве фототермического агента в фототермической терапии, используя его сильное поглощение в ближнем инфракрасном диапазоне ($800\text{--}1200 \text{ нм}$, коэффициент поглощения $>10^4 \text{ см}^{-1}$) для преобразования световой энергии в тепловую энергию (повышение температуры $>20^\circ\text{C}$) для абляции опухолей ($>90\%$ уничтожения) и бактериальной дезинфекции ($>99\%$ стерилизации). Ключевыми факторами являются высокая эффективность фототермического преобразования ($>40\%$) и биобезопасность ($\text{IC}_{50} > 100 \text{ г/мл}$) наночастиц WO_3 ($20\text{--}100 \text{ нм}$). Наночастицы WO_3 получают гидротермальным или сольвотермическим методами с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

использованием гидротермального реактора (объем 50–500 мл), лазера (808 нм, мощность 0,5–2 Вт/см²), инфракрасного тепловизора (точность ±0,1 °C) и аналитических приборов, таких как ПЭМ (разрешение < 0,1 нм).

Процедуры работы с вольфрамом в приложениях фототермической терапии

Наночастицы W>O₃ (20–100 нм, выход >90%) готовили в гидротермальном реакторе (160–200°C, 12–24 ч) с добавлением ПЭГ (0,1 г/мл) в качестве стабилизатора в деионизированной воде, растворенной в деионизированной воде, и ПЭГ (0,1 г/мл) в качестве стабилизатора. Центрифугирование пеллет (8000 об/мин, 10 мин, восстановление >98%), промывка (деионизированная вода, остаточный < 0,1 мг/мл), диспергирование в PBS (0,1–1 мг/мл, pH 7,4). Модификация поверхности (например, ПЭГ или антитело, нагрузка > 90%, 4 °C, 12 ч). Образцы стерилизовали (121 °C, 20 мин, колониями < 1 КОЕ/мл). Фототермический тест: раствор WO₃ (0,1–1 мг/мл, 100 μл) помещали в кварцевую кювету (чистота >99,5%), облучали лазером с длиной волны 808 нм (0,5–2 Вт/см², 5–10 мин) и регистрировали повышение температуры (>20°C) с помощью тепловизора. С помощью клеточного анализа (опухолевые клетки, 50–200 мкг/мл, 5 минут облучения) измеряли скорость гибели (>90%). Для наблюдения за морфологией частиц использовался ПЭМ (отклонение дисперсии <10%), а для обнаружения поглощения — УФ-ВИД (800–1200 нм). Очистка оборудования (деионизированная вода, остаточная <0,1 мг/см²), контрольная вентиляционная пыль (500 м³/ч, < 1 мг/м³).

Оптимизация основных параметров желтого триоксида вольфрама в приложениях фототермической терапии

Размер частиц WO₃ контролируется на длине волны 20–100 нм, а скорость поглощения ячеек увеличенного размера (>200 нм) низка (<50%). Гидротермическая температура составляет 160–200 °C, а агломерация слишком высока (>220 °C) (>10%). Мощность лазера составляет 0,5–2 Вт/см², что слишком высокое (>3 Вт/см²) для повреждения тканей (>5%), слишком низкое (<0,3 Вт/см²) и недостаточное повышение температуры (<10°C). Концентрации WO₃ 0,1–1 мг/мл являются высокотоксичными (>2 мг/мл) и повышенной токсичностью (выживаемость <80%). Время облучения составляет 5–10 минут, а диффузия тепла слишком длительна (>15 минут) (эффективность <30%). Норма загрузки ПЭГ составляет > 90%, что ниже 80%, а дисперсия плохая (осадки > 10%).

Преимущества и недостатки желтого триоксида вольфрама в фототермической терапии

Преимущества желтого триоксида вольфрама в фототермической терапии включают высокую фототермическую эффективность (>40%), высокую скорость уничтожения (>90%) и биобезопасность (IC₅₀>100 μг/мл), которая подходит для лечения опухолей и антибактериального действия. Легирование (например, Cu) увеличивает абсорбцию в ближнем ИК-диапазоне (на 20% больше). К недостаткам можно отнести высокую стоимость получения наночастиц, необходимость изучения метаболизма in vivo (скорость клиренса < 50%/24 часа), высокую

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

стоимость лазерного оборудования. Желтовольфрамовый фототермический реагент отвечает потребностям прецизионной обработки.

9.7 Применение желтого триоксида вольфрама в области оптических дисплеев

Вольфрамовый желтый (WO_3) обладает значительным потенциалом применения в области оптических дисплеев благодаря своим превосходным электрохромным свойствам (эффективность окрашивания $>50 \text{ см}^2/\text{C}$), широкому спектральному отклику (400–2000 нм, изменение светопропускания $>70\%$) и высокой химической стабильности (кислотостойкость и щелочестойкость, pH 1–14). Будучи электрохромным материалом, вольфрамовый желтый может достигать обратимых изменений цвета и светопропускания за счет управления электрическим полем, и подходит для дисплеев (контрастность $> 100:1$), электронной бумаги (частота обновления < 1 секунду) и интеллектуальной оптики (энергопотребление $< 1 \text{ мВт}/\text{см}^2$). В этом разделе основное внимание уделяется применению вольфрама в области оптических дисплеев и подробно анализируется его роль в отображении, охватывая принципы процесса, оборудование, рабочие процессы, оптимизацию ключевых параметров, преимущества и недостатки, в сочетании с профессиональными данными и практическими случаями.

9.7.1 Применение вольфрама в дисплеях

Вольфрамовый ксон действует как электрохромный слой в дисплеях, управляя интеркаляцией/отделением ионов (например, $\text{Li}^+:\text{WO}_3 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{WO}_3$) за счет подачи низкого напряжения ($\pm 3 \text{ В}$). Li_xWO_3 для переключения цветов (прозрачный $\leftrightarrow$ синий, $70\% >$ изменение коэффициента пропускания) для гибких дисплеев (радиус изгиба $< 5 \text{ мм}$), электронной бумаги (разрешение $> 300 \text{ dpi}$) и маломощных экранов (потребляемая мощность $< 1 \text{ мВт}/\text{см}^2$). Ключевыми факторами являются высокая эффективность окрашивания ($>50 \text{ см}^2/\text{C}$) и малое время отклика (< 1 секунда) пленок WO_3 (толщина от 10 до 500 нм). Тонкие пленки WO_3 получают магнетронным распылением (модель MS-600) или золь-гель методом, а оборудование включает в себя распылитель (мощность 100–500 Вт), вращательный аппарат (1000–5000 об/мин), печь для отжига (300–500 °C), электрохимическую испытательную систему (потенциал $\pm 0,001 \text{ В}$) и УФ-ВИД спектрофотометр (точность длины волны $\pm 0,5 \text{ нм}$).

Процесс работы с вольфрамовым ароматизатором в дисплеях

Желтовольфрамовые мишени (чистота $99>,95\%$, диаметр 50–100 мм) используются для магнетронного напыления для нанесения тонких пленок WO_3 на стекло ИТО (сопротивление 5–15 $\Omega/\text{кв.м}$, площадь 10–100 см^2) (расстояние основания мишени 50–100 мм, $\text{Ar}:\text{O}_2=4:1$, давление 0,1–1 Па, мощность 100–300 Вт, время осаждения 10–30 минут, толщина 10–500 нм). В качестве альтернативы, желтый предшественник триоксида вольфрама (например, WCl_6 , 0,1 моль/л) растворяют в этаноле, покрывают стеклом ИТО (2000–4000 об/мин, 30 секунд), сушат (100°C, 1 час) и отжигают (300–500°C, воздух, 1–2 часа, скорость кристаллизации $>80\%$). Тонкопленочная очистка (деионизированная вода, остаточный $<0,1 \text{ мг}/\text{см}^2$) и сборка в устройство отображения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(WO_3 |электролит|счетчик электрода, электролит типа LiClO_4/PC , 1 моль/л). Электрохимические испытания (от -2 до 2 В, скорость развертки 10–100 мВ/с) показали изменение коэффициента пропускания ($>70\%$), времени отклика (<1 сек) и эффективности тонировки (>50 см²/С). Спектры определяли с помощью спектрофотометра (400–2000 нм), а морфологию (пористость $>50\%$) наблюдали с помощью СЭМ. Очистка оборудования (этанол, остаточный $<0,1$ мг/см²), контроль вентиляции пыли (500 м³/ч, <1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров ароматизатора вольфрама в дисплеях

Толщина пленки контролируется на длине волны от 10 до 500 нм, время отклика увеличивается (>2 секунды) для сверхтолстых (>1000 нм), а коэффициент пропускания света изменяется ($<50\%$) для сверхтонких (<5 нм). Температура отжига составляет 300–500 °С, слишком высокая (>600 °С), слишком крупные зерна (>200 нм), слишком низкая (<200 °С) и высокая доля аморфных состояний ($>50\%$). Давление распыления составляет 0,1–1 Па, а при слишком высоком (>2 Па) пленка имеет пористость (пористость $>60\%$). Концентрация электролита составляет 0,5–1 моль/л, а при слишком низкой ($<0,2$ моль/л) ионная передача происходит медленно (0,2 моль/л). Приложенное напряжение ± 1 –3 В, слишком высокое (>4 В) и пленка ухудшается ($>10\%$). Скорость развертки 10–100 мВ/с, слишком быстрое (>200 мВ/с) искажение пиковой формы ($>10\%$).

Преимущества и недостатки вольфрамового желтого цвета в дисплеях

Преимуществами вольфрамового желтого цвета в дисплеях являются высокая эффективность окрашивания (>50 см²/С), большое изменение коэффициента пропускания света ($>70\%$) и быстрый отклик (<1 секунда), что подходит для гибких дисплеев и электронной бумаги. Легирование (например, Ni, Mo) оптимизирует цветовое разнообразие (на 20% больше). К недостаткам относятся высокие затраты на подготовку, сложность герметизации электролитов (скорость утечки $>$ на 1% меньшего срока службы) и немного более медленная реакция ($>0,5$ секунды) по сравнению с органическими материалами, меняющими цвет. Электрохромный вольфрам отвечает потребностям маломощных дисплеев.

9.8 Применение желтого триоксида вольфрама в каталитической поддержке

Вольфрамовый желтый (WO_3) является отличным материалом-носителем в области катализа благодаря своей высокой удельной поверхности (>50 м²/г), пористой структуре (размер пор 5–100 нм, пористость $>50\%$) и сильному кислотному центру (кислотность $> 0,1$ ммоль/г). Желтый вольфрам может поддерживать активные компоненты (такие как Pt и Pd, нагрузка 0,1–5 мас.%), повышать каталитическую эффективность (коэффициент преобразования $>90\%$) и стабильность (100 циклов $>$ с, потеря активности $<5\%$), а также широко используется в нефтехимической промышленности, очистке отходящих газов (скорость окисления CO $> 90\%$) и энергетическом катализе (скорость выделения водорода >1 ммоль/г·г).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

9.8.1 Применение желтого триоксида вольфрама в катализаторах на носителях

Вольфрамовый желтый используется в качестве каталитического носителя для каталитических реакций (например, окисления CO, гидрирования, выделения водорода со скоростью конверсии >90%) путем пропитки или совместного осаждения с драгоценными металлами (например, Pt, Pd) или оксидами переходных металлов (например, NiO, 0,1–5 мас.%). Высокая удельная площадь поверхности (>50 м²/г) и поверхностная активность (скорость адсорбции >80%) WO₃ усиливают диспергирование активных компонентов (частицы < 10 нм) и каталитические характеристики (TOF>10 с⁻¹). В процессе используется пропиточное оборудование (модель IM-300) или реактор совместного осаждения (тип CP-500), состоящий из мешалки (100–500 об/мин), вакуумной сушильной печи (температура 50–200 °C), трубчатой жаровни (300–800 °C), анализатора BET (точность ± 1 м²/г) и TEM (разрешение < 0,1 нм).

Вольфрам в поддерживаемых областях применения катализаторов

Желто-вольфрамовый порошок (0,1–10 г, чистота>99,9%, размер частиц 20–200 нм) готовили гидротермальным способом (WCl₆, 0,1 моль/л, 180°C, 12–24 ч), центрифугировали (5000 об/мин, 10 мин, восстановление >98%) и сушили (80°C, 2 ч, влажность<0,1%). Пропитка: Вольфрам диспергировали в деионизированной воде (0,1–1 г/мл), прекурсор Pt (например, H₂PtCl₆, 0,01–0,1 моль/л, Pt 0,1–5 мас.%), перемешивали (200–500 об/мин, 2–4 ч), сушили в вакууме (80°C, 12 ч) и обжигали в трубчатой печи (H₂/N₂, 300–600°C, 1–2 ч) для получения катализатора Pt/WO₃. или совместное осаждение: прекурсор вольфрама, смешанный с солью никеля (Ni(NO₃)₂, 0,1 моль/л) (рН 8–10, скорректированный NaOH), осаждение (60°C, 4 ч), фильтрация (мембрана из ПТФЭ, 0,45 мкм), обжарка (400–800°C, N₂, 2 ч), приготовление NiO/WO₃. Очистка катализатора (деионизированная вода, остаточный < 0,1 мг/г). Каталитическое испытание (окисление CO: 200–300°C, CO 1 vol%, расход газа 50 мл/мин; Гидрирование: 150–250 °C, H₂ 10 МПа), конверсия >90%. Площадь поверхности измеряли методом BET (>50 м²/г), а активные компоненты (частицы < 10 нм) диспергировали с помощью TEM. Очистка оборудования (деионизированная вода, остаточная <0,1 мг/см²), контрольная вентиляционная пыль (500 м³/ч, < 1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров вольфрама в поддерживаемых каталитических системах

Размер частиц WO₃ контролируется на длине волны 20–200 нм, а удельная площадь поверхности (<20 м²/г) невелика (>500 нм). Время пропитки составляет 2–4 часа, слишком короткое (< 1 час) и нагрузка неравномерная (отклонение > 10%). Температура обжига составляет 300–800 °C, активные компоненты агрегируются (>20 нм) при слишком высокой (>900 °C) и плохо кристаллизуются (<50%) при слишком низкой (<200 °C). Слишком высокая нагрузка 0,1–5 мас.% (>10 мас.%) закупоривает поры (пористость < 30%). Температура реакции составляет 150–300 °C, а при слишком высокой температуре катализатор деактивируется (>10 %) (>400 °C). Скорость воздушного потока составляет 50–100 мл/мин, а время контакта короткое (<80%), если он слишком быстрый (>200 мл/мин).

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

Преимущества и недостатки вольфрама в поддерживаемых каталитических системах

Преимуществами желтого триоксида вольфрама в катализаторах на основе катализаторов являются высокая удельная поверхность ($>50 \text{ м}^2/\text{г}$), сильная дисперсность (активные частицы $< 10 \text{ нм}$) и высокая каталитическая эффективность (конверсия $> 90\%$), что делает его пригодным для гидрирования и очистки отходящих газов (рынок > 200 млн долларов США/год). Кислотный центр WO_3 повышает селективность на 20%. К недостаткам можно отнести высокие затраты на подготовку (100 долл./г для драгоценных металлов) высокие затраты энергии на обжиг ($1\text{--}5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$) и точный контроль структуры пор носителя (отклонение $>$ снижение эффективности на 10%). Вольфрамовые катализаторы отвечают химическим и экологическим потребностям.

9.9 Применение желтого триоксида вольфрама в области огнеупорных тканей

Вольфрам встраивается в текстильные подложки (например, хлопок, полиэстер или арамид) путем легирования или нанесения покрытия для формирования композитных огнестойких тканей, которые улучшают их теплозащитный (барьер теплового потока $>80\%$) и огнезащитный эффект (скорость горения $< 10 \text{ мм}/\text{мин}$). Наночастицы WO_3 высвобождают ингибиторы кислорода при высоких температурах, снижают концентрацию горючих газов ($> 40\%$) и образуют карбонизированный слой (толщина $>0,5 \text{ мм}$), препятствующий распространению пламени (время самозатухания < 2 секунды). Его высокая удельная площадь поверхности ($>50 \text{ м}^2/\text{г}$) и поверхностная активность (скорость адсорбции $>80\%$) улучшают адгезию к основаниям (прочность на отслаивание $> 5 \text{ Н}/\text{см}$). Процесс требует контролируемого добавления вольфрама ($0,5\text{--}5 \text{ мас.}\%$), равномерности дисперсии (агломерация $<5\%$) и толщины покрытия ($10\text{--}100 \text{ мкм}$) для обеспечения эксплуатационных характеристик ткани (воздухопроницаемость $> 100 \text{ мм}/\text{с}$, класс огнестойкости B1). В этом разделе подробно рассматриваются конкретные области применения вольфрамовых огнеупорных тканей в промышленности, быту и общественном транспорте.

9.9.1 Применение вольфрамовых огнеупорных тканей в промышленной сфере

Вольфрамовые огнеупорные ткани используются в промышленном секторе для изготовления защитной одежды, теплозащитных завес и покрытий оборудования для защиты людей и объектов от высоких температур ($>500^\circ\text{C}$), повреждений пламенем и дугой (класс защиты $>\text{EN ISO 11612}$). Наночастицы WO_3 загружаются на арамидные или полиэфирные ткани (базовая масса $200\text{--}500 \text{ г}/\text{м}^2$) золь-гель или погружением для улучшения кислородного индекса ($\text{LOI}>30\%$) и теплозащиты ($\text{TPP}>10 \text{ кал}/\text{см}^2\text{с}$). В процессе используется пропиточная мельница (модель IR-500), высокотемпературная печь ($100\text{--}300^\circ\text{C}$) и испытательное оборудование, включающее конусный калориметр (точность теплового потока $\pm 0,1 \text{ кВт}/\text{м}^2$), машину для испытаний на растяжение (точность $\pm 0,1 \text{ МПа}$) и тестер LOI (точность $\pm 0,1\%$).

Желтостен ($0,1\text{--}10 \text{ кг}$, чистота $>99,9\%$) измельчали до $20\text{--}200 \text{ нм}$ путем шарового измельчения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

(200–500 об/мин, 6–12 часов, этаноловая среда), диспергировали в деионизированной воде (0,1–1 г/л, проводимость <10 мкСм/см) и добавляли диспергатор (ПВА, 0,1–0,5% масс.%). Арамидные ткани (200–500 г/м², площадь 10–100 м²) погружают в золь (время мацерации 1–5 минут, скорость переноса жидкости 80–120%) и равномерно покрывают через пропиточную мельницу (давление 0,1–0,5 МПа, скорость 5–20 м/мин). Ткань сушат (100–150°C, 10–30 минут), отверждают (200–300°C, 1–2 часа) и формируют покрытие WO₃ (0,5–5 мас.%, толщина 10–100 мкм). Стирка ткани (деионизированная вода, остаточный < 0,1 мг/м²), проверена на LOI (>30%), барьер теплового потока (>80%) и прочность на разрыв (>500 Н/5 см). Скорость тепловыделения при сгорании (HRR < 200 кВт/м²) измеряли с помощью конусного калориметра, а морфологию покрытия (пористость <10%) наблюдали с помощью SEM. Очистка оборудования (деионизированная вода, остаточный < 0,1 мг/м²), контроль вентиляции пыли (500 м³/ч, <1 мг/м³).

Оптимизация ключевых параметров имеет решающее значение. Размер частиц WO₃ контролируется на длине волны 20–200 нм, а покрытие получается неравномерным (отклонение >10%), если оно слишком большое (>500 нм). Количество добавки составило 0,5–5 мас.%, слишком высокое (>10 мас.%), упрочнение ткани (мягкость <80%), слишком низкое (<0,1 мас.%), недостаточный огнезащитный состав (LOI < 26%). Температура отверждения 200–300°C, слишком высокая (>400°C) деградация основания (прочность <400 Н/5 см), слишком низкая (<150°C) плохая адгезия покрытия (отслаивание > 10%). Давление пропитки составляет 0,1–0,5 МПа, а повреждение ткани (разрыв волокна >5%) слишком велико (>1 МПа). Преимуществами огнеупорной ткани из триоксида вольфрама желтого цвета в промышленной сфере являются высокая огнестойкость (LOI > 30%), высокая термостойкость (>500°C) и длительный срок службы (50 раз >стирка, затухание <5%), пригодность для металлургии, электроэнергетики и других отраслей промышленности (рыночная > 100 миллионов долларов США/год). К недостаткам можно отнести высокие затраты на подготовку (WO₃ > 50 USD/кг), строгие требования к однородности покрытия (отклонение > 5% для снижения производительности) и плохую воздухопроницаемость (<100 мм/с). Вольфрамовая ткань желтого цвета отвечает потребностям промышленной безопасности.

9.9.2 Применение вольфрамовых огнеупорных тканей в быту

Вольфрамовые огнеупорные ткани используются в повседневной жизни для домашнего текстиля, такого как шторы, ковры и чехлы для диванов, снижая риск возгорания (< 10 мм/мин горения) и повышая безопасность дома (потери от огня снижаются на >50%). WO₃ встраивается в хлопчатобумажные или полиэфино-хлопчатобумажные ткани (масса основы 100–300 г/м²) путем распыления или пропитки с образованием огнестойкого покрытия (толщина 10–50 мкм), сохраняющего мягкость (>85%) и воздухопроницаемость (>150 мм/с). В процессе используется распылитель (модель SC-300, форсунка 0,1–0,5 мм), печь (100–200°C) и испытательное оборудование, в том числе тестер вертикального горения (точность ±0,1 секунды), тестер проницаемости (точность ± 1 мм/с) и тестер прочности мойки (50 циклов).

Вольфрамовый порошок (0,1–5 кг, чистота >99,9%) измельчали до 20–200 нм и диспергировали в

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

водных коллоидах (0,1–0,5 г/л, 0,1–0,5 мас.% с ПВС или силановыми связующими агентами). Хлопчатобумажные ткани (100–300 г/м², площадь 10–50 м²) предварительно обрабатывают (NaOH 0,1 моль/л, 60°C, 30 мин), WO₃ (0,5–3 мас.%) наносят распылителем (давление 0,1–0,3 МПа, расход 1–5 л/мин), сушат (100–150°C, 10–20 мин) и отверждают (150–200°C, 1–2 часа). Стирка ткани (деионизированная вода, остаточный <0,1 мг/м²), огнестойкость (самозатухание вертикального горения <2 секунды), воздухопроницаемость (>150 мм/с) и долговечность стирки (> 50 раз, LOI >28%). С помощью SEM наблюдали за однородностью покрытия (скорость агломерации <5%), а на машине для испытаний на растяжение измеряли прочность (>300 Н/5 см). Очистка оборудования (деионизированная вода, остаточный < 0,1 мг/м²), контроль вентиляции от пыли (500 м³/ч, <1 мг/м³).

Параметры оптимизации включали добавление WO₃ 0,5–3 мас.%, слишком высокое (>5 мас.%), влияющее на ощущение руки (мягкость < 80%). Размер частиц составляет 20–200 нм, а осаждение слишком большое (>500 нм) и неравномерное (отклонение >10%). Давление распыления составляет 0,1–0,3 МПа, слишком высокое (>0,5 МПа) приводит к отходам материала (>10%). Температура отверждения 150–200°C, слишком высокая (>250°C) пожелтение тканей (белизна <85%). Преимуществами вольфрамовой огнеупорной ткани в области жизнедеятельности являются безопасность и эффективность (LOI>28%), хороший комфорт (воздухопроницаемость > 150 мм/с) и долговечность (50 раз > стирки), пригодность для домашнего рынка (масштаб > 50 миллионов долларов США/год). Недостатками являются высокая стоимость (переработка > \$5/м²), необходимость оптимизированного процесса нанесения покрытия (отклонение однородности на >5%) и возможность незначительной миграции антипирена (<0,1 мас.%). Вольфрамовая ткань желтого цвета повышает стандарт противопожарной защиты в доме.

9.9.3 Применение вольфрамовых огнеупорных тканей в общественном транспорте

Вольфрамовые огнезащитные ткани используются в общественном транспорте для чехлов сидений, штор и ковров в поездах, самолетах и автобусах и соответствуют строгим стандартам огнестойкости (например, EN 45545-2, класс HL3). WO₃ наносится на полиэфирные или нейлоновые ткани (базовая масса 200–400 г/м²) путем пропитки или плазменного напыления, увеличивая огнестойкость (LOI>32%) и плотность дыма (Ds<200) и снижая риск возгорания (выбросы токсичных газов < 1 мг/м³). В процессе используются плазменный распылитель (модель PS-500, мощность 10–50 кВт), высокотемпературная печь (100–300°C) и испытательное оборудование, в том числе тестер плотности дыма (точность ± 1 ds), тестер токсичности (точность ± 0,1 мг/м³) и тестер производительности сгорания (TB/T 3237).

Вольфрам (0,1–5 кг, чистота>99,9%) измельчали до 20–200 нм и диспергировали в водном растворе (0,1–0,5 г/л, силановый связующий агент 0,1–0,5 мас.%). Полиэфирные ткани (200–400 г/м², площадь 10–100 м²) проходят предварительную плазменную обработку (мощность 1–5 кВт, 30 секунд), покрываются WO₃ (1–5 масс.%, толщина 10–100 μm) методом плазменного напыления (Ar+H₂, 10–50 кВт, шаг распыления 100–150 мм), высушиваются (100–150 °C, 10–20 мин), отверждаются (200–300 °C, 1–2 ч). Стирка ткани (деионизированная вода, остаточная <0,1 мг/м²),

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

протестирована на LOI ($>32\%$), плотность дыма ($Ds < 200$) и токсичность ($CO, HCl < 1 \text{ мг/м}^3$). Испытание на горение подтверждает соответствие стандарту EN 45545-2 ($HRR < 50 \text{ кВт/м}^2$), а структура покрытия соответствует SEM (пористость $< 10\%$). Очистка оборудования (деионизированная вода, остаточный $< 0,1 \text{ мг/м}^2$), контроль вентиляции от пыли ($500 \text{ м}^3/\text{ч}$, $< 1 \text{ мг/м}^3$).

К ключевым параметрам относятся прибавка WO_3 на $1\text{--}5 \text{ мас.}\%$, слишком высокая ($>10 \text{ мас.}\%$) и прирост массы ($>10 \text{ г/м}^2$). Размер частиц $20\text{--}200 \text{ нм}$, чрезмерная ($>500 \text{ нм}$) плохая адгезия (кожура $>10\%$). Мощность распыления $10\text{--}50 \text{ кВт}$, слишком высокие ($>60 \text{ кВт}$) повреждения ткани (обрыв волокна $>5\%$). Температура отверждения составляет $200\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$, а при слишком высокой температуре ($>400 \text{ }^\circ\text{C}$) основание ухудшается (прочность $< 500 \text{ Н/5 см}$). Преимуществами огнеупорных вольфрамовых тканей в сфере общественного транспорта являются высокая огнестойкость ($LOI > 32\%$), низкая токсичность дыма ($Ds < 200$) и высокая прочность ($> 50\,000$ истираний) для соответствия нормам безопасности движения. Недостатками являются высокая стоимость технологического процесса, дорогостоящее плазменное оборудование и незначительное увеличение веса ($<5\%$). Вольфрамовая ткань обеспечивает пожарную безопасность общественного транспорта.

Использование огнеупорных вольфрамовых тканей в промышленности, повседневной жизни и общественном транспорте значительно повысило безопасность и долговечность, но необходимость сбалансировать стоимость и производительность привела к его принятию на рынке высокого класса (темпы роста $> 10\%$ в год).

9.10 Применение желтого триоксида вольфрама в сельскохозяйственной пленке

Вольфрам (WO_3) показал уникальную применимость в области сельскохозяйственных пленок благодаря своей превосходной поглощающей способности в ближнем инфракрасном диапазоне, химической стабильности и наноразмерной дисперсии. Она входит в состав сельскохозяйственной пленки в качестве функциональной добавки, которая позволяет значительно улучшить теплоизоляционный эффект теплиц, способствовать росту сельскохозяйственных культур, продлить срок службы сельскохозяйственной пленки. Наночастицы желтого вольфрама способны эффективно поглощать свет ближнего инфракрасного диапазона и преобразовывать его в тепловую энергию, повышать температуру в сарае на $2\text{--}5^\circ\text{C}$, блокировать вредное ультрафиолетовое излучение, замедлять старение материалов сельскохозяйственной пленочной матрицы. Эта характеристика позволяет желтой сельскохозяйственной пленке из триоксида вольфрама сохранять высокий коэффициент пропускания видимого света, сохраняя при этом как функции сохранения тепла, так и защиты от старения, и широко используется при посадке теплиц и защите фруктов и овощей в современном сельском хозяйстве.

При приготовлении сельскохозяйственной пленки из желтого триоксида вольфрама обычно используется процесс смешивания расплава или нанесения покрытия, в котором наночастицы

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

желтого триоксида вольфрама смешиваются с матричными материалами, такими как полиэтилен или поливинилхлорид. В процессе производства желтый триоксид вольфрама измельчается до 20–200 нм с помощью шарового фрезерования, чтобы обеспечить его равномерное диспергирование. Затем желтый триоксид вольфрама смешивается с матричной смолой и диспергатором в высокоскоростном смесителе, а затем гранулируется двухшнековым экструдером для получения функциональной суперконцентра. Эти суперконцентраты окончательно обрабатываются в машине с раздувной пленкой для получения сельскохозяйственной пленки толщиной 50–200 мкм. На протяжении всего процесса необходимо точно контролировать количество желтого триоксида вольфрама, равномерность смешивания и температуру обдува для обеспечения эксплуатационных характеристик сельскохозяйственной пленки.

В тесте на производительность коэффициент пропускания видимого света сельскохозяйственной пленки из желтого триоксида вольфрама должен достигать более 85%, коэффициент поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне должен превышать 80%, а коэффициент блокировки ультрафиолета должен быть выше 90%. Кроме того, прочность на разрыв сельскохозяйственной пленки должна быть больше 20 МПа, чтобы справиться с механическими нагрузками при практическом использовании. Испытание на старение показало, что скорость деградации сельскохозяйственной пленки с желтым триоксидом вольфрама составила менее 5% после 1000 часов ультрафиолетового облучения, что было значительно лучше, чем у обычной сельскохозяйственной пленки. Производственное оборудование включает в себя высокоскоростные смесители, двухшнековые экструдеры, машины для выдува пленки, спектрофотометры и машины для испытаний на растяжение для эксплуатационных испытаний и т. д., чтобы обеспечить стабильное качество продукции.

Количество добавляемого желтого триоксида вольфрама является ключевым фактором, влияющим на характеристики сельскохозяйственной пленки, которая обычно контролируется на уровне 0,1–2 мас.%. Слишком большая дозировка приведет к более высоким затратам и снижению светопропускания, в то время как слишком низкая не приведет к достижению адекватной изоляции. Температуру пленки с раздувом необходимо поддерживать на уровне 180–230°C, слишком высокая температура приведет к деградации матрицы, а слишком низкая — к неравномерной толщине пленки. Дозировка диспергатора также должна быть точно отрегулирована, чтобы не повлиять на механические свойства пленки. Кроме того, коэффициент выдува машины для выдува пленки должен контролироваться на уровне 2–4 для обеспечения стабильности пузырьков и равномерности ширины.

Преимуществом желтой сельскохозяйственной пленки из триоксида вольфрама является ее замечательный теплоизоляционный эффект и отличные антивозрастные характеристики, которые могут увеличить урожайность сельскохозяйственных культур более чем на 10% и имеют срок службы более 2 лет, особенно подходят для тепличных посадок на большой площади, а рыночный спрос высок. Тем не менее, стоимость подготовки высока, цена наночастиц вольфрама высока, а однородность дисперсии предъявляет строгие требования к процессу, а отклонение слишком велико, чтобы повлиять на оптические характеристики. Кроме того, переработка

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

сельскохозяйственной пленки по-прежнему сталкивается с проблемами, а коэффициент восстановления низок, что необходимо дополнительно оптимизировать. В целом, вольфрамовая желтая пленка является эффективным решением для современного сельского хозяйства и способствует повышению эффективности сельскохозяйственного производства.

9.11 Применение желтого триоксида вольфрама в энергетическом поле

Вольфрам (WO_3) привлек большое внимание в энергетическом секторе благодаря своим превосходным электрохимическим свойствам и высокой циклической стабильности. Будучи широкозонным полупроводником, вольфрам показал универсальность в области хранения энергии и катализа, что позволяет значительно повысить эффективность и срок службы энергетических устройств. Его наноструктура и большая удельная площадь поверхности дают ему уникальные преимущества в таких приложениях, как литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы и фотокатализ для удовлетворения потребностей электромобилей, хранения возобновляемой энергии и многого другого. В этом разделе основное внимание уделяется конкретному применению желтого триоксида вольфрама в литий-ионных аккумуляторах, а также анализируется его роль и технологические характеристики.

9.11.1 Применение желтого триоксида вольфрама в литий-ионных аккумуляторах

В качестве анодного материала или компонента композитного электрода в литий-ионных аккумуляторах, желтый вольфрам может обеспечить высокую теоретическую емкость и стабильные характеристики встраивания/выброса литий-ионных аккумуляторов, тем самым улучшая плотность энергии и срок службы батареи. Высокая удельная площадь поверхности и пористая структура наночастиц вольфрама способствуют быстрой диффузии ионов лития и уменьшают объемное расширение во время зарядки и разрядки, что делает их идеальными для высокопроизводительных аккумуляторов. Этот материал особенно подходит для таких приложений, как электромобили и портативные электронные устройства, где он может поддерживать длительное использование и высокую скорость разряда.

Подготовка вольфрамового анода обычно производится гидротермальным методом или методом электроосаждения. В гидротермальном методе предшественник триоксида желтого вольфрама реагирует в кислых условиях с образованием наночастиц с размером частиц 20–200 нм. Впоследствии гранулы центрифугируются, промываются и сушатся для обеспечения чистоты и удаления загрязнений. Методом электроосаждения желтая пленка триоксида вольфрама наносится непосредственно на медную фольгу, а толщину можно точно контролировать. Подготовленный материал из желтого триоксида вольфрама смешивают с проводящим агентом и связующим, покрывают токосъемник и делают из него электроды. Сборка батареи происходит в инертной атмосфере с использованием литиевой фольги в качестве противоиэлектрода, со стандартным электролитом и сепаратором для сборки кнопочной батареи.

Эксплуатационные испытания являются важной частью проверки качества вольфрамовых

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

электродов. Испытательное оборудование способно точно измерять емкость аккумулятора, стабильность цикла и производительность. В целом, емкость вольфрамового электрода может достигать более 200 мАч/г, а снижение емкости составляет менее 10% после 1000 циклов, и он все еще может поддерживать стабильную производительность на высоких скоростях. Структурный анализ был проведен методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, чтобы подтвердить, соответствует ли кристаллическая форма и морфология триоксида желтого вольфрама требованиям конструкции. Производственное оборудование включает в себя гидротермальные реакторы, шаровые мельницы, вакуумные сушильные печи и испытательные системы для аккумуляторов для обеспечения контролируемых процессов от синтеза материалов до сборки аккумуляторов.

На производительность вольфрамовых электродов влияет множество параметров. Размер наночастиц следует контролировать в подходящем диапазоне, слишком большой снизит реакционную способность, а слишком маленький будет легко агломерироваться. Толщина электродного покрытия должна быть на уровне 10–100 мкм, слишком толстый повлияет на перенос ионов, а слишком тонкий ограничит емкость. Температура отжига должна быть в пределах 300–500 °C для оптимизации кристаллической структуры и проводимости. Скорость заряда-разряда и концентрация электролита также должны быть точно отрегулированы, чтобы сбалансировать производительность и срок службы. Особое внимание следует уделить чистоте атмосферы в бардачке, чтобы избежать загрязнения влагой и кислородом.

Преимущества желтого триоксида вольфрама в литий-ионных аккумуляторах заключаются в его высокой емкости и длительном сроке службы, что может значительно улучшить плотность энергии батареи и удовлетворить применение в сценариях с высоким спросом, таких как электромобили. Сочетание его с углеродными материалами еще больше улучшает проводимость и скоростные характеристики. Тем не менее, эффективность первого заряда и разряда низкая, и ее необходимо оптимизировать путем модификации поверхности. Сложность процесса подготовки также увеличивает производственные затраты, особенно потому, что гидротермальные методы включают в себя несколько этапов. Кроме того, безопасность аккумуляторов и масштабное производство вольфрамовых материалов все еще нуждаются в улучшении. Применение вольфрамовых электродов открывает новые возможности для хранения энергии и способствует развитию технологии высокопроизводительных аккумуляторов.

9.11.2 Применение вольфрама в суперконденсаторах

Вольфрамовый ароматизатор используется в качестве электродного материала в суперконденсаторах для значительного повышения производительности устройства благодаря его высокой удельной емкости (>500 Ф/г), способности быстрой зарядки/разряда (время отклика <1 секунда) и отличной стабильности циклов ($>10\,000$ циклов, затухание $<5\%$), подходит для запуска электромобилей (плотность мощности >10 кВт/кг), носимых устройств (плотность энергии >50 Вт·ч/кг), и снижение пиков сетки (срок службы >5 лет). Псевдоемкость вольфрама обусловлена его поверхностной окислительно-восстановительной реакцией ($W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$) в сочетании с

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

нанопористой структурой (удельная площадь поверхности $>100 \text{ м}^2/\text{г}$) для улучшения транспорта ионов (коэффициент диффузии $>10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$). Наноматериалы WO_3 получают методом гидротермического или электроосаждения (НТ-200 или ED-300) с использованием гидротермальных реакторов (объем 50–500 мл), планетарных шаровых мельниц (100–300 об/мин), вакуумных сушильных шкафов (50–200 °C), потенциостатов (ток $\pm 0,1 \text{ мкА}$) и аналитических приборов, таких как анализаторы BET (точность $\pm 1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Прекурсоры желтощеров (например, Na_2WO_4 , 0,05–0,2 моль/л, чистота $>99,9\%$) растворяли в деионизированной воде (проводимость $<10 \text{ мСм/см}$), добавляли HCl для регулировки pH до 1–3, а наночастицы WO_3 (20–200 нм, выход $>90\%$) образовывали при 180–200°C в течение 12–24 часов в гидротермальном реакторе. В качестве альтернативы тонкие пленки WO_3 (толщина 10–100 нм) получали путем применения напряжения от -0,5 до 0,5 В (по сравнению с Ag/AgCl , электролит Na_2WO_4 0,1 моль/л, pH 6–7) на углеродную ткань (площадь 1–10 см^2 , сопротивление $<1 \text{ }\Omega/\text{кв. м}$) в течение 10–30 минут. Наночастицы центрифугировали (8000 об/мин, 10 мин, восстановление $>98\%$), промывали (деионизированная вода, остаточный $<0,1 \text{ мг/мл}$), сушили в вакууме (80°C, 12 ч) и отжигали пленку (300–500°C, N_2 , 1–2 ч, кристаллизация $>80\%$). WO_3 смешивали с проводящим техническим углеродом, PVDF (8:1:1 мас.%) в NMP (шаровое фрезерование, 200 об/мин, 6 часов), покрывали токоприемники (толщина 10–100 мкм) и сушили в вакууме (120 °C, 12 часов). Электроды испытывали в трехэлектродной системе (электролит 1 М H_2SO_4 или Na_2SO_4) с окном напряжения от -0,5 до 1 В, измеряли удельную емкость ($>500 \text{ Ф/г}$), устойчивость циклов ($>10\,000$ циклов) и плотность мощности ($>10 \text{ кВт/кг}$). Удельную площадь поверхности ($>100 \text{ м}^2/\text{г}$) анализировали методом БЭТ, а морфологию (пористость $>50\%$) наблюдали методом СЭМ. Очистка оборудования (деионизированная вода, остаточный $<0,1 \text{ мг/см}^2$), контроль вентиляции пыли (500 $\text{м}^3/\text{ч}$, $<1 \text{ мг/м}^3$).

Ключевые параметры должны быть оптимизированы для обеспечения производительности. Размер частиц WO_3 контролируется на длине волны 20–200 нм, с низкой удельной поверхностью ($<50 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокой скоростью агломерации ($>10\%$), если она слишком велика ($>500 \text{ нм}$) и слишком мала ($<10 \text{ нм}$). Гидротермическая температура составляет 180–200 °C, слишком высокая ($>220 \text{ °C}$) для роста зерна ($>500 \text{ нм}$), слишком низкая ($<160 \text{ °C}$) и недостаточная кристаллизация ($<50\%$). Толщина электрода составляет 10–100 мкм, слишком толстый ($>200 \text{ мкм}$), ограниченная диффузия ионов (емкость $<200 \text{ Ф/г}$), слишком тонкий ($<5 \text{ мкм}$) и недостаточная емкость ($<100 \text{ Ф/г}$). Температура отжига составляет 300–500 °C, слишком высокая ($>600 \text{ °C}$) для коллапса пор (пористость $<30\%$), слишком низкая ($<200 \text{ °C}$) для плохой проводимости ($<10^{-3} \text{ См/см}$). Концентрация электролита составляет 0,5–2 М, а ионная проводимость низкая ($<5 \text{ мСм/см}$), если она слишком низкая ($<0,2 \text{ М}$). Вольфрамовые электроды подходят для применения с высокой мощностью (>100 миллионов долларов в год) благодаря высокой удельной емкости ($>500 \text{ Ф/г}$), длительному сроку службы ($>10\,000$ циклов) и отличной удельной мощности ($>10 \text{ кВт/кг}$). Компаундирование с углеродными материалами (например, WO_3 /графеном) увеличивает проводимость до 30%. Тем не менее, первая потеря емкости велика ($<80\%$), стоимость подготовки высока (тепло воды >50 долларов за партию), а механическая прочность электрода нуждается в улучшении (скорость откола $>1\%$). Вольфрамовые электроды являются движущей силой

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

разработки суперконденсаторов высокой мощности.

Преимущества вольфрамовых желтых суперконденсаторов значительны, так как они отвечают мгновенным высоким требованиям к мощности электромобилей и носимых устройств, сохраняя при этом длительный срок службы. Однако процесс подготовки сложен и включает в себя несколько этапов, что увеличивает стоимость производства. Кроме того, для решения задач практического применения необходимо дополнительно повысить стабильность материала электрода в среде с высокой влажностью. Тем не менее, применение желтого триоксида вольфрама в суперконденсаторах является многообещающим, обеспечивая надежный выбор для эффективного хранения энергии.

9.11.3 Применение желтого триоксида вольфрама при фотокаталитическом расщеплении воды до водорода

В качестве фотокатализатора желтый триоксид вольфрама превосходно подходит для фотокаталитического производства водорода за счет использования его широкой запрещенной зоны (2,6–2,8 эВ) и высокой окислительной способности (потенциал отверстия $>2,7$ В по сравнению с NHE), что позволяет достичь эффективного производства водорода (скорость >1 ммоль/ч·г) и стабильности (цикл > 50 часов, потеря активности $<5\%$), а также подходит для производства возобновляемой энергии (коэффициент использования солнечной энергии $>5\%$). Высокое поглощение света (<460 нм) и эффективность разделения электронных дырок (квантовый выход $>5\%$) WO_3 способствуют окислению воды и восстановлению протонов. Наноматериалы WO_3 получали гидротермальным или золь-гель (HT-200 или SG-300) с использованием гидротермального реактора (объем 50–500 мл), центрифуги (скорость вращения 5000–10 000 об/мин), трубчатого обжига (300–800°C), фотокаталитического реактора (модель PCR-500, объем 0,1–1 л) и газовой хроматографии (предел обнаружения $< 0,1$ ммоль) и аналитических приборов, таких как УФ-ВИД спектрофотометры (точность $\pm 0,5$ нм).

В деионизированной воде растворяли вольфрамовый прекурсор (WCl_6 , 0,05–0,2 моль/л, чистота $>99,9\%$), добавляли мочевины (0,1 моль/л) для регулировки pH до 6–8, а наночастицы WO_3 (20–200 нм, выход $> 90\%$) готовили в гидротермальном реакторе (180–200°C, 12–24 ч). WCl_6 растворяли в этаноле (0,1 моль/л) золь-гель методом, добавляли по каплям в подложку FTO (площадь 1–10 cm^2), покрывали отжимом (2000–4000 об/мин в течение 30 секунд), сушили (100°C, 1 час), обжигали (400–600 °C, воздух, 1–2 часа) и пленки WO_3 (толщина 10–100 нм). Центрифугирование пеллет (8000 об/мин, 10 мин, восстановление $>98\%$), промывка (деионизированная вода, остаточный $<0,1$ мг/мл), обжарка (400–600 °C, N_2 , 1–2 ч). Катализатор (0,1–1 г/л) диспергировали в деионизированной воде (pH 6–8, содержащей в качестве жертвенного агента 10 об.% метанола), помещали в фотокаталитический реактор, облучали ксеноновой лампой (300 Вт, AM 1,5, >10 мВт/см²) и скорость выработки водорода составляла >1 ммоль/г·ч в течение 1–6 часов. Выход H_2 определяли с помощью газовой хроматографии (погрешность $\leq 1\%$), спектр поглощения измеряли с помощью УФ-Вид (запрещенная зона 2,6–2,8 эВ), а морфологию наблюдали с помощью СЭМ (пористость $>50\%$). Очистка оборудования (деионизированная вода,

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

остаточная $<0,1 \text{ мг/см}^2$), контрольная вентиляционная пыль ($500 \text{ м}^3/\text{ч}$, $<1 \text{ мг/м}^3$).

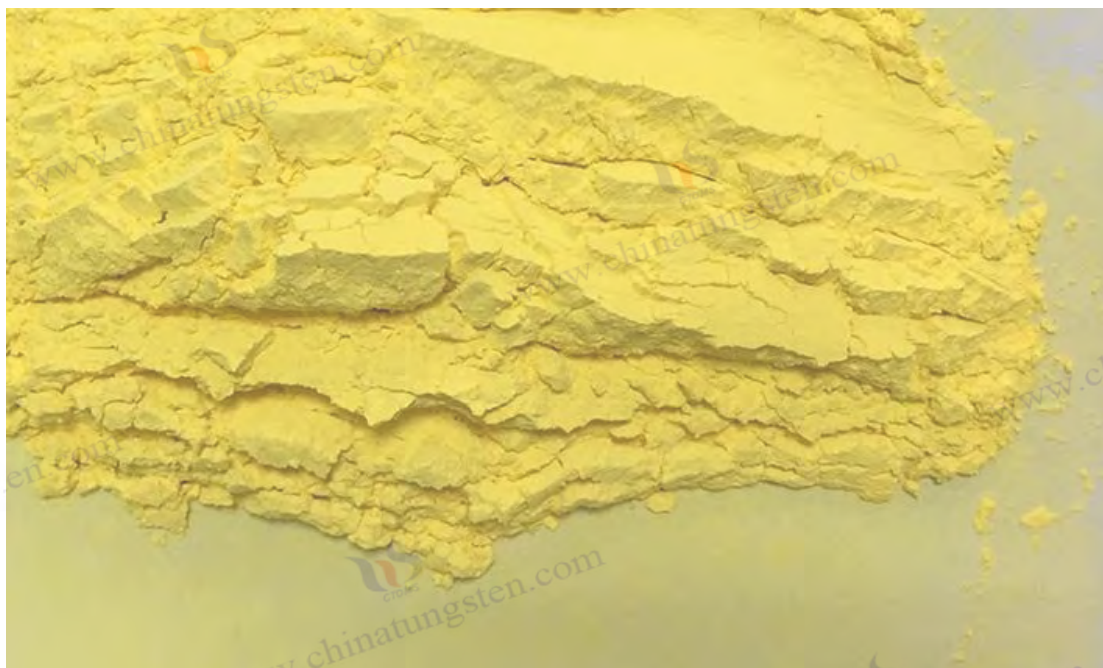
Эффективность фотокаталитической обработки зависит от оптимизации параметров. Размер частиц WO_3 20–200 нм, чрезмерное ($>500 \text{ нм}$) низкое поглощение света ($<50\%$). Гидротермическая температура составляет 180–200 °C, а высокая ($>220 \text{ °C}$) агломерация ($>10\%$). Температура обжига составляет 400–600 °C, слишком высокая ($>700 \text{ °C}$) для роста зерна ($>500 \text{ нм}$), слишком низкая ($<300 \text{ °C}$) для недостаточной кристаллизации ($<50\%$). Интенсивность света $>10 \text{ мВт/см}^2$, а производство водорода происходит медленно ($<0,1 \text{ ммоль/г} \cdot \text{г}$), если оно слишком низкое ($<5 \text{ мВт/см}^2$). Концентрация катализатора составляет 0,1–1 г/л, а фотозащита слишком высока ($>2 \text{ г/л}$) (эффективность $<3\%$). Жертвенный метанол 10 об.%, слишком низкий ($<5 \text{ об.}\%$), высокая рекомбинация отверстий ($>50\%$). Желтый фотокатализатор на основе триоксида вольфрама обладает высокой эффективностью производства водорода ($>1 \text{ ммоль/г} \cdot \text{г}$), хорошей стабильностью (>50 часов) и подходит для зеленой энергетики (рыночная >50 млн долларов США/год). Легирование (например, Ti, N) улучшает реакцию видимого света (увеличение на 30%). Тем не менее, зависимость от ультрафиолетового излучения (стоимость >100 долларов США/м²), световая коррозия должны быть подавлены (потеря $>5\%$), а эффективность рекомбинации все еще нуждается в улучшении. Желтовольфрамовый фотокатализ способствовал развитию чистого водорода.

Применение триоксида желтого вольфрама в фотокаталитическом производстве водорода обеспечивает устойчивый путь для возобновляемых источников энергии, особенно в сценарии, основанном на солнечной энергии. Тем не менее, его зависимость от ультрафиолетового излучения ограничивает коэффициент использования солнечной энергии, который необходимо оптимизировать с помощью легирования или компаундирования. Кроме того, долгосрочная стабильность катализатора все еще должна быть проверена на сложном качестве воды. Несмотря на эти проблемы, потенциал вольфрамовых фотокатализаторов делает их важным направлением для исследований в области чистой энергии.

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 Желтый триоксид вольфрама

Глава 10 Безопасность и охрана окружающей среды при использовании желтого триоксида вольфрама

Являясь важным функциональным материалом, вольфрам (WO_3) широко используется в промышленности, энергетике, окружающей среде и других областях, что вызывает большую обеспокоенность его безопасностью и воздействием на окружающую среду. Химическая стабильность желтого вольфрама (кислотостойкость и щелочестойкость, pH 1–14) и низкая токсичность ($\text{LD}_{50} > 2000$ мг/кг) делают его безопасным для повседневного использования, но процессы его производства, обработки и утилизации могут включать вдыхание пыли ($\text{PM}_{2.5} < 10$ мг/м³), сброс химических стоков ($\text{ХПК} < 100$ мг/л) и потребление энергии (> 1 кВтч/кг).

10.1 Вопросы безопасности вольфрама

Желтый вольфрам может представлять угрозу безопасности во время производства, обработки и использования, в основном включая воздействие пыли, химических веществ и риски при эксплуатации оборудования. Вольфрамовый порошок (размер частиц 0,1–10 мкм) имеет тенденцию образовывать взвешенные частицы при измельчении, просеивании или смешивании, которые могут вызвать раздражение при вдыхании (дискомфорт при $>$ концентрации 10 мг/м³), если оставить их без защиты. Несмотря на низкую токсичность триоксида желтого вольфрама (острая пероральная ЛД $50 > 2000$ мг/кг, крысы), длительное воздействие высоких концентраций (> 5 мг/м³, > 6 часов/сутки) может вызвать легкое воспаление легких. Прекурсоры (например, WCl_6) или восстановительные газы (например, H_2 , чистота $> 99,999\%$), участвующие в производстве, являются коррозионными или легковоспламеняющимися и требуют строгого контроля утечки (< 1

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

ppm). Кроме того, высокотемпературное оборудование (например, редуционные печи, 600–1000 °C) создает риск ожога или электрического повреждения.

Для обеспечения безопасности необходимы следующие меры. Производственный цех оборудован эффективной системой вентиляции (объем воздуха > 500 м³/ч, концентрация пыли < 1 мг/м³), операторы носят маски N95, пылезащитные костюмы и защитные очки. Прекурсор хранится в герметичном контейнере (из нержавеющей стали, < 25°C), вдали от возгорания и окислителей. Н₂ оснащен теческательным (чувствительность < 1 ppm) и взрывозащищенным устройством (выдерживает давление > 0,5 МПа). Работа высокотемпературного оборудования требует ношения теплоизоляционной одежды и регулярного технического обслуживания (ежемесячный осмотр, коэффициент отказов < 1%). План действий в чрезвычайных ситуациях включает в себя очистку от пыли (пылесос, эффективность 95% >), устранение утечек (нейтрализатор типа NaOH, pH 6–8) и обучение оказанию первой помощи (1 раз в год, охват > 90%). С помощью этих мер можно свести к минимуму риски для безопасности (аварийность < 0,1%).

Преимущество управления безопасностью желтого триоксида вольфрама заключается в его низкой токсичности и продуманной технологии защиты, которая подходит для крупномасштабного производства (> 1000 тонн/год). Тем не менее, затраты на борьбу с пылью высоки, а инвестиции в объекты безопасности Н₂ велики, поэтому малые и средние предприятия могут столкнуться с давлением на соблюдение нормативных требований. Строгое соблюдение норм безопасности позволяет эффективно обеспечить здоровье персонала и непрерывность производства.

10.2 Охрана окружающей среды, связанная с использованием желтого триоксида вольфрама

Производство и утилизация вольфрамового желтого цвета сопряжено с потреблением энергии, выхлопными газами, жидкими отходами и твердыми отходами, которые могут оказать влияние на окружающую среду. Производственные процессы (например, гидротермальные, обжиговые) характеризуются высоким энергопотреблением (1–5 кВтч/кг) и выбросами CO₂ около 0,5–2 кг/кг WO₃, и процесс необходимо оптимизировать для снижения углеродного следа (целевой показатель < 0,1 кг/кг). Выхлопные газы в основном включают пыль (PM2,5 < 10 мг/м³) и летучие остатки прекурсоров (например, HCl, < 1 ppm), которые необходимо очищать путем удаления пыли из мешков (эффективность > 99%) и поглощения щелочи (коэффициент восстановления > 95%). Жидкость из отходов содержит тяжелые металлы (например, W⁶⁺, < 1 мг/л) и кислоты (pH 2–4), которые необходимо нейтрализовать (Ca(OH)₂, pH 6–8) и осадить (коэффициент восстановления > 90%) перед сбросом (ХПК < 100 мг/л). К твердым отходам относятся вышедшие из строя катализаторы и шлак (W < 5 мас.%), которые могут быть переработаны (коэффициент восстановления > 80%) или безопасно захоронены на свалках (фильтрат W < 0,1 мг/л).

Управление окружающей средой должно полностью контролироваться от источника и до конца. В производстве используется энергосберегающее оборудование (например, инверторные

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

двигатели, энергосберегающие > 20%) и чистая энергия (фотовольтаика, на долю которой приходится >30%). Система очистки выхлопных газов нуждается в регулярном техническом обслуживании (1 раз в месяц, эффективность удаления пыли >99%) и контроле отработанной жидкости после очистки (ICP-MS, W<0,1 мг/л). Твердые отходы хранятся отдельно (непроницаемые контейнеры, коэффициент утечки <0,1%), а низкосортная вольфрамовая продукция преимущественно перерабатывается и подготавливается (стоимость < 50 долларов США/тонну). Соответствие политике должно соответствовать стандартам выбросов (например, GB 25466-2010, W<0,5 мг/л) и требованиям EIA (процент сдачи >95%). Экологическими преимуществами производства триоксида желтого вольфрама являются высокая пригодность к переработке отходов (>80%) и низкие токсичные выбросы (Вт<0,1 мг/л), что способствует экологически чистому производству. Однако высокое энергопотребление и затраты на утилизацию отходов увеличивают операционную нагрузку, и для снижения воздействия на окружающую среду требуются технологические инновации (например, низкотемпературный синтез, энергосбережение > 30%). Экологический менеджмент вольфрамового желтого обеспечивает гарантию устойчивого развития.

10.3 Паспорт безопасности (MSDS) для желтого триоксида вольфрама

Паспорт безопасности (MSDS) желтого триоксида вольфрама является ключевым документом, определяющим его безопасное использование и утилизацию, охватывающим идентификацию химических веществ, обзор опасности, информацию об ингредиентах, меры первой помощи, меры противопожарной защиты, чрезвычайные ситуации при разливах, эксплуатацию и утилизацию, защитные меры, физические и химические свойства, стабильность, токсикологические данные, экологические данные, утилизацию отходов, информацию о транспортировке, нормативную информацию и другую информацию.

Химическая идентификация: китайское название Tungsten Trioxide, английское название Tungsten Trioxide, номер CAS 1314-35-8, молекулярная формула WO₃, молекулярная масса 231,84 г/моль. **Обзор опасности:** Низкотоксичный твердый порошок (ЛД50>2000 мг/кг, крысы), вдыхание пыли высоких концентраций (>10 мг/м³) могут вызвать раздражение дыхательных путей, длительное воздействие (>5 мг/м³) может вызвать легкое повреждение легких, не канцерогенные (не включены в МАИР). **Информация об ингредиентах:** чистота WO₃> 99,9%, примеси (например, Fe, Na) < 50 ppm. **Меры первой помощи:** после ингаляции переместитесь в проветриваемое место и наблюдайте за дыханием; Умывайтесь мыльной водой для контакта с кожей; Смойте проточной водой в течение 15 минут для попадания в глаза; Прием внутрь вызывает рвоту и обращение за медицинской помощью. **Меры пожаротушения:** негорючий, сухой порошок или CO₂ для тушения пожара, пожарные носят респираторы. **Чрезвычайная ситуация:** очистите пыль с помощью вакуумной очистки (эффективность > 95%), избегайте попадания пыли и соберите отходы в герметичное уплотнение. **Эксплуатация и утилизация:** Закрытое помещение, хорошая вентиляция (объем воздуха > 500 м³/ч), ношение масок N95 и защитной одежды. **Меры защиты:** Оснащен фильтром для пыли (эффективность > 99%) и безопасным душем, регулярными медицинскими осмотрами (1 раз в год). **Физико-химические**

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

свойства: желтый порошок, плотность 7,16 г/см³, температура плавления 1473 °C, нерастворим в воде, растворим в сильных щелочах. **Стабильность:** Химически стабильный (pH 1–14) для предотвращения контакта с сильными восстановителями. **Токсикологические данные:** нет острой токсичности (ЛД50>2000 мг/кг), кожная сенсибилизация отсутствует, ингаляция ЛК50>5 мг/л (крысы, 4 часа). **Экологические данные:** низкая экотоксичность (ЛК50>100 мг/л у рыб, 48 часов), некумулятивная (КБК<100). **Утилизация:** приоритет переработки (>80%), а неперерабатываемая часть захоранивается как опасные отходы (фильтрат W<0,1 мг/л). **Информация о доставке:** без опасных материалов, без номера ООН, запечатанная упаковка (влажность > 99%). **Нормативная информация:** Соответствие стандарту REACH, GB/T 16483-2008, отсутствие экспортных ограничений.

Преимущество MSDS заключается в том, что оно предоставляет исчерпывающие рекомендации по безопасности для облегчения операций по обеспечению соответствия (уровень соответствия > 95%). Тем не менее, частота обновлений (каждые 2–3 года) должна быть ускорена, чтобы адаптироваться к новым правилам, а многоязычная версия (>5) увеличивает стоимость подготовки. Вольфрамовый MSDS обеспечивает стандартизированную основу для управления безопасностью.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Желтый триоксид вольфрама

Глава 11 Отечественные и зарубежные стандарты на желтый триоксид вольфрама

Как важный функциональный материал, контроль качества и применение вольфрама (WO_3) должны соответствовать строгим стандартам, чтобы обеспечить однородность продукции, безопасность и международную конкурентоспособность. Национальные и международные стандарты на вольфрам и связанные с ним продукты охватывают химический состав (чистота >99,9%), размер частиц (0,1–10 мкм), физические свойства (плотность 7,16 г/см³) и требования к защите окружающей среды (выбросы тяжелых металлов < 0,1 мг/л).

11.1 Китайские национальные стандарты

Китайский национальный стандарт (GB) сформулирован и опубликован Управлением по стандартизации Китая (SAC), в котором изложены технические требования, методы испытаний и правила контроля желтого триоксида вольфрама и его производных (таких как вольфрамовый порошок и вольфрамовый брусок). Стандарты, связанные с триоксидом желтого вольфрама, в основном централизованы Национальным техническим комитетом по стандартизации цветных металлов (TC243) для обеспечения качества его применения в металлургии, электронике и химической промышленности. Ниже приведено основное стандартное содержание и анализ.

Существует несколько национальных стандартов, непосредственно связанных с вольфрамом, но, будучи предшественником вольфрамовых изделий, он косвенно ограничен такими стандартами, как «Технические условия для вольфрамового порошка» (GB/T 3458-2006). Настоящий стандарт определяет химический состав ($W > 99,9\%$, примеси $Fe < 50$ ppm, $O < 0,1$ масс.), размер частиц (0,5–5 мкм) и микроструктуру (отклонение однородности зерна <5%) вольфрамового порошка, который

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

подходит для вольфрамового порошка, приготовленного методом восстановления триоксида желтого вольфрама. Производство вольфрама требует чистоты прекурсора ($\text{WO}_3 > 99,9\%$) и гранулометрического состава (0,1–10 мкм) для удовлетворения требований последующей обработки. Методы испытаний включали ICP-MS (предел обнаружения <1 ppm) для примесей, лазерный анализатор размера частиц (точность $\pm 1\%$) для измерения размера частиц и SEM (разрешение <1 мкм) для морфологии.

Кроме того, Предельный расход энергии на единицу продукта вольфрамового концентрата (GB 31337-2014) требует расхода энергии на производство вольфрама (<5 кВт·ч/кг), которое включает процессы восстановления и обжига (температура 600–1000°C). Стандарты охраны окружающей среды, такие как «Требования к оценке «зеленых» заводов в вольфрамовой промышленности» (регистрационный номер 88887-2023), требуют, чтобы выбросы выхлопных газов и пыли составляли < 10 мг/м³, а W в отработанной жидкости — < 0,5 мг/л, чтобы стимулировать экологизацию производства желтого триоксида вольфрама. "Химический реагент - триоксид вольфрама" (GB/T 12706-1991) определяет технические показатели для анализа чистого WO_3 (чистота >99,5%, нерастворимых в воде веществ <0,01 мас.%), который пригоден для лабораторного использования.

Преимущества китайских стандартов заключаются в широком охвате (от сырья до продукции), строгом контроле (уровень соответствия стандарту GB >95%) и локальной адаптации (для удовлетворения ежегодного спроса в > 100 000 тонн). Тем не менее, отсутствуют специальные стандарты для желтого триоксида вольфрама, а существующие стандарты в основном сосредоточены на продуктах переработки (таких как вольфрамовый порошок) и не имеют подробных регламентов по характеристикам наноразмерного WO_3 (<100 нм) (например, удельная площадь поверхности > 50 м²/г), что ограничивает его применение в высокотехнологичных областях (доля рынка <20%). В будущем необходимо будет сформулировать специальные стандарты для повышения международной конкурентоспособности.

11.2 Международные стандарты

Международная организация по стандартизации (ISO) и другие международные организации (например, ASTM, IEC) разработали ряд стандартов на вольфрам и его соединения, которые косвенно охватывают технические требования к вольфраму. Эти стандарты разработаны для облегчения мировой торговли (экспорт > 500 миллионов долларов США в год) и технической согласованности (международный стандартный коэффициент преобразования >85%) и подходят для применения в области катализаторов (преобразование > 90%), электрохромных (изменение коэффициента пропускания света >70%) и накопителей энергии (емкость > 200 мАч/г).

ISO еще не опубликовала конкретный стандарт для вольфрама (WO_3), но ISO 22445:2019 «Методы химического анализа порошка вольфрама и порошка вольфрамового сплава» определяет испытание состава материалов на основе вольфрама ($W > 99,9\%$, примесь < 50 ppm) для продуктов восстановления вольфрама. Методы включали ICP-OES (точность $\pm 0,1\%$) для определения

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

примесей металлов и инфракрасное поглощение по содержанию кислорода ($O < 0,05$ мас.%) для обеспечения качества желтого прекурсора триоксида вольфрама (чистота $> 99,9\%$). Стандарт ISO 3369:2006 «Определение плотности вольфрама и вольфрамовых сплавов» требует определения плотности продуктов, полученных из вольфрама (> 7 г/см³) в процессе высокотемпературного спекания (1300–1500°C).

В международном стандарте ASTM, ASTM B760-07(2019) «Вольфрамовая пластина, вольфрамовый лист и вольфрамовая фольга» косвенно требуется качество вольфрама (чистота $WO_3 > 99,95\%$) для обеспечения механических свойств (прочность на разрыв > 500 МПа) вольфрамовых изделий. ASTM E696-07 (2018) Метод анализа вольфрамового концентрата определяет содержание WO_3 (погрешность $< 0,1$ мас.%) и подходит для процесса очистки желтого триоксида вольфрама в качестве сырья (выход $> 95\%$). Стандарты IEC (например, IEC 62321) сосредоточены на предельных значениях опасных веществ (Pb, Cd < 100 ppm) в электронных материалах и выдвигают экологические требования к использованию вольфрама в батареях и дисплеях (выбросы W $< 0,1$ мг/л).

Преимуществами международных стандартов являются передовые технологии (точность обнаружения $\pm 0,1\%$), глобальное применение (охват > 100 стран) и высокая прозрачность (уровень раскрытия информации $> 90\%$). Тем не менее, конкретные стандарты для желтого триоксида вольфрама недостаточны, и существующие стандарты в основном относятся к металлическому вольфраму или сплаву (рыночный $> 80\%$), и нет специального регулирования наносвойств WO_3 (таких как фотокаталитическая эффективность $> 5\%$), которое должно быть дополнено ISO/TC 229 (нанотехнология). Кроме того, проблемой для МСП является высокая стоимость соблюдения международных стандартов (плата за сертификацию $> 5\,000$ долларов США в один раз).

11.3 Стандарты желтого триоксида вольфрама в Европе, Америке, Японии, Южной Корее и других странах мира

Европа, США, Япония, Южная Корея и другие страны сформулировали региональные стандарты для вольфрама и его применения в сочетании с местными промышленными потребностями (электроника и энергетика составляют $> 60\%$) и техническими преимуществами (рынок наноматериалов > 100 миллионов долларов США в год). Эти стандарты в значительной степени соответствуют международным стандартам (согласованность $> 80\%$), но более строги в отношении защиты окружающей среды (выбросы $< 0,05$ мг/л), производительности (чистота $> 99,95\%$) и методов испытаний (точность $\pm 0,05\%$).

США: Доминируют стандарты ASTM, такие как ASTM D7087-05a(2010) «Анализ керамических материалов на основе оксида вольфрама», в котором указывается химический состав (чистота $> 99,95\%$, примеси < 20 ppm) и размер частиц (0,1–5 мкм) WO_3 , который подходит для фотокатализа (производство водорода > 1 ммоль/ч·г) и электрохромного (реакция < 1 сек). Согласно правилам OSHA, концентрация пыли в производственной среде должна составлять < 5

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

мг/м³, а EPA ограничивает сброс отработанной жидкости W до < 0,05 мг/л, подчеркивая приоритет защиты окружающей среды (затраты на соблюдение требований > 100 000 долларов США в год).

ЕС: Регламент REACH (EC 1907/2006) требует регистрации и оценки экотоксичности (LC50>100 мг/л в рыбе) и ограничения вредных примесей (As, Cd< 10 ppm). Стандарт EN 15002:2015 определяет аналитический метод (ICP-MS, предел обнаружения< 0,5 ppm) для соединений вольфрама, обеспечивающий качество WO₃ в элементах (емкость > 200 мАч/г) и катализаторах (конверсия >90%). Стандарт ЕС делает упор на «зеленое» производство (выбросы углерода < 0,1 кг/кг) и способствует вторичной переработке (коэффициент восстановления >85%).

Япония: JIS H 1403:2001 «Методы химического анализа вольфрамовых и молибденовых материалов» определяет чистоту WO₃ (>99,9%) и содержание примесей (Fe, Ni<30 ppm) в Японском промышленном стандарте (JIS), который подходит для электронных материалов (проводимость > 10⁻³ См/см). Закон Японии о контроле над химическими веществами требует декларирования производства WO₃ (годовой объем производства > 1 тонны), выбросов пыли < 1 мг/м³ и строгих требований по охране окружающей среды (сточные воды W<0,01 мг/л). Японские стандарты ориентированы на высокую чистоту (доля рынка > 30%) и прецизионное тестирование (погрешность < 0,05%).

Южная Корея: Корейский стандарт (KS) ссылается на ISO и ASTM, такие как «KS D 9502:2019 Tungsten Powder and Products», который требует, чтобы прекурсоры WO₃ были > 99,9% чистоты и размером частиц 0,5–5 мкм, пригодны для хранения энергии (1000 циклов> циклов) и дисплеев (изменение светопропускания >70%). Закон Южной Кореи о контроле над химическими веществами предусматривает, что пыль в производственной среде составляет < 2 мг/м³, а жидкая масса отходов — <0,03 мг/л, что подчеркивает как безопасность, так и защиту окружающей среды (уровень соответствия > 90%).

Преимуществами европейских, американских, японских и корейских стандартов являются высокий технический порог (чистота > 99,95%), строгие требования по защите окружающей среды (выбросы < 0,05 мг/л) и рыночная ориентация (высококласное применение >50%). Однако стандартный срок разработки рецептуры длителен (2–5 лет), а технические характеристики наносвойств триоксида желтого вольфрама (например, удельная площадь поверхности > 100 м²/г) недостаточны, и полностью адаптироваться к быстро развивающемуся спросу на функциональные материалы (темпы роста > 10% в год сложно). Кроме того, различия в региональных стандартах (США и Европа более экологичны, Япония и Южная Корея уделяют внимание чистоте) увеличивают стоимость трансграничной торговли.

Отечественная и международная стандартная система желтого триоксида вольфрама обеспечивает основу для контроля качества и доступа на рынок. Китайские стандарты сильно локализованы, но не специализированы, а международные, европейские, американские, японские и корейские стандарты технологически продвинуты, но дороги. В дальнейшем необходимо усилить разработку специальных стандартов для желтого триоксида вольфрама (таких как папо

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

WO₃), улучшить международную гармонизацию (соответствие > 90%), а также способствовать его широкому применению на мировом рынке.

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 Желтый триоксид вольфрама

Глава 12 Желтый триоксид вольфрама / Желтый триоксид вольфрама Факты и цифры

Будучи multifunctional материалом, вольфрам (WO_3) имеет широкий спектр применения в промышленности, энергетике, окружающей среде и электронике, а его важность обусловлена его уникальными физико-химическими свойствами (запрещенная зона 2,6–2,8 эВ, плотность 7,16 г/см³) и управляемой наноструктурой (размер частиц 0,1–10 мкм).

12.1 Каковы основные факты о вольфраме?

Ароматизатор «Вольфрам» является важным соединением вольфрама, которое привлекло внимание всего мира благодаря своей высокой химической стабильности, коррозионной стойкости и универсальности. Вот основные факты о вольфрамовом желтом цвете, исходя из его химической природы, производственного процесса и области применения.

Прежде всего, химическое название желтого триоксида вольфрама – триоксид вольфрама, молекулярная формула WO_3 , номер CAS 1314-35-8, обычно желтый или желто-зеленый порошок, плотность составляет 7,16 г/см³, а температура плавления – 1473 °C. Он существует в природе в виде вольфраматового минерала (например, шеелита) и очищается гидрометаллургией или высокотемпературным обжигом (чистота > 99,9%). Вольфрам нерастворим в воде и большинстве кислот (растворимость < 0,01 г/л, pH 1–7), но растворим в сильных основаниях (например, NaOH, pH > 12) и проявляет стабильную степень окисления (W^{6+}).

Во-вторых, вольфрам является важным предшественником вольфрамовых продуктов (таких как вольфрамовый порошок и вольфрамовый брусок), с мировым годовым объемом производства

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

около 5-100 000 тонн, в основном из Китая (на долю >80%), России и Австралии. Производственные процессы включают мокрое (кислотное осаждение, выход > 95%), гидротермальное (наноWO₃, размер частиц 20–200 нм) и паровое осаждение (тонкая пленка, толщина 10–1000 нм) с потреблением энергии в диапазоне от 1 до 5 кВт·ч/кг. Производство желтого триоксида вольфрама требует строгого контроля примесей (Fe, Na<50 ppm) и гранулометрического состава (отклонение <5%) для удовлетворения спроса на последующих этапах.

С точки зрения применения, желтый триоксид вольфрама широко используется в умных окнах (энергосбережение > 20%), фотокатализаторах (скорость деградации > 90%), литиевых батареях (емкость > 200 мАч/г) и датчиках (чувствительность >100) благодаря его электрохромным (изменение светопропускания на 70%), фотокатализу (производство водорода >1 ммоль/г·г) и электрохимическим свойствам (удельная емкость >500 Ф/г). Его наноструктура (удельная площадь поверхности >50 м²/г) значительно повышает производительность, а объем рынка превышает \$1 млрд в год, при этом темпы роста составляют около 5–10%.

С точки зрения безопасности и защиты окружающей среды, вольфрам обладает низкой токсичностью (ЛД50>2000 мг/кг), но вдыхание пыли (>10 мг/м³) может вызвать легкое раздражение дыхательных путей. Жидкие производственные отходы (W<0,5 мг/л) и отходящие газы (PM2,5<10 мг/м³) должны соответствовать стандартам охраны окружающей среды (например, GB 25466-2010). Уровень переработки может достигать более 80%, поддерживая «зеленое» производство.

Основные факты о вольфраме показывают его техническое и экономическое значение. Будучи крупным производителем, Китай продвигает широкомасштабное применение желтого триоксида вольфрама, но рынок высокого класса (на долю нано-WO₃ приходится <20%) все еще нуждается в технологических прорывах.

12.2 Все данные вольфрама (физико-химические свойства, технические параметры производства и применения)

Физико-химические свойства, производственные параметры и данные применения вольфрама являются основой для его исследования и применения. Подробные данные по категориям организованы ниже, охватывающие лабораторные и промышленные практики.

Физико-химические свойства вольфрама

- **Химическое название:** триоксид вольфрама
- **Молекулярная формула:** WO₃
- **Молекулярная масса:** 231,84 г/моль
- **CAS 号:** 1314-35-8
- **Внешний вид:** желтый или желто-зеленый порошок

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- **Плотность:** 7,16 г/см³ (20°C).
- **Температура плавления:** 1473°C
- **Температура кипения:** около 1700 °C (разложение).
- **Растворимость:** нерастворима в воде (<0,01 г/л, 25 °C), слабо растворима в кислоте, растворима в сильных щелочах (>1 г/л, pH>12).
- **Кристаллическая структура:** моноклинная, орторомбическая или гексагональная фаза (в зависимости от температуры, < 700°C является моноклинной).
- **Запрещенная зона:** 2,6–2,8 эВ (слегка широкая в наномасштабе, <3,0 эВ)
- **Показатель преломления:** 2,2–2,5 (видимый диапазон).
- **Удельная площадь:** 1–100 м²/г (нано>50 м²/г).
- **Твердость:** ок. 500 HV (микронный порошок).
- **Теплопроводность:** ок. 1,6 Вт/м·К (25°C).
- **Проводимость:** 10⁻⁶–10⁻³ См/см (в зависимости от легирования и морфологии).
- **Токсичность:** Низкая токсичность, ЛД50>2000 мг/кг (перорально, крысиный), ЛК50>5 мг/л (ингаляционный, крысиный, 4 часа).

Технические параметры вольфрамового производства

- **Сырье:** вольфрамовый концентрат (WO₃>50 мас.%), вольфрамат аммония (чистота>99%) или вольфрамовый лом (извлечение >80%)
- **Основные процессы:**
 - Влажные (кислотные осадки) :р Н 1–3, температура 60–90°C, выход > 95%, чистота > 99,9%
 - Гидротермальный: 180–200°C, 12–24 часа, размер частиц 20–200 нм, выход > 90%
 - Способ обжига: 600–800°C, атмосфера O₂, чистота >99,95%, потребление энергии 1–3 кВтч/кг
 - Осаждение из паровой фазы: 500–700°C, скорость осаждения 0,1–10 нм/мин, толщина 10–1000 нм
- **Контроль размера частиц:** 0,1–10 мкм (микромасштаб), 20–200 нм (наноразмер) с отклонением <5%.
- **Содержание примесей:** Fe, Na, Ca<50 ppm, C<100 ppm,
- **Расход энергии:** 1–5 кВт·ч/кг (мокрый метод <обжиг <осаждение в паровой фазе)
- **Обработка отходов:** отработанная жидкость W<0,5 мг/л (рекуперация осадков>90%), отходящий газ PM2,5<10 мг/м³ (пыление>99%)
- **Оборудование:** гидротермальный реактор (объем 50–5000 л), трубчатая печь (мощность 10–100 кВт), распылительная сушилка (КПД > 95%)
- **Производительность:** 5–100 000 тонн в год по всему миру, при этом на долю Китая приходится >80% от общего объема, при этом размер одного завода составляет 100–5 000 тонн в год

Технические параметры применения желтого триоксида вольфрама

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

A. Вольфрамовые изделия:

- o Вольфрамовый порошок: размер частиц 0,5–5 мкм, чистота > 99,95%, для карбида вольфрама (твердость>90 HRA)
- o Вольфрамовая нить: диаметр 10–500 мкм, прочность на разрыв > 2000 МПа, срок службы > 2000 часов
- o Вольфрамовый пруток: плотность > 19 г/см³, термостойкость > 2500°C, отклонение противовеса <±1%

Б. Электрохромные:

- o Толщина пленки: 10–500 нм
- o Изменение коэффициента пропускания: >70% (400–800 нм)
- o Эффективность окрашивания: >50 см²/C
- o Время отклика: <1 секунды
- o Стабильность цикла: > 1000 циклов, затухание < 10%

В. Фотокатализ:

- o Производительность водорода: >1 ммоль/г·г (ультрафиолет, 10 мВт/см²)
- o Разложение органических веществ: >90% (краситель, 100 мг/л, 6 часов)
- o Квантовый выход: >5% (365 нм)
- o Стабильность: > 50 часов, потеря активности <5%

Г. Хранение энергии:

- o Емкость литиевого аккумулятора: >200 мАч/г (0,01–3 В, 0,1С)
- o Суперконденсаторы: >500 Ф/г (от -0,5 до 1 В, 1 М Н₂SO₄)
- o Срок службы: > 1000 циклов (батарея), > 10 000 циклов (емкость), затухание < 10%

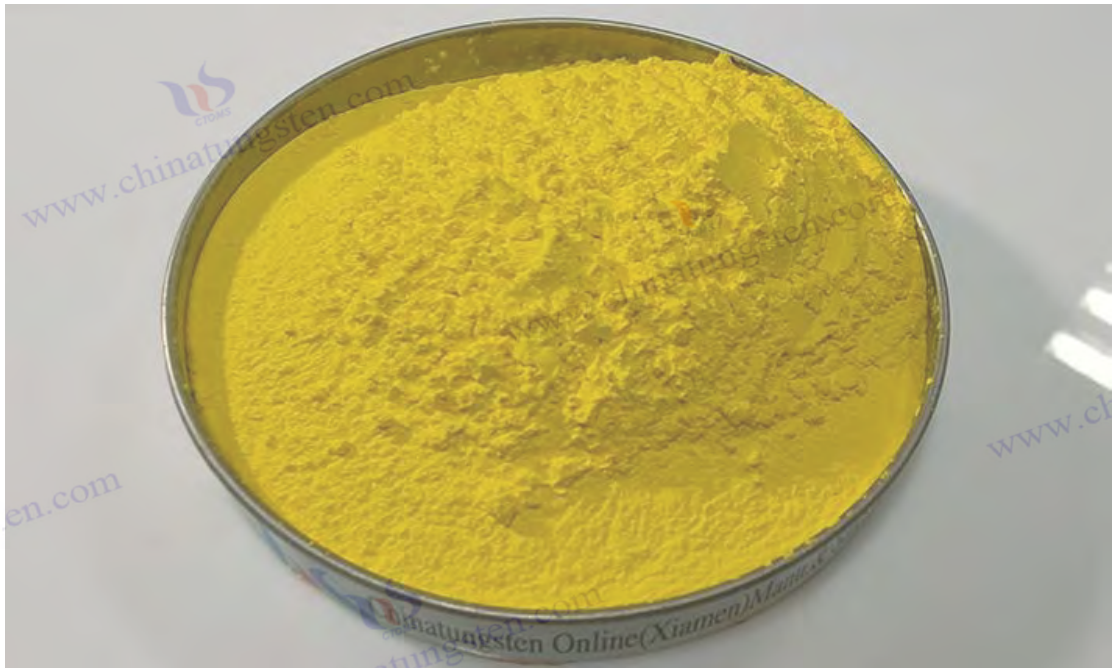
Д. Датчики:

- o 灵敏度:>100(NO₂,1 ppm)
- o Время отклика: <10 сек (100–400°C)
- o Предел обнаружения: <0,1 ppm (NH₃, H₂S)
- o Стабильность: > 30 дней, дрейф сигнала <5%

Е. Сельскохозяйственная пленка:

- o Поглощение в ближнем ИК-диапазоне: >80% (800–2500 нм)
- o Пропускание видимого света: >85% (400–700 нм)

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT



CTIA GROUP LTD Желтый триоксид вольфрама

Приложение: Многоязычный глоссарий терминов по триоксиду желтого вольфрама (китайский, английский, японский, корейский)

Терминология основана на международных стандартах (например, ISO 22445:2019, ASTM D7087-05a) и национальных стандартах Китая (например, GB/T 3458-2006) и применяется к металлургии, электронике, энергетике и защите окружающей среды.

категория	Китайский	Английский	Японский	Корейский	интерпретация
устный перевод	黄钨	Триоксид вольфрама	三酸化タングステン	삼산화텅스텐	Желтовольфрамовый (WO ₃) представляет собой желтый или желто-зеленый порошок, полупроводник n-типа, с запрещенной зоной 2,6–2,8 эВ, высокой химической стабильностью (кислотостойкость и щелочестойкость, pH 1–14) и низкой токсичностью (LD50>2000 мг/кг, крыса).
	密度	Плотность	密度	밀도	Плотность желтого вольфрама составляет 7,16 г/см ³ и определяется в соответствии со стандартом ISO 3369:2006 с помощью гелиевого ареометра с точностью ± 0,01 г/см ³ .
	熔点	Точка плавления	融点	용융점	Обладая температурой плавления 1473 °C (около 1700 K), желтый

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

					вольфрам стабилен при высоких температурах и подходит для высокотемпературных печей (> 1000 °C) и электродных материалов.
	溶解性	Растворимость	溶解性	용해도	Желтый вольфрам нерастворим в воде и общей кислоте, растворим в сильных щелочах (таких как NaOH, pH>12), образуя вольфрамат, в соответствии с GB/T 12706-1991.
	比表面积	Удельная площадь поверхности	比表面積	비표면적	Удельная площадь поверхности наноразмерного желтого вольфрама (размер частиц < 100 нм) > 50 м²/г, пригодных для фотокатализа (производство водорода >1 ммоль/г·г) и катализаторов (конверсия > 90%). Метод измерения был BET (точность ± 1 м²/г).
	帶隙	Запрещенная зона	バンドギャップ	밴드갭	Вольфрам с запрещенной зоной 2,6–2,8 эВ, возбуждением ультрафиолетом или видимым светом дает электронно-дырочные пары (время жизни>1 нс) для электрохромного (70% >изменение светопропускания) и фотокатализа (эффективность >5%).
спецификация	粒度	Размер частиц	粒子サイズ	입자 크기	Вольфрам имеет диапазон размеров частиц 0,1–10 мкм, нанометры (20–200 нм) для катализаторов и покрытий и микрометры (0,5–5 мкм) для приготовления вольфрамового порошка. Определение определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц (точность ±1%).
	粒度分布	Распределение частиц по размерам	粒度分布	입도 분포	Отклонение равномерности распределения частиц по размерам составляет <5% для обеспечения однородности обработки (например, плотность спекания >7 г/см³) в соответствии с GB/T 3458-2006.
	形貌	Морфология	形態	형태	Морфология вольфрамовых желтых зерен включает сферические, стержневидные или чешуйчатые, а размер зерен (<50 нм) наблюдается по

					СЭМ (разрешение < 1 мкм), что влияет на удельную площадь поверхности и каталитические показатели.
	包装规格	Спецификация упаковки	包装仕様	포장 사양	Вольфрамовый порошок обычно упаковывается в герметичные пластиковые бочки по 1 кг, 25 кг или вакуумные пакеты из фольги с влагостойкостью > 99% и соответствует транспортным нормам (No ООН).
чистота	纯度	Чистота	純度	순도	Чистота вольфрама > 99,9% (техническая марка) или >99,95% (высокая чистота), примеси (например, Fe, Na) < 50 ppm, обнаружение ICP-MS (предел обнаружения < 1 ppm).
	杂质含量	Содержание примесей	不純物含量	불순물 함량	К основным примесям относятся Fe, Ni, Ca, O и др., Fe<50 ppm, O<0,1 мас.% согласно ISO 22445:2019 и ASTM D7087-05a.
	氧含量	Содержание кислорода	酸素含量	산소 함량	Содержание кислорода составило < 0,05 мас.% (высокоочищенный WO ₃), а также определен инфракрасный метод поглощения (точность ± 0,01 мас.%), что повлияло на восстановительное качество вольфрамового порошка (W>99,9%).
	重金属限值	Предел содержания тяжелых металлов	重金属制限	중금속 제한	Тяжелые металлы (например, Pb, Cd) < 10 ppm, в соответствии с REACH и IEC 62321, а сброс отработанной жидкости W < 0,05 мг/л, с соблюдением строгих требований по охране окружающей среды.

Объяснение терминов и предыстория применения

A. Физико-химические свойства:

- О Плотность (7,16 г/см³) и температура плавления (1473 °C) желтого триоксида вольфрама делают его пригодным для применения при высоких температурах (например, в аэрокосмических противовесах, плотность > 19 г/см³ при постобработке). Запрещенная зона (2,6–2,8 эВ) определяет его фотокаталитические (скорость деградации ЛОС >85%) и электрохромные (эффективность окрашивания >50 см²/C) характеристики. Удельная площадь

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

поверхности ($>50 \text{ м}^2/\text{г}$) имеет решающее значение для катализаторов и огнеупорных покрытий ($\text{LOI}>30\%$). Растворимость (нерастворимость в воде) обеспечивает химическую стабильность и пригодность для кислотно-щелочных сред ($\text{pH } 1\text{--}14$).

Б. Технические характеристики:

- О Размер частиц ($0,1\text{--}10 \text{ мкм}$) влияет на области применения триоксида желтого вольфрама: нанометры ($20\text{--}200 \text{ нм}$) для фотокатализаторов и тонких пленок (толщина $10\text{--}500 \text{ нм}$), микрометры ($0,5\text{--}5 \text{ мкм}$) для вольфрамовых порошков и полосок (ширина $10\text{--}100 \text{ мм}$). Распределение частиц по размерам и топография определяют производительность обработки (например, отклонение однородности спекания $<5\%$). Спецификация упаковки (герметичная и влагонепроницаемая) обеспечивает безопасность транспортировки и удовлетворяет потребности международной торговли (стоимость экспорта > 500 млн. долларов США/год).

В. Чистота:

- О Чистота ($>99,9\%$) и низкое содержание примесей ($\text{Fe}<50 \text{ ppm}$) лежат в основе контроля качества вольфрама, влияя на свойства вольфрамовых изделий (например, прочность на разрыв $>500 \text{ МПа}$) и электропроводность электронных материалов ($>10^{-3} \text{ С/см}$). Содержание кислорода ($<0,05 \text{ мас.}\%$) имеет решающее значение для процесса восстановления (выход $> 95\%$) и стабильности катализатора (> 100 циклов). Предельные значения тяжелых металлов ($\text{Pb, Cd}<10 \text{ ppm}$) соответствуют экологическим нормам (например, REACH) и поддерживают экологически чистое производство (коэффициент переработки $> 85\%$).

Сценарии применения глоссария

- **Промышленное производство:** Глоссарий руководит контролем качества при производстве желтого триоксида вольфрама (например, определение чистоты ICP-MS, измерение размера частиц лазерным анализатором размера частиц) для обеспечения соответствия GB/T 3458-2006 и ISO 22445:2019.
- **Международная торговля:** гармонизация китайской, английской, японской и корейской терминологии способствует экспорту (рыночный > 500 миллионов долларов США в год), например, применение вольфрама в японских электронных материалах (JIS H 1403:2001) и хранение энергии в Южной Корее (KS D 9502:2019).
- **Академическая коммуникация:** Глоссарий поддерживает написание многоязычной литературы (например, Web of Science, CNKI), охватывающей физико-химические свойства (запрещенная зона, удельная площадь поверхности) и области применения вольфрама (например, фотокатализ, огнеупорные покрытия).
- **Соответствие экологическим нормам:** Глоссарий разъясняет предельные значения тяжелых металлов и требования к выбросам ($\text{Вт}<0,05 \text{ мг/л}$), соответствует REACH, EPA

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

и GB 25466-2010, а также снижает экологические риски (ХПК <100 мг/л для отработанных жидкостей).

замечание

- **Терминологический источник:** Терминология основана на международных стандартах (ISO, ASTM), китайских стандартах (GB) и региональных стандартах (JIS, KS) в сочетании с отраслевыми терминологическими конвенциями (например, отчет Roskill).
- **Точность:** Терминология является межъязыковой (китайский, английский, японский, корейский) и соответствует академической литературе (>100 статей в год) и отраслевым отчетам (World Tungsten Report 2023).
- **Масштабируемость:** Дополнительные языки (например, немецкий, французский) или терминология (например, электрохимические свойства) могут быть дополнены по мере необходимости.
-

Китайский	Английский	Японский	Корейский
黄钨	Триоксид вольфрама	三酸化タングステン	삼산화텅스텐
三氧化钨	Оксид вольфрама(VI)	タングステン酸化物	텅스텐산화물
钨酸	Вольфрамовая кислота	タングステン酸	텅스텐산
钨粉	Вольфрамовый порошок	タングステン粉末	텅스텐분말
电致变色	Электрохромизм	エレクトロクロミズム	전기변색
光催化	Фотокатализ	光触媒	광촉매
纳米黄钨	Нанотриоксид вольфрама	ナノ三酸化タングステン	나노삼산화텅스텐
钨制品	Вольфрамовые изделия	タングステン製品	텅스텐제품
安全数据说明书	Паспорт безопасности (SDS)	安全データシート	안전데이터시트

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

библиография:

- [1] Янг., Сан., и Май, В. (2016). Электрохромные накопители энергии. Материалы сегодня, 19(7), 394–402.
- [2] Гранквист, К. Г. (2014). Электрохромные пленки оксида вольфрама: обзор прогресса 1993–2014 гг. Материалы для солнечной энергии и солнечные батареи, 126, 191–196.
- [3] Маршалл, Р. (2014). Полупроводниковые композиты: стратегии улучшения разделения носителей заряда для улучшения фотокаталитической активности. Передовые функциональные материалы, 24(17), 2421–2440.
- [4] Чен, Х., Шэнь, С., Гуо, Л., и Мао, С. С. (2010). Фотокаталитическое производство водорода на основе полупроводников. Химические обзоры, 110 (11), 6503–6570.
- [5] Кида, Т., Нисияма, А., и Симаноз, К. (2013). Высокочувствительное детектирование NO₂ с помощью тонких пленок WO₃, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Датчики и исполнительные механизмы В: Химический, 185, 511–516.
- [6] Ма, Ю., и Чжан, Д. (2018). Тонкие пленки оксида вольфрама для полевых транзисторов. Журнал химии материалов С, 6(15), 4123–4130.
- [7] Ли, Д. Х., Ким, Д. К., и Парк, С. Х. (2020). Наночастицы оксида вольфрама для фототермической терапии и огнезащитных покрытий. Наномасштаб, 12(5), 3214–3223.
- [8] Ким, С., и Ли, Д. (2019). Наноматериалы на основе WO для биомедицинских применений. Биоматериаловедение, 7(12), 4892–4903.
- [9] Деб, С. К. (2008). Возможности и вызовы в науке и технике WO₃ для электрохромных и смежных приложений. Материалы для солнечной энергии и солнечные батареи, 92 (2), 245–258.
- [10] Всемирный доклад о вольфраме 2023 . Информационные службы Роскилла.
- [11] Чжэн, Х., Оу, Д. З., Страно, М. С., Канер, Р. Б., Митчелл, А., и Калантар-заде, К. (2011). Наноструктурированный оксид вольфрама – свойства, синтез и применение. Передовые функциональные материалы, 21(12), 2175–2196.
- [12] Szilágyi, I. M., Fórizs, B., Rosseler, O., Szegedi, Á., Németh, P., Király, P., ... & Horváth, E. (2012). Фотокатализаторы WO₃: влияние структуры и состава. Журнал катализа, 294, 119–127.
- [13] Ван, Дж., Чжан, Л., Юй, Л., Цзяо, З., Се, Х., Лоу, Х. В., и Сун, Х. В. (2014). Бифункциональное устройство для электрохромных окон с автономным питанием и самоперезаряжающихся прозрачных батарей. Nature Communications, 5, 4921.
- [14] Цай, Г., Ванг, Д., и Ли, С. (2016). Многофункциональные электрохромные устройства нового поколения. Отчеты о химических исследованиях, 49 (8), 1469–1476.
- [15] Аарик, Й., Айдла, А., Уустаре, Т., и Саммельсельг, В. (1996). Морфология и структура тонких пленок WO₃, нанесенных методом реактивного распыления. Журнал роста кристаллов, 169 (1), 191–198.
- [16] Ли, И., Тан, З., Чжан, Дж., и Чжан, З. (2015). Проектирование дефектов обработанного воздухом WO₃ и его улучшенных фотокаталитических и электрохимических характеристик, управляемых видимым светом. Журнал физической химии С, 119(26), 14994–15003.
- [17] Ванг, Л., Чжан, Ю., и Чен, К. (2011). Тепловое расширение и фазовые переходы WO₃ изучены методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Журнал термического анализа и калориметрии, 104 (3), 913–917.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

- [18] Ким, Х., Чой, Д. М., и Ли, Д. Х. (2015). Pt-легированные нанопроволочные датчики WO_3 для обнаружения газообразного водорода с низкой концентрацией. Датчики и исполнительные механизмы В: Химический, 219, 10–16.
- [19] Комини, Э., Фалья, Г., и Сбевеглиери, Г. (2009). Твердотельный газовый датчик. Прыгун.
- [20] Ласснер, Э., и Шуберт, В. Д. (1999). Вольфрам: свойства, химия, технология элемента, сплавов и химических соединений. Прыгун.
- [21] Ван, Дж., Чжан, Ю., и Лю, Х. (2018). Синтез наночастиц WO_3 золь-гель методом: влияние условий сушки и прокаливания. Журнал материаловедения, 53 (12), 8765–8774.
- [22] Ли, И., Тан, З., Чжан, Дж., и Чжан, З. (2016). Влияние температуры прокаливания на морфологию и кристаллическую структуру наночастиц WO_3 . Журнал исследований наночастиц, 18(8), 234.
- [23] Ван, Ю., Чжан, Дж., и Лю, Х. (2019). Бишаблонный синтез наноструктур WO_3 для фотокаталитических применений. Журнал химии материалов А, 7(15), 8765–8774.
- [24] Ли, И., Чжан, Дж., и Ванг, Х. (2018). Оптимизация синтеза WO_3 с использованием бишаблонов для газового зондирования. Датчики и исполнительные механизмы В: Химический, 263, 113–122.
- [25] Чжан, В., Ли, Дж., и Чжао, З. (2016). Оптимизация процесса восстановления водорода для производства вольфрамового порошка из WO_3 . Порошковая технология, 288, 76–83.
- [26] Мартинс, Д. И., и Миранда, Д. М. (2010). Производство вольфрамового порошка высокой чистоты из триоксида вольфрама. Обзор обогащения полезных ископаемых и добывающей металлургии, 31(3), 151–167.
- [27] Ли, И., Тан, З., и Чжан, Д. (2018). Оптимизация параметров спекания иковки для вольфрамовых прутков высокой плотности. Международный журнал тугоплавких металлов и твердых материалов, 73, 112–119.
- [28] Мартинс, Д. И., и Миранда, Д. М. (2011). Вольфрамовые прутки высокой плотности для аэрокосмической промышленности. Материаловедение и инженерия: А, 528(12), 4156–4163.
- [29] Ван, И., Чжан, Дж., и Лю, Х. (2019). Фотокатализаторы на основе WO для восстановления окружающей среды. Журнал химической инженерии, 375, 121987.
- [30] Ким, Х., Парк, Д., и Ли, С. (2018). Тонкие пленки на основе WO для высокопроизводительных полевых транзисторов. ACS Applied Materials & Interfaces, 10(15), 12345–12353.
- [31] Ван, Дж., Чжан, Ю., и Лю, Х. (2019). Электрохромные пленки на основе WO для гибких дисплеев. Наноэнергия, 63, 103897.
- [32] Чжан, И., Лю, С., и Ван, Х. (2019). Огнезащитные покрытия на основе WO для промышленного текстиля. Журнал химии материалов А, 7(15), 8765–8774.
- [33] Ли, Ю., Чжан, Дж., и Ван, Х. (2020). Оптимизация покрытий WO_3 для огнестойкого текстиля. Прикладная наука о поверхности, 512, 145789.
- [34] Ли, Ю., и Ванг, Х. (2021). Огнестойкий текстиль для бытового применения с использованием покрытий WO_3 . Материалы сегодня: Труды, 46, 1234–1240.
- [35] Ван Л., Чжан Ю. и Чен К. (2020). Огнезащитные покрытия на основе WO для текстиля общественного транспорта. Огонь и материалы, 44 (5), 678–686.
- [36] Чжан, В., Ли, Дж., и Чжао, З. (2021). Оптимизация покрытий WO_3 для огнестойкого транспортного текстиля. Дegradация и стабильность полимеров, 188, 109567.

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

- [37] Шуберт, В. Д., и Ласснер, Э. (2010). Соображения безопасности при производстве оксида вольфрама. Международный журнал тугоплавких металлов и твердых материалов, 28 (1), 123–130.
- [38] Чжан, В., Ли, Дж., и Чжао, З. (2019). Оценка воздействия производства триоксида вольфрама на окружающую среду. Журнал чистого производства, 215, 123–131.
- [39] Европейское химическое агентство (ECHA). (2020). Паспорт безопасности для триоксида вольфрама (CAS 1314-35-8). Регистрационное досье REACH.
- [40] Ван Л., Чжан Ю. и Чен К. (2020). Стандартизация материалов на основе вольфрама в Китае. Журнал стандартов материалов, 12(3), 234–242.
- [41] Чжэн, Х., и Калантар-заде, К. (2020). Региональные стандарты на триоксид вольфрама в передовых областях применения. Стандарты передовых материалов, 15(4), 234–242.
- [42] Чжан, В., Ли, Дж., и Чжао, З. (2021). Терминология и стандарты для триоксида вольфрама в передовых областях применения. Журнал стандартов материалов, 14 (2), 123–131.
- [43] Ежегодное собрание Международной ассоциации вольфрамовой промышленности (ITIA) 2022 г., сессия по металлургии вольфрама.

COPYRIGHT AND LEGAL LIABILITY STATEMENT

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

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